

8 Estrutura de Banda

Até aqui consideramos o caso mais simples para a dinâmica dos elétrons, que é o modelo do gás de elétrons livres. Esse modelo nos permitiu introduzir (ou re-introduzir) conceitos importantes, como a densidade de estados, a discretização do espaço recíproco, já discutidos por ocasião do estudo da dinâmica de rede, e a estatística dos elétrons. Além disso, mostramos que, embora simples, explica os resultados experimentais observados no estudo do calor específico a baixas temperaturas. Na verdade, esse modelo encontra inúmeras aplicações, não exploradas aqui. Ressalta-se os estudos das propriedades térmicas e de condução elétrica, onde, embora de forma incorreta, ele obtém bons resultados (ver capítulos 1-2 do Ascroft&Mermin, ref. 3). Nesses casos, considerava-se a participação de todos os elétrons no transporte de carga. Os primeiros modelos, clássicos, desenvolvidos por P. Drude (1900) considerava a participação de todos os elétrons no transporte de carga. Uma grandeza característica na dinâmica eletrônica é o *livre caminho médio*, d , que mede a distância média percorrida pelo elétron entre duas colisões. No modelo de Drude esse valor era da ordem de $1 - 10 \text{ \AA}$, compatível com a ideia de que o espalhamento - e, portanto, a resistência - devia-se a colisão com os átomos que compunham a rede cristalina. Correções quânticas, no entanto, mostraram que o livre caminho médio é da ordem de centenas de \AA a temperatura ambiente (para o cobre, esse valor, a temperatura ambiente, é da ordem de 400 \AA). Com a estatística de Fermi-Dirac, já examinamos essa situação e observamos que as energias envolvidas (alguns eV) e o princípio de exclusão de Pauli dificilmente permitiriam a participação (excitação) da grande maioria dos elétrons de valência de um metal, limitando a dinâmica aos elétrons próximos do nível de Fermi (ou potencial químico, a temperaturas finitas). Para esses elétrons o comprimento de onda é da ordem de 4 \AA , compatível com a colisão com os átomos da rede mas não mais realista. Além disso, o livre caminho médio dos metais aumentava quando se baixava a temperatura. Ficava em aberto a questão de como os elétrons possuíam um livre caminho médio tão longo. Desprezar o potencial atômico, encontrar uma solução simples de elétrons livres e introduzir o potencial atômico como uma perturbação - e, portanto, um potencial espalhador ou difusivo - não permitia compreender o problema da dinâmica eletrônica. Era necessário buscar uma outra forma de resolver o problema.

O grande salto qualitativo foi realizado por Bloch em seu trabalho de tese (1928), demonstrando que a introdução do potencial dos átomos da rede, quando na aproximação adiabática ou estática, isto é, um potencial periódico, alterava a solução de uma onda plana por uma modulação periódica na função de onda. Esse resultado, de extrema importância, pode ser demonstrado utilizando técnicas de operadores de simetria. O Ascroft&Mermin (ref. 3) e o Marder (ref. 1) são as referências sugeridas para essa demonstração. Faremos aqui um tratamento mais simples, seguindo os passos do Ibach&Luth (ref. 2).

8.1 Simetria de translação e teorema de Bloch

Nosso objetivo agora é resolvermos o hamiltoniano para elétrons não-interagentes na presença de um potencial com a periodicidade da rede de Bravais, \vec{R} :

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

A primeira informação que temos que agregar ao potencial de interação íon-elétrons é a periodicidade. Para isso utilizaremos um resultado obtido na Lista de Exercícios 2, que a expansão em série de Fourier do potencial periódica se escreve apenas com componentes dos vetores da rede recíproca. Vamos revisar. Consideremos um potencial com periodicidade nos vetores da rede de Bravais, \vec{R} ,

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2)$$

Qualquer função bem comportada pode ser expandida em ondas planas,

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3)$$

onde os vetores de onda \vec{k} são os vetores que compõe o espaço recíproco, discretizados. Temos também,

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

mas, da eq. 2, temos,

$$V_{\vec{k}_1} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + V_{\vec{k}_2} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} + \dots + V_{\vec{k}_N} e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{r}} = V_{\vec{k}_1} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}} + V_{\vec{k}_2} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}} + \dots + V_{\vec{k}_N} e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}} \quad (4)$$

então, como a equação tem que ser válida para qualquer valor de \vec{r} , e comparando termo a termo, temos que ter,

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} = 1 \quad (5)$$

para satisfazer a eq. 5, o que só é possível se os vetores \vec{k}_i forem os vetores da rede recíproca, \vec{G} . Portanto,

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (6)$$

A função de onda, de forma geral, pode ser escrita como uma expansão em ondas planas

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (7)$$

Podemos então escrever o hamiltoniano 1 na forma,

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}, \vec{G}} c_{\vec{k}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = \varepsilon \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (8)$$

e, re-organizando os índices mudos, temos,

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \right] = 0 \quad (9)$$

onde, novamente, a equação 9 é válida para qualquer valor de \vec{r} o que implica que a expressão entre colchetes deve se anular:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (10)$$

A equação 10 nada mais é que o hamiltoniano para os elétrons não-interagentes na presença de um potencial periódico na rede de Bravais expresso no espaço recíproco.

Observando a eq. 10 notamos que o potencial periódico acopla o coeficiente $c_{\vec{k}}$ apenas com outros coeficientes cujos valores de \vec{k} diferem por um vetor da rede recíproca, \vec{G} . Isto é, $c_{\vec{k}}$ acopla-se com $c_{\vec{k}-\vec{G}_1}$, $c_{\vec{k}-\vec{G}_2}$, Esse resultado é fundamental e de grande importância: **temos N sistemas de equações acopladas - uma para cada valor de \vec{k} , cujas soluções podem ser escritas como uma superposição de ondas planas cujos vetores de onda \vec{k} diferem por um vetor da rede recíproca, \vec{G} .**

Os autovetores e autovalores do hamiltoniano podem ser indexados pelo vetor de onda do espaço recíproco, \vec{k} ,

$$\mathcal{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (11)$$

onde a função de onda pode ser escrita na forma,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (12)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ \text{onde, } u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (13)$$

É fácil observar que a função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede de Bravais:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (14)$$

As eqs. 13 e 14 são conhecidas como *teorema de Bloch* e as funções de onda são os *estados de Bloch* do elétron. Esse resultado é conhecido como *teorema de Bloch*. A figura representa a função de onda, com a onda plana sendo modulada pela parte periódica.

Periodic function $u(r)$

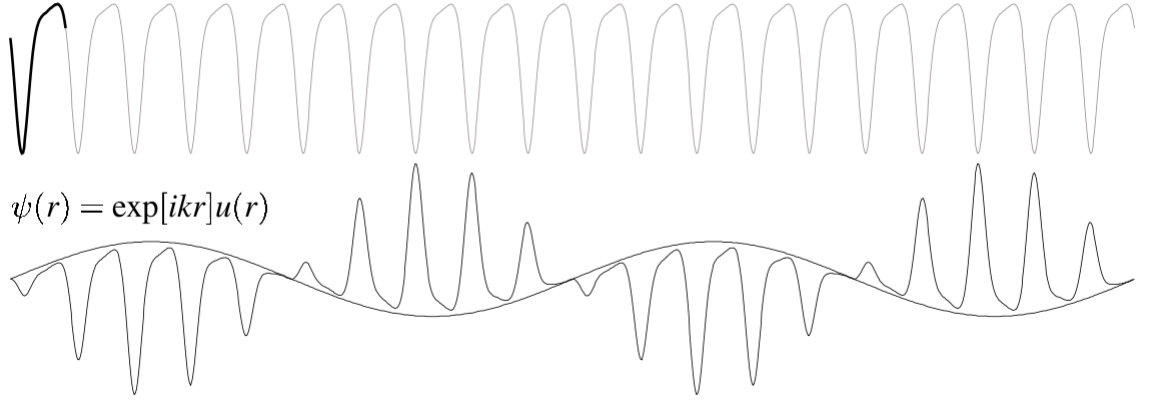


Figure 1: Função de onda $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ com destaque para a parte periódica $u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Podemos escrever o hamiltoniano como uma equação para $u_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\nabla^2 - 2i\vec{k} \cdot \vec{\nabla} + k^2 \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right\} &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varepsilon(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (15)$$

que podemos escrever na forma,

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\nabla^2 - 2i\vec{k} \cdot \vec{\nabla} + k^2 \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (16)$$

que é um hamiltoniano efetivo para a parte periódica da função de Bloch. Devido a periodicidade, é suficiente resolver a equação na célula unitária, com a condição de que, toda vez que a função \vec{r} localize-se na superfície da célula unitária, a função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ deve satisfazer as condições de contorno,

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \\ \hat{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= -\hat{n}(\vec{r} + \vec{R}) \cdot \vec{\nabla} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \end{aligned} \quad (17)$$

onde $\hat{n}(\vec{r})$ é o vetor unitário normal à superfície da célula unitária. Com a relação entre a função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ e a função $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, podemos igualmente resolver a equação de Schrödinger (eq. 1) na célula unitária com as condições de contorno nas bordas da célula unitária,

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \\ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\hat{n}(\vec{r})\cdot\vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= -\hat{n}(\vec{r} + \vec{R})\cdot\vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \end{aligned} \quad (18)$$

Problema: Demonstre as eqs. 18 a partir das condições dadas pelas eqs. 17.

Esses resultados ilustram a força do teorema de Bloch. Um problema com 10^{23} átomos e com 10^{23} células unitárias (assumindo um átomo por célula unitária), reduz-se a um problema que pode ser resolvido em uma única célula unitária. Observe que isso não quer dizer que estamos reduzindo o problema a um único potencial, o potencial efetivo que aparece nas eqs. 16 e 1 tem a contribuição de toda a rede, *a priori*.

A periodicidade da rede tem outras consequências que devemos analisar agora. Em primeiro lugar, não há nenhuma razão que a eq. 16 tenha apenas um auto-valor. Pelo contrário, para cada valor de \vec{k} temos muitos autovalores, os quais vamos indexar pelo *índice de banda* n . O significado dessa nomenclatura ficará claro a seguir. Antes, re-escreveremos as soluções na forma

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &\rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ \varepsilon(\vec{k}) &\rightarrow \varepsilon_n(\vec{k}) \end{aligned} \quad (19)$$

Se compararmos com as soluções para o gás de elétrons livres, temos a impressão que temos agora muito mais autovalores e autofunções do que antes. Além do índice \vec{k} que também tínhamos para os elétrons livres, agora temos o índice n , dando a sensação de termos aumentado consideravelmente o número de soluções. Isso certamente não é o caso e tudo é uma questão de como indexamos as soluções. Para melhor entendermos isso, vamos examinar as simetrias existentes nas soluções de Bloch. Vamos escrever a função de Bloch eq. 13 re-escrevendo o vetor da rede recíproca $\vec{G}'' = \vec{G}' - \vec{G}$. Temos então,

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}'} c_{\vec{k}+\vec{G}-\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} \\ &= \left(\sum_{\vec{G}''} c_{\vec{k}-\vec{G}''} e^{-i\vec{G}''\cdot\vec{r}} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \implies \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (20)$$

Ou seja, as funções de onda de Bloch que diferem por um vetor da rede recíproca são idênticas.

Utilizando esse resultado e a eq. de Schrödinger 11, temos,

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (21)$$

e, deslocando o autovalor em \vec{G} ,

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{G})\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \quad (22)$$

e, utilizando a eq. 20,

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (23)$$

e, comparando eqs. 21 e 23, temos,

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{G}) \quad (24)$$

ou seja, os auto-valores (energias) são funções periódicas do vetor de onda \vec{k} , com periodicidade da rede do espaço recíproco. Podemos, portanto, representar todos os auto-valores com o índice \vec{k} restrito a primeira zona de Brillouin. Esses resultados 24 e 20 nos permitem compreender o significado do índice n que não explicitamos nessas equações. Para isso, vamos re-escrever a solução do gás de elétrons livres levando em conta esses resultados. Para isso, usamos os dois índices para a função de onda,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{in\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (25)$$

Temos duas formas de apresentar esse resultado. Vamos visualizar com o auxílio de uma dispersão simples de uma cadeia unidimensional (fig. 2). Como fizemos anteriormente, em uma representação *de zona estendida* em todo o espaço recíproco (ver fig. 2-superior). Ou, podemos re-escrever o resultado visualizando que temos uma parábola de dispersão de energia deslocada por vetores da rede recíproca, como está explicitado na fig. 2-meio. Esse é um esquema de representação de *zona repetida*. Claramente, nesse caso, temos uma redundância na representação dos resultados. Note que se visualizarmos apenas a primeira zona de Brillouin, as dispersões que originam-se na parábola o vetor da rede recíproca em relação a origem pode ser obtida seguindo o resultado 24 e 20 o que traduz-se simplesmente por transladar a dispersão da primeira parábola, para valores de \vec{k} acima de $\vec{G}/2$ por um vetor da rede recíproca, “*dobrando-a*” para a primeira zona de Brillouin, o que evidencia a redundância dos resultados. Com isso, podemos restringir a representação a primeira zona de Brillouin (fig. 2-inferior), representação denominada *zona reduzida* e o processo de “*dobrar*” a banda levando-a a representação estendida para a representação reduzida denomina-se *redução a primeira zona de Brillouin*. A primeira zona de Brillouin, como se esperava e já havíamos demonstrado, carrega toda a informação necessária para a estrutura de banda do gás de elétrons livres (ou qualquer outra estrutura de banda) em uma representação de potencial periódico. O índice de bantransformada n tem agora um significado claro, representando as dispersões de energia das

diversas dispersões parabólicas, transladadas para a primeira zona de Brillouin e, nestas, indexadas pelo índice n .

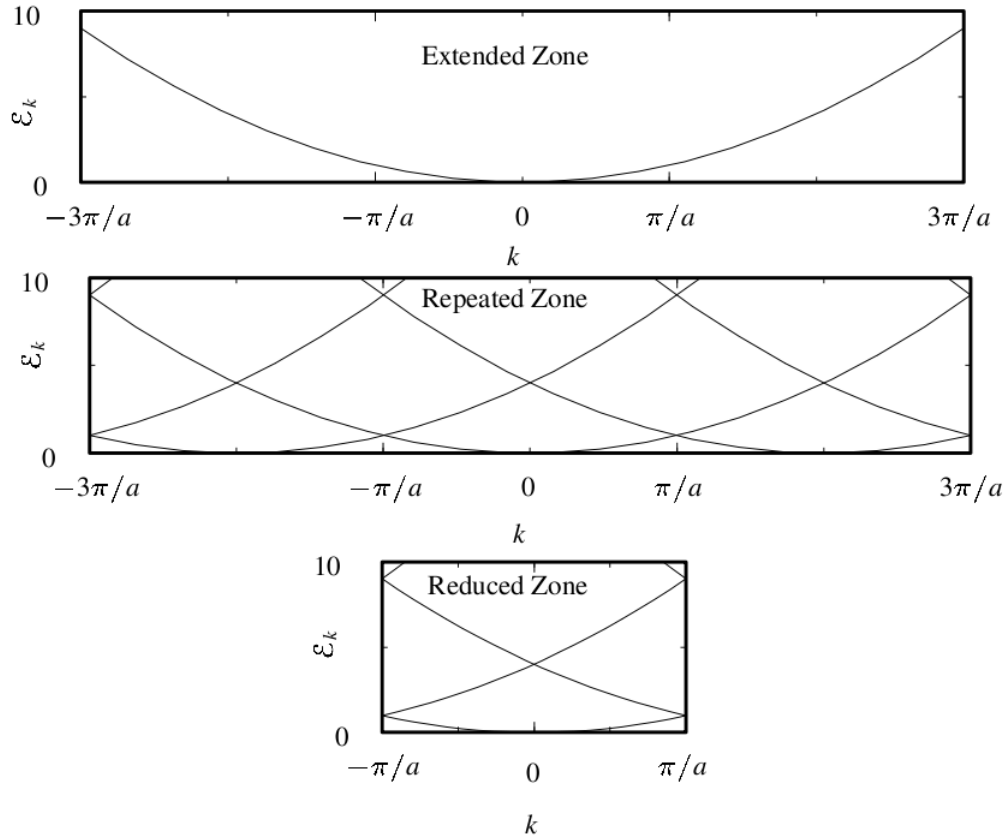


Figure 2: Representação da estrutura de banda de um gás de elétrons livres levando-se em consideração a periodicidade da rede. **Superior:** *esquema de zona estendida*, onde toda a dispersão de energia é representada no espaço recíproco inteiro. **Meio:** *esquema de zona repetida* onde a dispersão de energia é representada em todo o espaço recíproco e inclui todas as dispersões $\varepsilon(\vec{k} + \vec{G})$ são representadas. **Inferior:** *esquema de zona reduzida* onde as dispersões são representadas na primeira zona de Brillouin, com as dispersões dobradas indexadas pelo índice de banda n . (extraído do Marder, ref. 1).

A figura 3 mostra a dispersão de bandas do gás de elétrons livres em uma rede fcc no esquema de zona reduzida, isto é, na primeira zona de Brillouin. Esse exemplo é interessante para nos familiarizarmos como a dispersão de energia se forma e se visualiza.

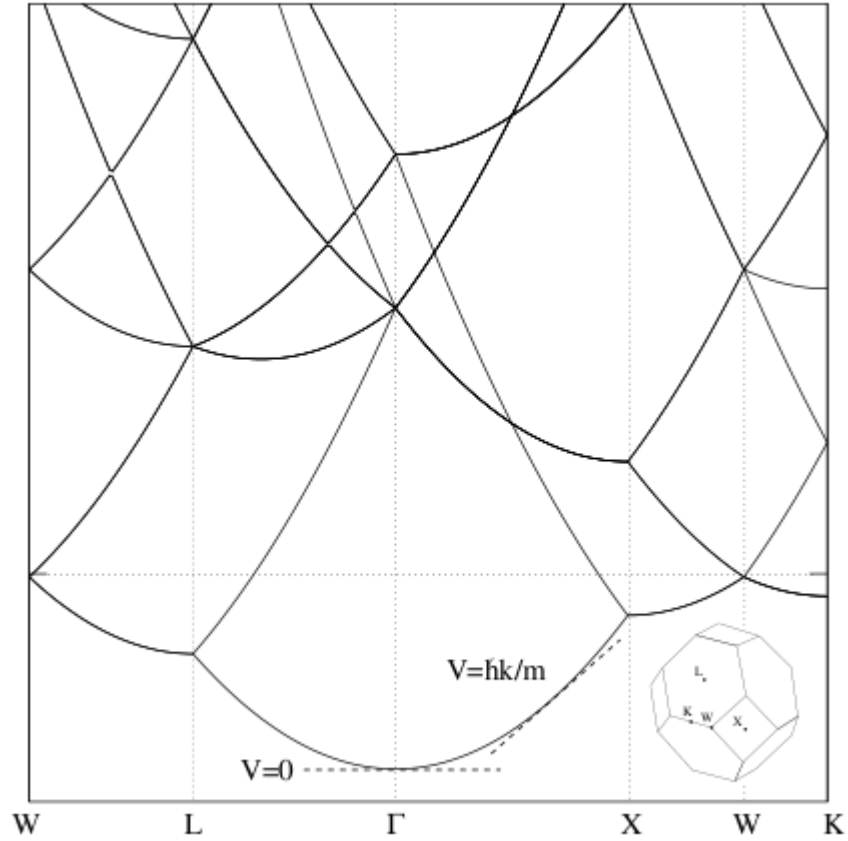


Figure 3: Estrutura de banda de um gás de elétrons livres em uma rede fcc no esquema de zona reduzida.

Outras simetrias na função de Bloch Discutimos até agora o efeito da simetria de translação, consequência da periodicidade da rede de Bravais, que resultou no teorema de Bloch. Esse resultado é certamente o mais importante dos efeitos de simetria, reduzindo o problema de calcular os estados eletrônicos em todo o cristal a um problema que exige calculá-los apenas em uma célula unitária. Isso equivale, na prática, após utilizarmos potenciais efetivos para os átomos, a reduzir um problema que envolve em torno de 10^{23} átomos a um problema de alguns poucos átomos substituídos por potenciais efetivos de interação. As principais consequências das simetrias do grupo pontual podem ser assim resumidas:

1. Elas (também) reduzem a dimensão do problema, permitindo construir as soluções de acordo com as simetrias existentes. A redução do tamanho

do problema, no entanto, não se compara àquela obtida pelo teorema de Bloch mas não deve ser desprezada.

2. Permitem identificar locais do espaço recíproco onde as bandas de energia apresentam degenerescências.
3. Elas permitem identificar as *regras de transição* que prevêem quando um agente externo pode levar a uma excitação do sólido (ou, em uma descrição de elétrons não-interagentes, a transição de um elétron de um estado para outro induzida pelo agente externo). As regras de seleção podem ser inteiramente obtidas pela simetria do sólido e da perturbação (polarização da luz, no caso de transições ópticas, por exemplo). Por outro lado, para conhecermos quantitativamente a probabilidade de transição, é necessário proceder ao cálculo da seção de choque, o que, em geral, exige um trabalho detalhado. Essa é, provavelmente, a principal informação que as simetrias do grupo pontual fornecem.

Não vamos aprofundar essa discussão, que foge do escopo do presente curso. Uma discussão pode ser encontrada no capítulo 7 do Marder (ref. 1) ou no cap. 2 do Madelung (ref. 6). Um tratamento mais detalhado pode ser encontrado em várias referências dedicadas ao problema (ver, por exemplo, ref. 4). Vamos apenas resumir os resultados que as simetrias produzem nos auto-valores para o sólido cristalino:

- $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{G})$, consequência da simetria de translação
- $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(-\vec{k})$, simetria de Kramers, existente mesmo quando o cristal não apresenta simetria por inversão (degenerescência devido a simetria por inversão temporal)
- $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\mathbf{a}\vec{k})$, onde \mathbf{a} é uma operação de simetria do grupo pontual do cristal

8.2 Aproximação do elétron quase-livre

Consideramos na seção anterior os efeitos da periodicidade do potencial cristalino sem, no entanto, introduzir o potencial propriamente dito. Os resultados obtidos já permitem ter uma idéia de como a estrutura de banda se forma e, em particular, introduzir instrumentos essenciais para calcular a estrutura de banda em situações mais realistas, de onde se destaca o teorema de Bloch. Para prosseguir, podemos seguir dois caminhos. O primeiro, e mais natural na ordem que estamos adotando, seria de incluir um potencial levemente perturbador na descrição do gás de elétrons livres e entendermos quais os efeitos que isso tem na estrutura de bandas. A outra aproximação parte do outro “*extremo*”, recuperando os procedimentos desenvolvidos no modelo de ligações covalentes, e buscar uma solução como combinação linear de orbitais atômicos/moleculares (LCAO). Evidentemente, ambas aproximações tem seu interesse e, como é de se

esperar, tem uma descrição mais apropriada para metais e isolantes, respectivamente. Vamos examinar ambos os casos, deixando uma descrição mais detalhada dos modelos de cálculo da estrutura de bandas dos sólidos cristalinos para um curso mais avançado.

Nessa seção vamos examinar a primeira aproximação, que constitui em perturbar levemente o gás de elétrons livres introduzindo um potencial atômico que pode ser tratado em perturbação. Sabemos da teoria de perturbação, que, em certas circunstâncias, quando ocorre degenerescência em energia, mesmo uma pequena perturbação altera **qualitativamente** o problema. Essa situação tem grandes chances de ocorrer nos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. A figura 4 ilustra o caso mais simples de uma cadeia atômica unidimensional, onde foi utilizada o esquema de zona estendida, para melhor visualização do problema e destacamos o extremo da zona de Brillouin $k = \frac{\pi}{a}$, onde há uma degenerescência em energia. A origem dessa degenerescência é clara e está associada a onda plana que se origina na origem do espaço recíproco e àquela que se origina a um vetor da rede recíproca da origem.

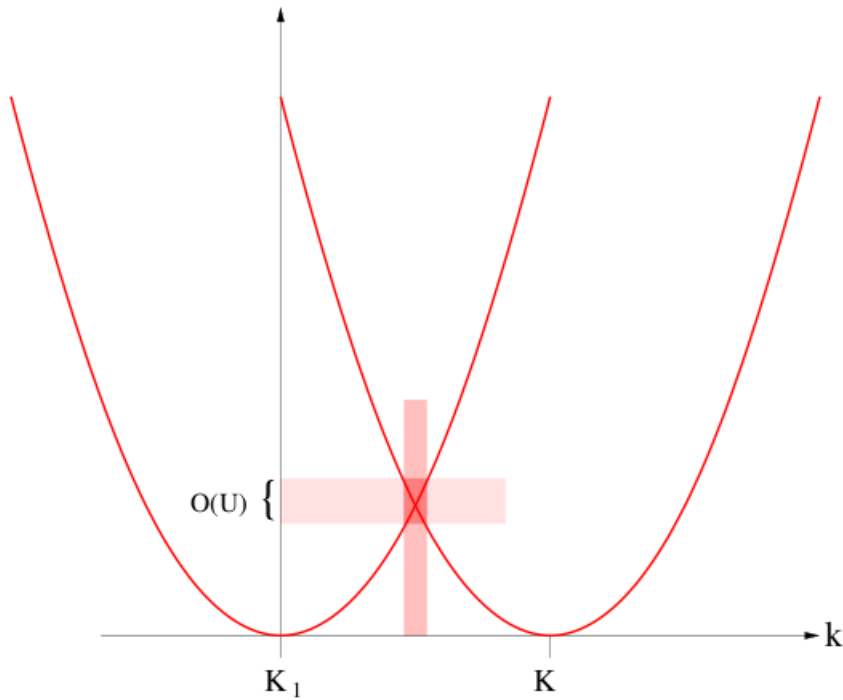


Figure 4: Relação de dispersão de elétrons livres em uma dimensão com destaque para a degenerescência em $k = \frac{\pi}{a}$.

A primeira observação que fazemos é que a degenerescência ocorre para

valores de k tais que $k = G/2$, ou, generalizando para três dimensões,

$$\begin{aligned}\vec{k} \cdot \vec{k} &= |\vec{k} - \vec{G}|^2 \\ \implies \vec{k} \cdot \vec{G} &= \frac{G^2}{2}\end{aligned}\quad (26)$$

que é idêntica a condição de espalhamento de Laue. Podemos fazer uma interpretação física para essa situação, com um elétron deslocando-se com uma onda igual $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ e sendo espalhando na interface da zona de Brillouin. Podemos imaginar que a solução nessa região para a função de onda do elétron será obtida construindo a onda resultante da interferência entre a onda incidente e a onda espalhada. Para o exemplo da figura 4 as funções de onda que apresentam degenerescência são $e^{ikx/2}$ e $e^{i(k-G)x/2}$, e a degenerescência ocorre para $k = G/2$. Podemos re-escrever as soluções na forma,

$$\begin{aligned}\psi_+ &\sim \left(e^{iGx/2} + e^{-iGx/2} \right) \sim \cos \pi \frac{x}{a} \\ \psi_- &\sim \left(e^{iGx/2} - e^{-iGx/2} \right) \sim \sin \pi \frac{x}{a}\end{aligned}\quad (27)$$

que são ondas estacionárias, correspondendo à superposição construtiva e destrutiva da onda incidente e da onda refletida na condição de interface da zona de Brillouin. Essas construções serão úteis para entendermos as soluções do problema.

Para resolver quantitativamente, vamos re-escrever o hamiltoniano no espaço recíproco, eq. 10, na forma,

$$\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{G})^2}{2m} \right) c_{\vec{k}-\vec{G}} = \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}-\vec{G}'} = \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0 \quad (28)$$

Uma solução formal para o problema de perturbação (estacionária) pode ser encontrado em qualquer livro de Mecânica Quântica. Para a aplicação no problema do elétron quase-livre, uma solução formal detalhada encontra-se no Ascroft&Mermin (ref. 3) e no Marder (ref. 1), por exemplo. Aqui, vamos nos preocupar apenas para o caso de maior interesse, quando há degenerescência. Para resolver o hamiltoniano 28, vamos escrever a solução na forma,

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{\sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'}}{\varepsilon - (\hbar^2/2m)|\vec{k} - \vec{G}|^2} \quad (29)$$

Para pequenas perturbações, podemos escrever a solução substituindo os autovalores reais pela solução do elétron livre (ordem zero em perturbação). O caso mais interessante, onde os coeficientes serão mais importantes, ocorrerão quando temos a degenerescência, $k^2 \approx |\vec{k} - \vec{G}|^2$, como era de se esperar. Nesses

casos, podemos inicialmente desprezar os demais coeficientes e limitar o hamiltoniano 28 apenas aos estados (quasi-) degenerados, $c_{\vec{k}}$ e $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ (para a região $\vec{k} \approx \vec{G}/2$) e resolver o problema em perturbação degenerada. Assim, temos o sistema de equações,

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) c_{\vec{k}} - V_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} &= 0 \\ \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{G}|^2 \right) c_{\vec{k}-\vec{G}} - V_{-\vec{G}} c_{\vec{k}} &= 0 \end{aligned} \quad (30)$$

onde fizemos $V_0 = 0$ (escolha da origem de energia). A solução é obtida quando o determinante se anula,

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon \right) & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{G}|^2 - \varepsilon \right) \end{vmatrix} = 0 \quad (31)$$

e, escrevendo,

$$\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{G}|^2 \quad (32)$$

a solução da eq. 31 é,

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) + \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) \right)^2 + |V_{\vec{G}}|^2 \right]^{1/2} \quad (33)$$

Na interface da zona de Brillouin, quando $\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) = \varepsilon^{(0)}(\vec{k})$, temos,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 2 |V_{\vec{G}}|^2 \quad (34)$$

Esse é, qualitativamente, o resultado mais importante dessa aproximação. A perturbação cria um *gap* na região de degenerescência. A forma da superfície de energia das bandas é descrita pela eq. 33. A figura 5 mostra as soluções da função de onda para $\vec{k} = \vec{G}/2$, e a dispersão formada pela presença do potencial perturbador em uma rede unidimensional. A figura 6 mostra a formação do gap em uma rede unidimensional e a estrutura de banda da mesma rede nos esquemas de zona estendida, repetida e reduzida. A figura 7 mostra uma visualização do espaço recíproco em duas dimensões com a estrutura de banda de uma rede retangular centrada na aproximação do gás de elétrons livres bidimensional no esquema de zona estendida e reduzida e a aproximação do elétron quase-livre no esquema de zona reduzida. Essas representações nos permitem ter uma ideia da complexidade que começa a surgir na estrutura de banda. A figura 8 mostra a estrutura de banda de uma rede hexagonal bidimensional no esquema de zona reduzida na representação usual com os pontos e direções de simetria da estrutura. Finalmente, a figura 9 mostra a comparação, para o *Al*

com rede fcc, entre a aproximação do gás de elétrons livres e o cálculo utilizando a teoria do funcional de densidade (que, para esse material, produz um resultado muito similar a aproximação do gás de elétrons livres). Note a existência de degenerescências, as quais, em geral, manifestam a simetria da rede.

A formação do gap, característica fundamental da estrutura de banda dos sólidos cristalinos, é nosso principal resultado. Um cálculo realístico da estrutura de banda, sua densidade de estados e o preenchimento dos estados pelos elétrons de valência, determinará as propriedades do sólido, se ele é um metal, um semimetal, um isolante, um semiconductor, por exemplo. A figura 10 exemplifica esquematicamente, em termos de energia, apenas, as diversas situações que podem ocorrer o preenchimento das bandas. Apenas um cálculo realista e detalhado pode prever qual o tipo de sólido que se forma.

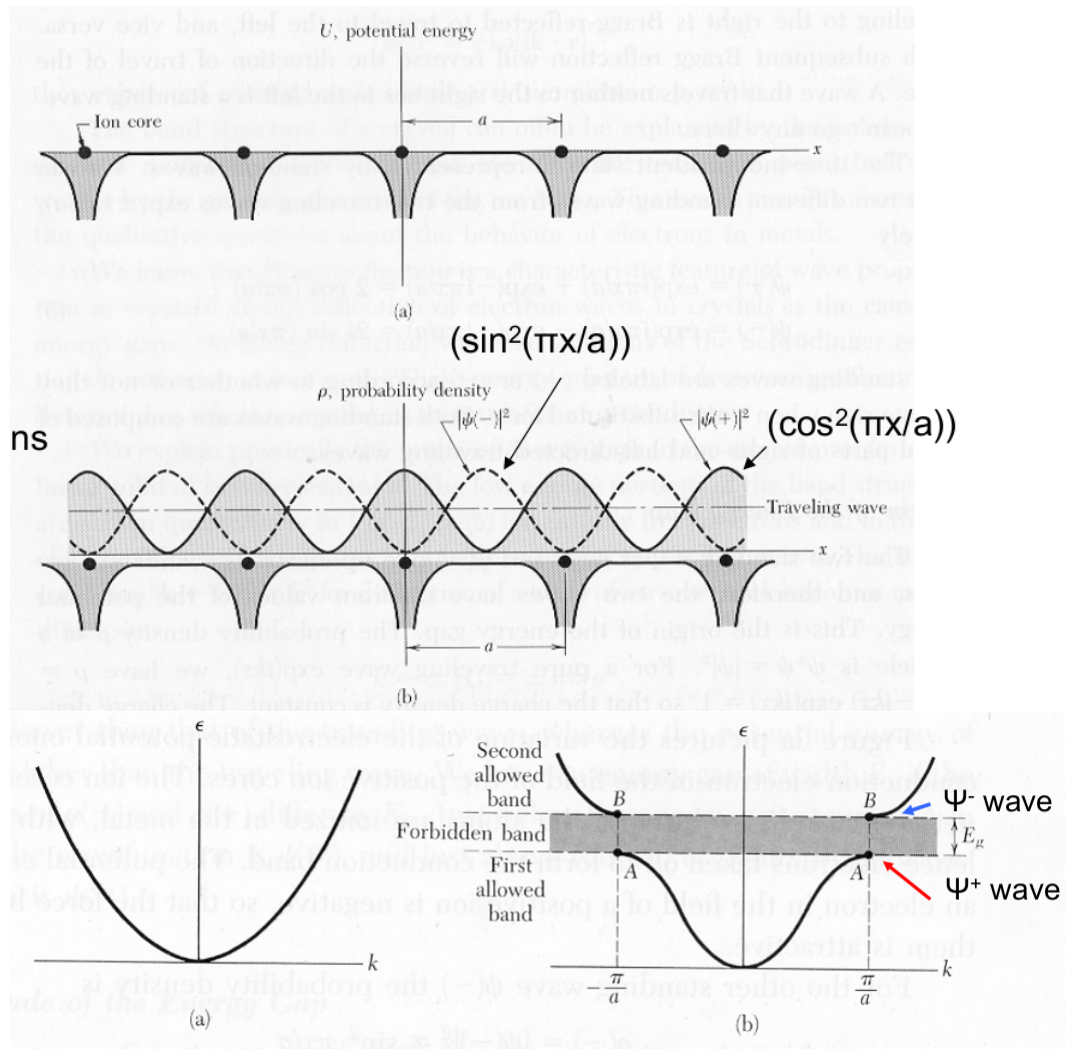


Figure 5: (superior) Funções de onda estacionárias formadas na interface da zona de Brillouin e (inferior) estrutura de banda com o gap formado pelo potencial perturbador, obtidos no modelo do elétron quase-livre.

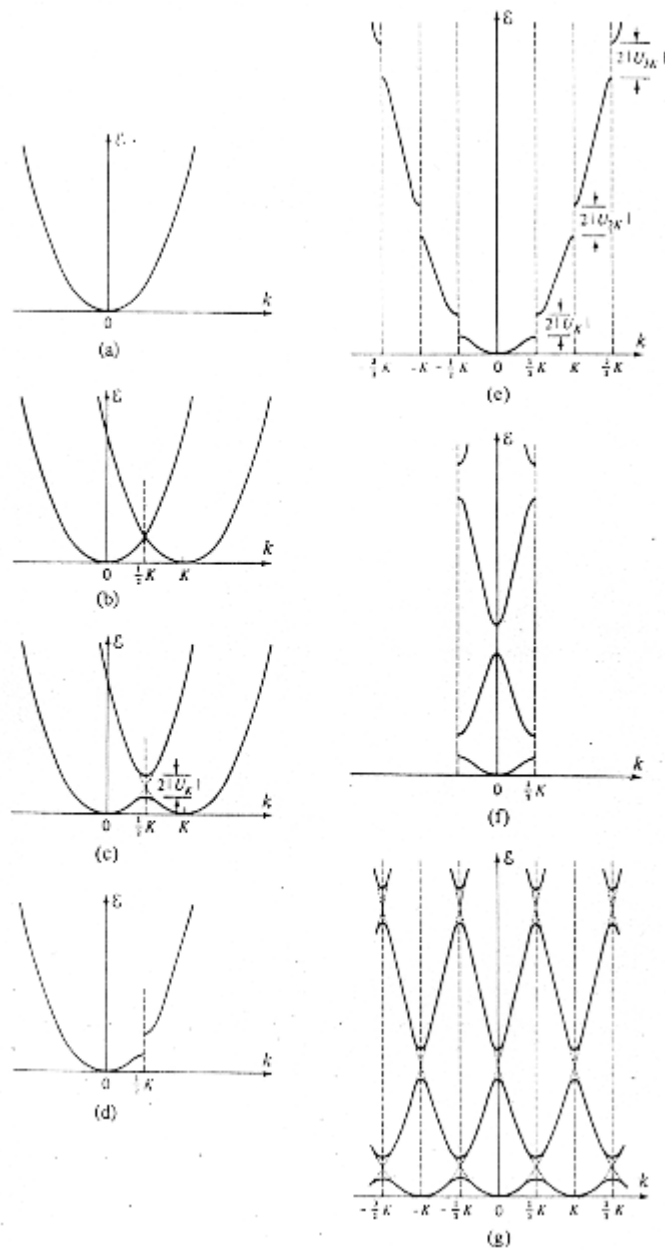


Figure 6: (esquerda) Formação do gap na estrutura de banda unidimensional na aproximação do elétron quase livre e (direita, de cima para baixo) estrutura de banda unidimensional na aproximação do elétron quase-livre. (Extraído do Aschroft&Mermin, ref. 3)

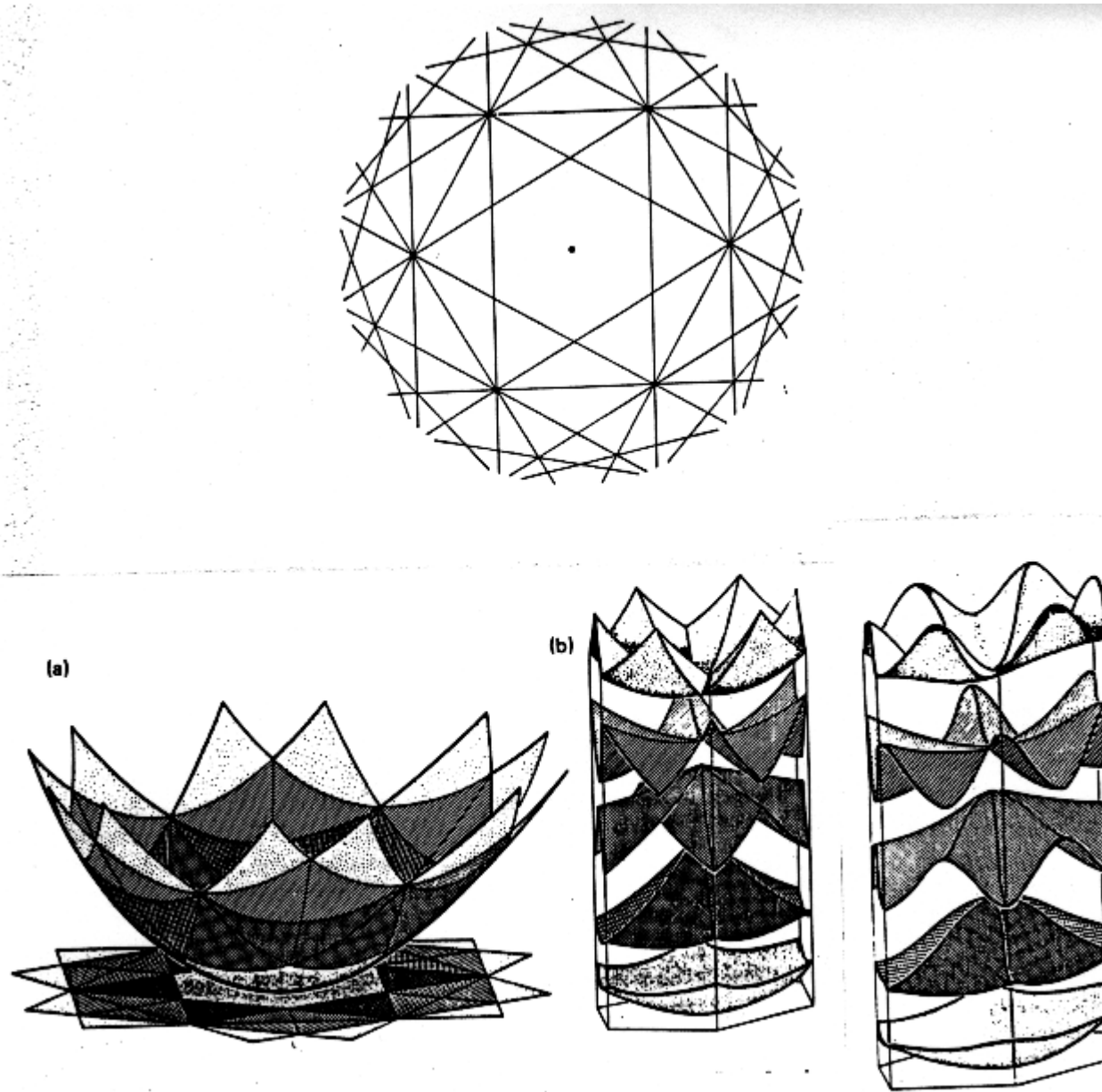


Figure 7: Visualização bidimensional da estrutura de banda de uma rede bidimensional retangular centrada mostrando a aproximação do gás de elétrons livres no esquema de zona estendida (esquerda) e no esquema de zona reduzida (centro) e na aproximação do elétron quase-livre (direita). (Extraído do Madelung, ref. 6)

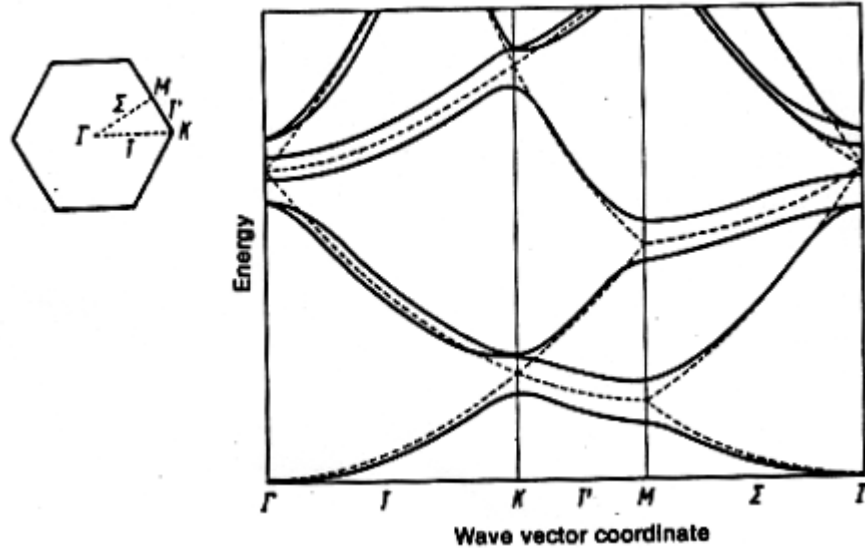


Figure 8: Estrutura de banda para uma rede hexagonal na aproximação do gás de elétrons livres (linha tracejada) e na aproximação do elétron quase-livre (linha cheia). (Extraído do Madelung, ref. 6)

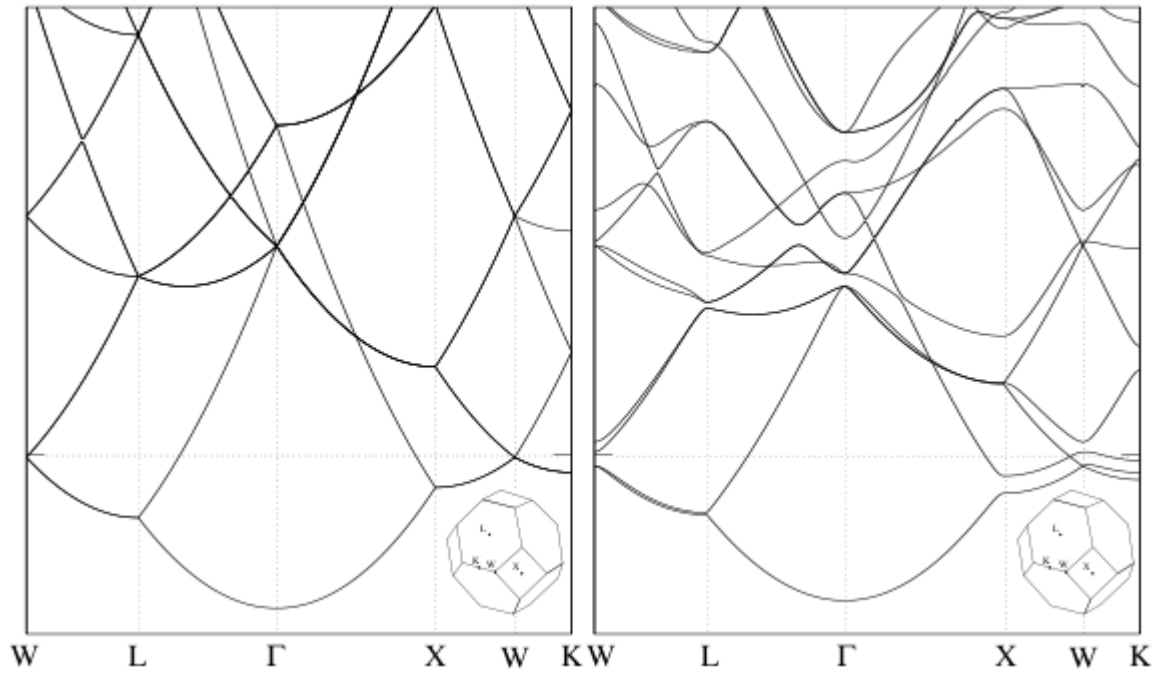


Figure 9: Estrutura de banda do *Al*, com estrutura cristalina fcc para o modelo do gás de elétrons livres (esquerda) e calculada usando teoria do funcional de densidade (direita). (extraído do Madelung, ref. 6).

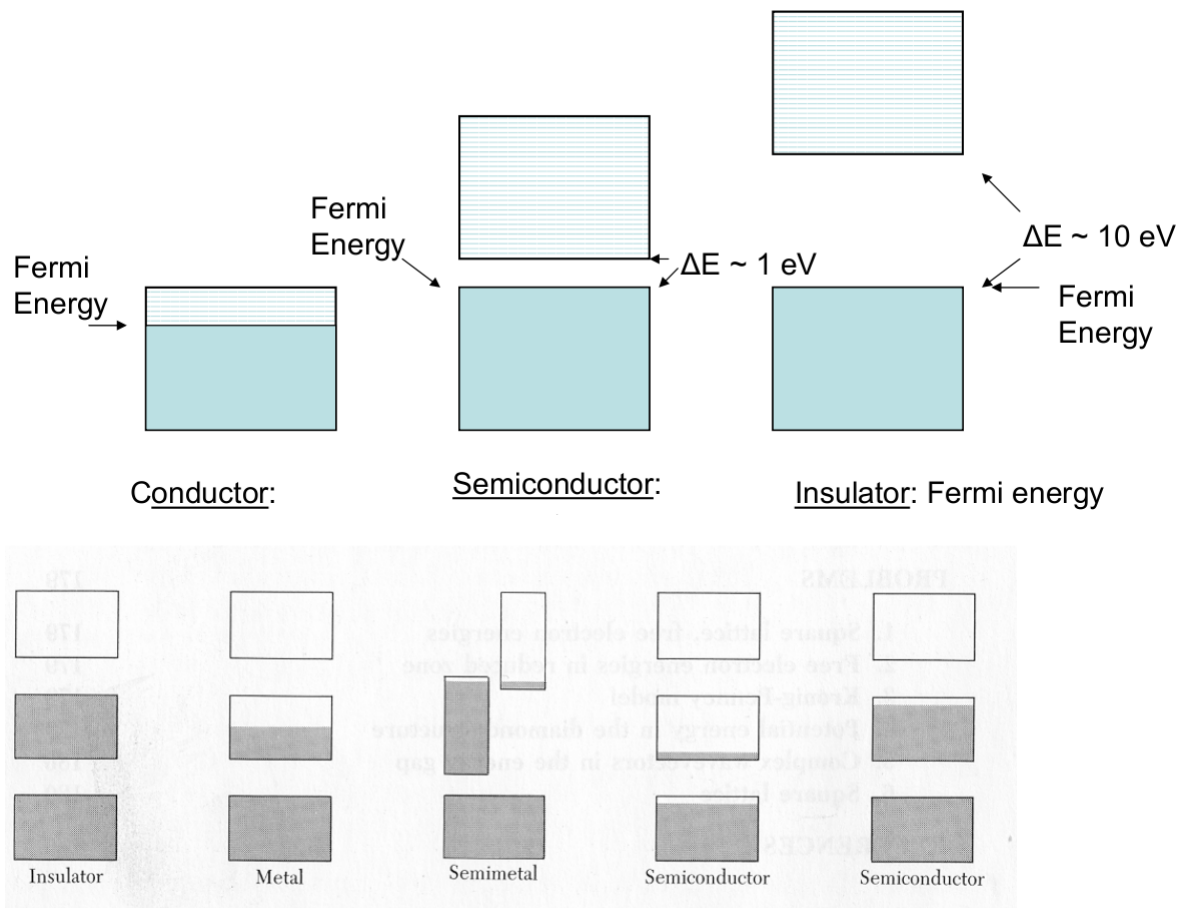


Figure 10: Esquema de ocupação de estados pelos elétrons em diversos tipos de sólidos. *Superior:* esquema dos casos mais simples, metais, semicondutores e isolantes. *Inferior:* situações mais complexas, envolvendo semimetais e outros semicondutores. (Extraído do curso de Christopher Wiebe, NHMFL - University of Florida).

8.3 Superfície de Fermi

Vamos examinar agora os efeitos da estrutura de banda, em particular, para os elétrons na superfície de Fermi. Consideremos um elétron sendo descrito pela banda fundamental, a qual está (praticamente) vazia. Imaginemos que um campo elétrico pequeno esteja sendo aplicado ao elétron. Aplicamos um campo pequeno devido a alta condutividade dos metais. O elétron ganha energia do campo elétrico com o tempo, deslocando-se no espaço recíproco (em pequenos incrementos, quase contínuos). Isso é possível porque sempre tem um estado

vazio com energia muito próxima (quase-infinitesimal). Suponha agora que ele aproxime-se do extremo de zona. Se estivéssemos na descrição do elétron livre, ele continuaria ganhando energia. No entanto, com o surgimento do gap, só é possível adquirir energia se houver um ganho de energia igual ao gap, quando então ele passaria para a outra banda. Se a perturbação é pequena, ele continuaria na banda fundamental, passando para a segunda zona de Brillouin (ou sendo refletido para o outro extremo da zona, conforme o esquema de zona que estamos considerando, como ocorre na difração de Bragg), alterando fundamentalmente o transporte de carga no sólido. Na prática, não conseguimos acelerar os elétrons ao ponto de eles percorrerem a banda toda. Mas essa situação pode ocorrer se aplicarmos um campo magnético no sistema e observarmos a trajetória do elétron (ver Harrison, cap. 16-C, ref. 7). Na presença de um campo magnético, a trajetória dos elétrons é alterada, tornando-se circular ou helicoidal, com uma frequência característica $\omega_c = eH/mc$, chamada de **frequência ciclotrônica**. Em metais puros, a baixas temperaturas e altos campos magnéticos, o elétron consegue realizar várias órbitas antes de espalhar em um defeito. O vetor de onda do elétron gira na mesma razão (ver fig. 11) e cruza vários planos de Bragg. O potencial periódico faz com que o elétron difrate toda vez que um plano de Bragg é cruzado, alterando a órbita e deixando uma clara assinatura da forma da superfície de Fermi. Consideremos o caso simples mostrado na fig. 12(a), com um elétron girando no sentido anti-horário. Quando \vec{k} alcança o plano de Bragg em *A*, o vetor de onda muda para o vetor de onda negativo do vetor de onda da rede para o qual o plano de Bragg é um bi-setor. Com isso, o vetor de onda do elétron muda repentinamente para o valor em *B* e continua a girar. Atinge então o ponto em *C*, difrata novamente para *D* e retorna ao vetor de onda inicial. A figura 12 (b) mostra o esquema do movimento do elétron e a forma da trajetória que nada mais é do que a forma do corte da superfície de Fermi. O tempo para completar o ciclo é o arco total no qual o elétron moveu-se (2θ) dividido por 2π vezes o tempo necessário para o elétron percorrer uma órbita circular para aquele campo. Consequentemente, a frequência ciclotrônica será maior do que a de um elétron livre (na ausência do cristal).

As regiões onde essa descontinuidade ocorre são conhecidas e são determinadas pela condição

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (35)$$

Essa condição nos é bem familiar pelo estudo do espalhamento no cristal. Os pontos que satisfazem essa condição determinam um plano que intersecta a distância entre a origem e \vec{G} exatamente no meio. Esses planos determinam a célula de Wigner-Seitz do espaço recíproco, ou a primeira zona de Brillouin. Se continuarmos a nos deslocarmos no espaço recíproco, encontraremos diversos outros planos. Por exemplo, partindo em uma determinada direção, em linha reta, a partir da origem, cruzaremos vários planos. Ao cruzarmos o n -ésimo plano, estaremos a exatamente n pontos da rede recíproca mais próximos do que da origem. Definimos a *n-ésima zona de Brillouin* pelo conjunto de pontos do espaço recíproco que está mais próximo de $n-1$ pontos da rede recíproca do

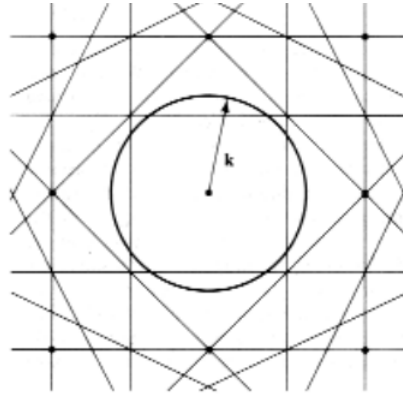


Figure 11: Planos de Bragg para uma rede quadrada e vetor de onda em movimento circular. (Extraído de Harrison, ref. 7).

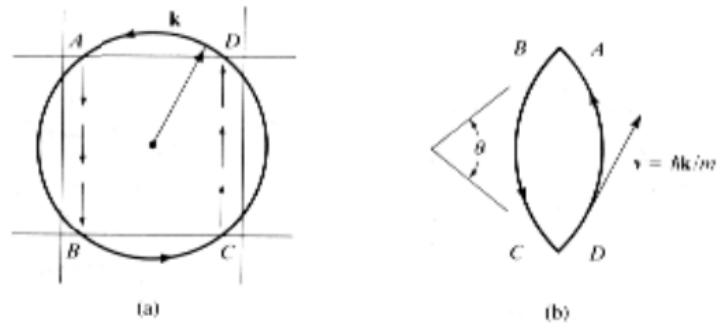


Figure 12: (a) Movimento rotacional do elétron e seu vetor de onda na presença de um campo magnético constante aplicado perpendicularmente a figura. Quando o vetor de onda atinge A ele difrata para B e continua até C . Sofre nova difração até D completando a órbita. O movimento do elétron no cristal real está representado na parte (b). O movimento relativo depende da intensidade do campo magnético. (Extraído de Harrison, ref. 7).

que da origem. As interfaces dessas zonas de Brillouin são as regiões onde os elétrons vão ser espalhados pelo potencial periódico, mesmo quando esse for uma pequena perturbação. A figura 13 mostra essa situação para uma rede bidimensional retangular centrada.

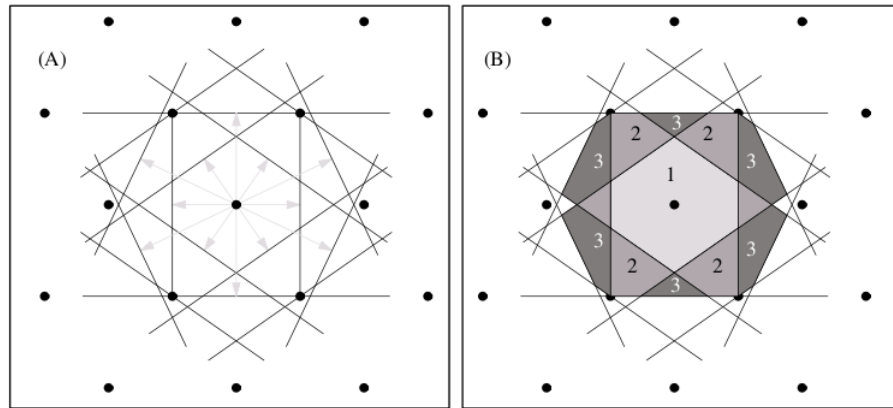


Figure 13: Construção das zonas de Brillouin para uma rede retangular centrada. (A) Desenha-se inicialmente as retas a partir da origem até os pontos da rede recíproca e bisecciona-se as mesmas, estabelecendo as interfaces das zonas de Brillouin. (B) Primeira, segunda e terceira zona de Brillouin destacadas em tons de cinza. A primeira zona de Brillouin é o conjunto de pontos do espaço recíproco mais próximo da origem do que de qualquer outro ponto da rede recíproca. A segunda zona de Brillouin é o conjunto de pontos que se alcança a partir da origem e atravessa uma interface de zona. A terceira zona é o conjunto de pontos que se alcança a partir da origem atravessando duas interfaces de zona. (Extraído do Marder, ref. 1).

A forma das zonas de Brillouin aumenta de complexidade a medida que o índice n da zona aumenta. No entanto, a área de cada zona de Brillouin é a mesma, isto é, igual a área da primeira zona de Brillouin. Para verificarmos isso, imagine que façamos uma translação da rede recíproca por um vetor qualquer da rede recíproca, \vec{G} . Nessa nova configuração, a n -ésima zona de Brillouin não se superpõe com a n -ésima zona de Brillouin original, isso porque a original agora é a n -ésima zona de Brillouin de \vec{G} e não mais da origem. Se continuarmos sucessivamente a transladar o espaço recíproco dessa forma, terminaremos por preencher todo o espaço recíproco com a n -ésima zona de Brillouin, uma vez que qualquer ponto que possamos escolher tem algum n -ésimo primeiro vizinho da rede. Consequentemente, cada zona de Brillouin tem o mesmo volume da primeira zona de Brillouin e é uma célula primitiva da rede recíproca.

Exercício: faça cuidadosamente o caso de uma rede quadrada e convença-se

que, transladando a n -ésima zona de Brillouin para a primeira zona de Brillouin - por meio de translações adequadas de vetores de rede recíproca - e verificando que essa preenche exatamente a primeira zona de Brillouin. Faça pelo menos para as três primeiras zonas de Brillouin.

O que mais nos interessa nessa construção é a posição da superfície de Fermi, uma vez que os elétrons que participam nas excitações do sistema são os que estão próximos dessa energia. Para examinar essa situação, vamos considerar uma rede com dois elétrons por sítio da rede. Devido ao spin, podemos colocar dois elétrons para cada valor de \vec{k} . Portanto, o volume que os elétrons ocupam no espaço recíproco deve ser igual ao volume da primeira zona de Brillouin. Para um potencial fraco, a superfície de energia constante deve ser aproximadamente esférica. Consideremos uma rede quadrada com parâmetro de rede a , como exemplificado na figura . Nesse caso, o “volume” (área, no caso) da primeira zona de Brillouin é $v = 4\pi^2/a^2$. Para que uma esfera de Fermi de elétrons livres tenha o mesmo “volume”, temos

$$\pi k_F^2 = \frac{4\pi^2}{a^2} \implies k_F = \frac{2\pi}{\sqrt{\pi a}} = 1,18 \frac{\pi}{a} \quad (36)$$

Como o ponto da primeira zona de Brillouin mais próximo da origem está a distância de π/a dessa (interface da zona), então a superfície de Fermi transborda para fora da primeira zona de Brillouin. Essa situação está representada para a rede quadrada na fig. 14 (a). Podemos transladar a segunda zona de Brillouin para a primeira zona de Brillouin, seguindo o procedimento do esquema de zona reduzida. A fig. 14 (b) mostra a superfície de Fermi da segunda zona de Brillouin nessa situação. Essa situação exemplifica a quebra de continuidade que temos no esquema de zona reduzida, que traduz-se pelo espalhamento do elétron na interface. Podemos expressar essa superfície de Fermi no esquema de zona estendida (fig. 15), quando então a superfície tem uma forma contínua.

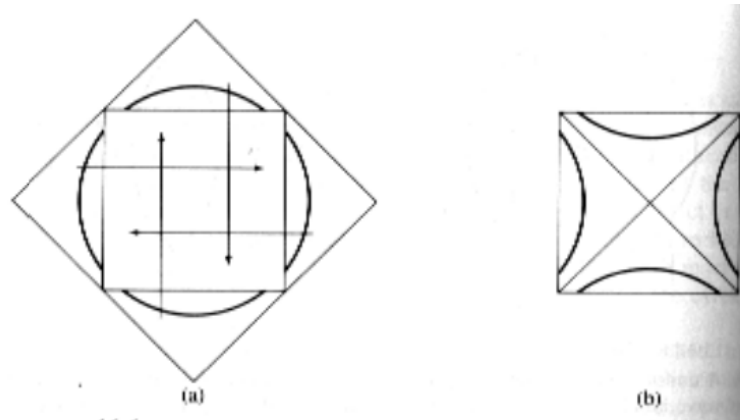


Figure 14: Superfície de Fermi para uma rede quadrada, quando a superfície “transborda” a primeira zona de Brillouin. (a) Esquema indicando a translação da superfície de Fermi na segunda zona de Brillouin para a primeira. (b) Superfície de Fermi na segunda zona de Brillouin transladada para a primeira no esquema de zona reduzida. (Extraída de Harrison, ref. 7).

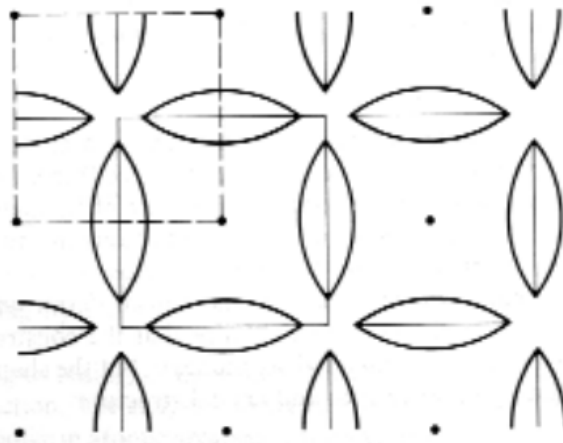


Figure 15: Superfície de Fermi da segunda banda da fig. 14 no esquema de zona estendida ou periódica. Duas possibilidades para a construção da primeira zona de Brillouin estão representadas em linha cheia e tracejada. (Extraído de Harrison, ref. 7).

Um método para construir as superfícies de Fermi foi desenvolvido por Harrison (ref. 7) e permite obter a forma das superfícies no esquema de zona reduzida. A figura 16 ilustra o método. Essencialmente, desenha-se esferas a partir dos pontos da rede do espaço recíproco. Primeiramente, escolhendo-se a

origem, desenha-se a esfera de Fermi. A seguir, repete-se o procedimento para os pontos da rede do espaço recíproco mais próximas. A superfície de Fermi da segunda zona de Brillouin são todos os pontos que estão na primeira zona de Brillouin e estão dentro de duas ou mais esferas de Fermi. A superfície de Fermi da terceira zona são aqueles que estão dentro de três ou mais esferas de Fermi na primeira zona de Brillouin, e assim por diante. A figura 17 representa a aplicação dessa construção para o Al , onde as terceira e quarta bandas foram deslocadas em analogia a zona de Brillouin tracejada da figura 15.

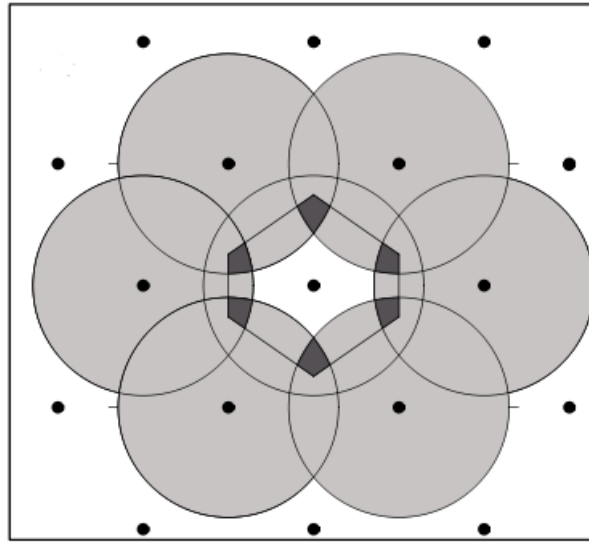


Figure 16: Algoritmo de Harrison para desenhar a superfície de Fermi das zonas superiores no esquema de zona reduzida. Desenha-se inicialmente as esferas de Fermi, a partir de um ponto - de origem - da rede recíproca e de pontos vizinhos. A superfície de Fermi na segunda zona de Brillouin é formada pelos pontos na primeira zona de Brillouin que estão dentro de duas ou mais esferas. A terceira zona é formada pelos pontos na primeira zona de Brillouin que estão dentro de três ou mais esferas e assim por diante. (Extraído de Marder, ref. 1).

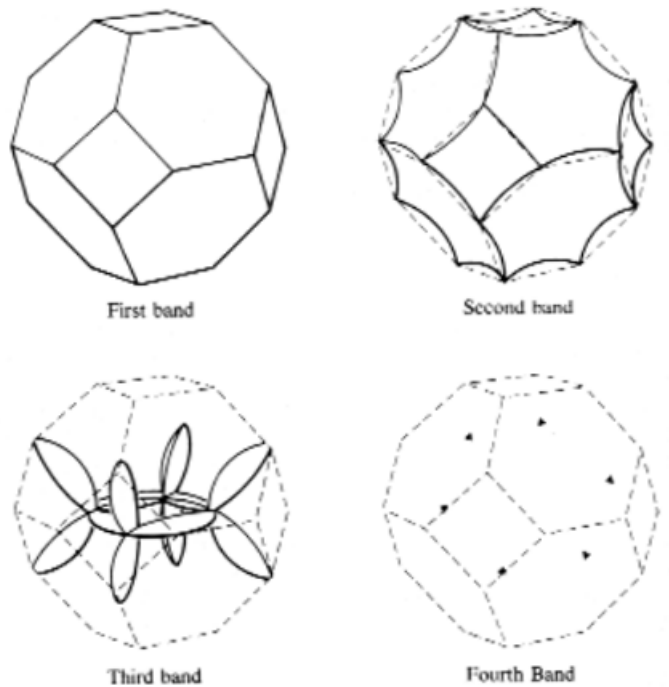


Figure 17: Superfície de Fermi do Al . A posição das zonas de Brillouin das terceira e quarta bandas foram deslocadas em analogia a linha tracejada mostrada na fig. 15.

A presença do potencial iônico altera a forma da superfície de Fermi. Mesmo uma pequena perturbação, como discutimos até agora, altera significativamente. Essa alteração afeta não somente os pontos de contato (degenerescência) das bandas, nos planos de Bragg, mas também próximos dessa região. O resultado é que a superfície de Fermi não apresenta cantos mas sim regiões arredondadas. Experimentos que mapeiam a superfície de Fermi permitem obter informação sobre a intensidade da difração dos elétrons nessa região e, conseqüentemente, do potencial efetivo do material. A figura 18 mostra esse efeito para o Al na direção (110) no esquema de zona estendida.

8.4 Aproximação do elétron fortemente ligado

Até agora estudamos a dispersão em energia dos elétrons no cristal partindo do gás de elétrons livres e considerando o potencial cristalino como uma pequena perturbação. A periodicidade do cristal e o potencial cristalino dão origem a uma complexa estrutura de bandas de energia. Na aproximação que consideramos, a solução identifica-se com uma onda plana, exceto nas regiões de degenerescência, onde mesmo um pequeno potencial cristalino é importante na

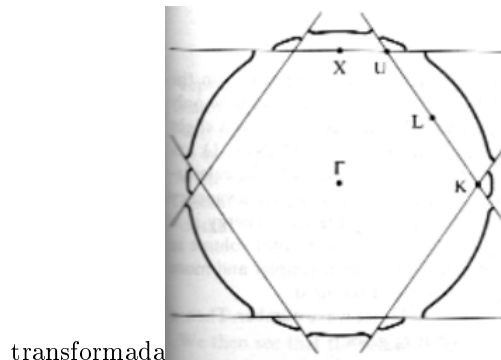


Figure 18: Seção da superfície de Fermi do *Al* na direção (110) no esquema de zona estendida mostrando as distorções nos planos de Bragg originadas do potencial cristalino. (Extraído de Harrison, ref. 7).

solução qualitativa do problema, gerando soluções de interferência entre a onda eletrônica incidente e difratada na superfície da zona de Brillouin, as quais “enxergam” o potencial cristalino com diferentes intensidades dando origem ao *gap* de energia. Podemos dizer que em sistemas onde essa situação se aplica, a função periódica de Bloch é praticamente a mesma, exceto nas regiões de forte distorção da dispersão de elétrons livres.

No entanto, quando discutimos a formação dos sólidos, os diferentes tipos de ligação química que promovem a condensação e eventual formação do cristal são determinantes. Uma aproximação tipo elétron (quase-) livre certamente se aplica melhor para elétrons que estão fracamente presos aos seus átomos de origem ou que estão estendidos em grandes regiões do espaço como a ligação metálica, por exemplo. Para sólidos onde a ligação covalente domina e os elétrons estão fortemente ligados aos seus núcleos originais, essa aproximação não parece ser conveniente. Devemos buscar um outro modelo de descrição para o estado eletrônico, agora partindo do outro caso extremo, com os elétrons sendo “perturbados” pelo potencial cristalino (nesse caso, pelo potencial gerado por todos os outros íons exceto o seu original). O ponto de partida, conforme já discutimos, é a solução da molécula de hidrogênio, discutida anteriormente. Vimos que a solução podia ser escrita por um estado ligante, de menor energia, e um estado anti-ligante, mais energético. A origem da quebra de degenerescência entre os dois estados, degenerados quando suficientemente afastados um do outro, vinha da penetração da função de onda eletrônica no átomo vizinho. A combinação ligante tem uma maior probabilidade de presença na região intermediária, inter-atômica, e “sentia” mais fortemente o potencial atrativo iônico. Vamos estender essa aproximação e considerar uma cadeia atômica (N átomos, por exemplo), como ilustrado no esquema da fig. 19. Inicialmente, consideremos uma cadeia de átomos suficientemente afastada de forma que podemos considerar os orbitais de cada átomo como isolados dos átomos vizinhos. Nesse caso, se estivermos considerando um elétron (tipo- s) por átomo, temos N soluções

degeneradas. Devido a degenerescência, qualquer combinação linear entre os orbitais atômicos é uma solução, isto é, podemos associar uma fase qualquer para o orbital de cada átomo. A fig. 19 (c) ilustra um desses casos. Seguindo o mesmo raciocínio que fizemos quando discutimos a ligação química covalente, vamos aproximar os átomos de forma que os orbitais atômicos começam a se superpor com os átomos vizinhos (pelo menos). Seguindo os mesmos passos, podemos imaginar uma solução construindo combinações lineares dos N orbitais atômicos. A figura 20 exemplifica esquematicamente essa situação para a mesma cadeia linear. Em (a) consideramos o caso “mais simples”, com todos os orbitais na mesma fase. Essa situação gera uma solução estendida em todo cristal onde a presença da função de onda nas regiões entre os átomos é reforçada, similar ao orbital ligante. Se agora alternarmos as fases sucessivamente, como em (b), teremos uma solução onde a função de onda tem pouca presença nas regiões intersticiais, lembrando o orbital anti-ligante. Podemos dizer que a ação combinada do orbital atrativo dos íons vizinhos nas regiões intersticiais leva a uma diminuição da energia do elétron em (a). Da mesma forma, a não-presença da função de onda nessas regiões, em (b), leva a uma contribuição quase nula da superposição dos potenciais iônicos para essa solução.

Seguindo esse raciocínio, podemos construir outras soluções, simplesmente com diferentes alternâncias das fases dos orbitais. Essas soluções terão diferentes energias uma vez que a contribuição do potencial atrativo dos íons nas regiões intersticiais dependerá da combinação das fases dos orbitais vizinhos. No entanto, podemos dizer que os dois casos anteriores correspondem aos dois extremos, de menor energia, ψ_+ , e de maior energia, ψ_- . A distribuição das fases (positiva e negativa) não pode ser arbitrária, no entanto. É necessário que uma periodicidade seja conservada de acordo com a função de Bloch, e também que a simetria periódica de Born-von Karman seja respeitada, isto é, o rebatimento do cristal sobre ele mesmo nos seus extremos. Isso faz com que tenhamos que construir sequências regulares na distribuição de fases o que limita a N estados distintos, cada um correspondendo ao comprimento do primeiro intervalo de fases positivas consecutivas.

Seguindo esse exemplo qualitativo, podemos associar um valor de $k = (2\pi/na)$ ao período de cada uma das sequências precedentes. O estado ψ_+ está associado a $k = 2\pi/a$ ou, equivalentemente, $k = 0$, enquanto que o estado ψ_- está associado a $k = \pi/a$. Esses estados correspondem, portanto, aos extremos das bandas, em energia, e, igualmente, a origem da zona de Brillouin e a sua interface. Os outros estados distribuem-se energeticamente - e em k - entre esses estados.

O resultado dessas considerações é que a superposição dos potenciais iônicos no espaço quebra a degenerescência dos níveis atômicos e dá origem a formação de uma banda de energia, com N estados distribuídos regularmente na zona de Brillouin. Podemos fazer algumas considerações ainda que nos auxiliam a compreender o que acontece:

- a largura em energia da banda depende da superposição dos potenciais e das funções de onda. Ou seja, quanto mais estendido no espaço é o orbital,

maior será a largura da banda. Por exemplo, é de se esperar que o orbital atômico $2s$ origine uma banda com largura maior que o orbital $1s$.

- uma outra forma de interpretar o resultado é imaginar que a função de onda “tunela” para o íon vizinho. Da mecânica quântica, sabemos que o efeito tunel tem como resultado quebrar a degenerescência entre estados vizinhos.
- a análise que fizemos até agora, no entanto, não levou em consideração um aspecto fundamental, que é a normalização da função de onda. Isso faz com que o estado ψ_+ , por exemplo, tenha uma menor probabilidade de existir na região do potencial iônico - uma vez que tem uma maior presença na região intersticial. Isso pode compensar (parcialmente?) a diminuição de energia devido ao potencial atrativa nas regiões intersticiais. A solução real só pode ser encontrada com um cálculo detalhado, levando em conta ambos os efeitos.

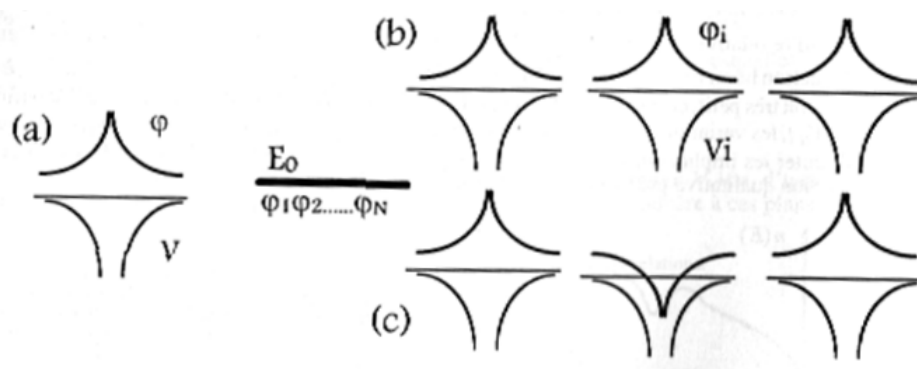


Figure 19: Representação esquemática do potencial atômico e do orbital $1s$ para uma cadeia atômica sem superposição dos potenciais entre átomos vizinhos. (a) Potencial e função de onda de um átomo isolado. (b) Cadeia atômica não superposta e combinação de orbitais com mesma fase. (c) Combinação de orbitais com um orbital com fase (-). (Extraído da ref. 8).

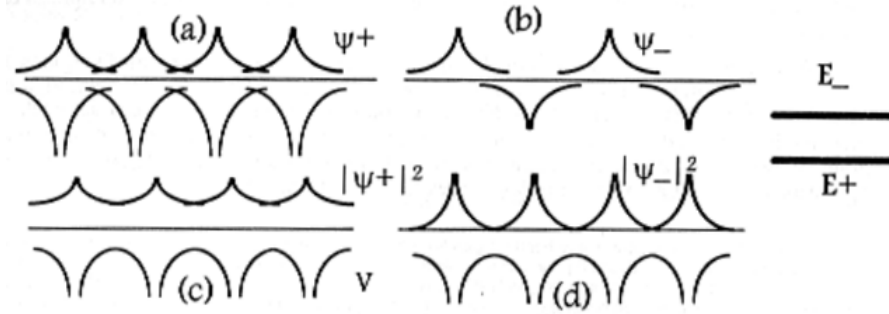


Figure 20: Representação esquemática do potencial atômico e estado de um elétron formados por combinação lineares das funções atômicas considerando a superposição entre vizinhos. (Extraído da ref. 8).

Vamos detalhar quantitativamente esse modelo. para isso, vamos assumir que conhecemos as soluções para os íons isolados:

$$H_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n)\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (37)$$

onde $H_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n)$ é o hamiltoniano do íon na posição $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, $\phi(\vec{r} - \vec{R}_n)$ é a função de onda do i -ésimo estado com energia ε_i . O hamiltoniano do cristal para um elétron pode ser escrito na forma,

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_n V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) = H_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) + v(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (38)$$

onde,

$$v(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{m \neq n} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad (39)$$

O potencial “perturbador” do estado atômico está representado na fig. 21. Procuramos uma solução para

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (40)$$

onde $\psi(\vec{r})$ é uma função de Bloch. Como não conhecemos *a priori* a solução exata, buscamos uma solução aproximada que tenha as propriedades de uma função de Bloch, represente estados localizados nos íons e origine-se do estado atômico do íon isolado. Seguindo o raciocínio anterior, podemos inicialmente construir a solução aproximada, $\phi_i(\vec{r})$ como uma combinação linear dos estados atômicos nos diferentes átomos,

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n a_n\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (41)$$

$\phi(\vec{r})$ deve satisfazer a condição de Bloch. Essa pode ser escrita na forma,

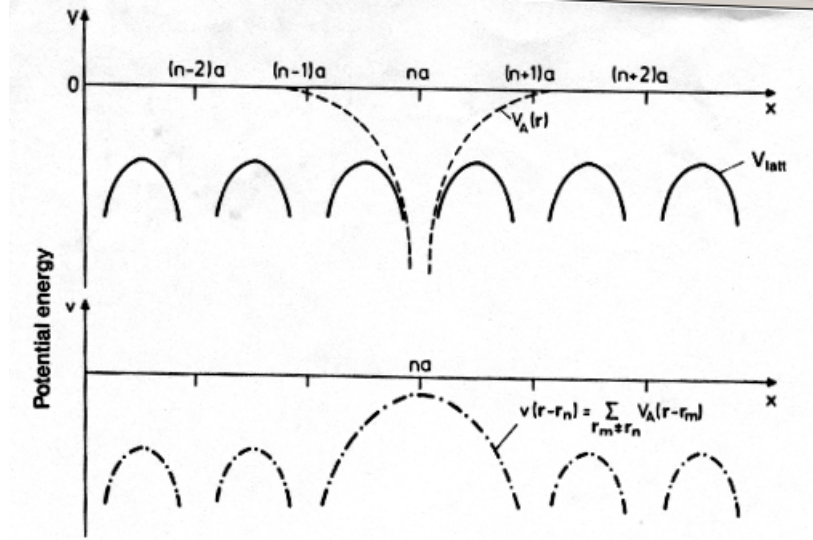


Figure 21: Superior: Esquema do potencial atômico para o átomo isolado (tracejado) e para a cadeia atômica (linha cheia). Inferior: Esquema do potencial $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 2).

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (42)$$

Essa condição determina os coeficientes da combinação linear eq. 41,

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (43)$$

uma vez que,

$$\Phi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \Phi_{\vec{k}} \quad (44)$$

Observe que $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ não é normalizada, na medida que os orbitais atômicos se superpõem. A energia dos elétrons pode ser encontrada calculando o valor esperado do hamiltoniano, respeitando a normalização:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle} = \frac{\int d\vec{r} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \mathcal{H} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})}{\int d\vec{r} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (45)$$

Podemos calcular 45 assumindo que os estados atômicos são suficientemente localizados e apenas tem valor significativo na vizinhança do íon. Temos então, guardando apenas os termos de primeira aproximação,

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle = \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (46)$$

Se agora considerarmos que os estados atômicos estão suficientemente localizados, podemos fazer uma primeira aproximação guardando apenas termos com $n = m$,

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle \simeq \sum_n \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = N \quad (47)$$

onde N é o número de átomos do cristal.

Utilizando o mesmo nível de aproximação, podemos calcular a energia (eq. 45),

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{k}) &\simeq \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \left[H_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) + v(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ &\simeq \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \left[\varepsilon_i + v(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (48)$$

onde ε_i é a energia do átomo isolado. Para prosseguirmos, temos que fazer algumas aproximações. Novamente, vamos nos restringir aos termos de superposição apenas quando $n = m$ e os termos envolvendo o potencial guardaremos apenas interação entre primeiros vizinhos. Além disso, vamos considerar o caso (bastante restritivo) em que ϕ_i tenha simetria esférica (estado- s). Nesse caso, a interação entre o potencial $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ e os orbitais atômicos limitados aos primeiros vizinhos não depende da posição particular de cada primeiro vizinho (sendo todas equivalentes) e podemos escrever, de forma geral,

$$A_i = - \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) v(\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (49)$$

$$B_i = - \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) v(\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (50)$$

e podemos escrever a eq. 48 na forma

$$\varepsilon(\vec{k}) \simeq \varepsilon_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \quad (51)$$

A soma em m está limitada aos primeiros vizinhos.

A_i é positivo no nosso caso, uma vez que o potencial v é negativo. Vamos aplicar o caso mais simples possível, que é o de uma rede cúbica simples (banda tipo- s). Nesse caso, temos,

$$\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a) \quad (52)$$

e então,

$$\varepsilon(\vec{k}) \simeq \varepsilon_i - A_i - B_i (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (53)$$

A dispersão para a rede cúbica simples está representada na fig. 22, juntamente com a zona de Brillouin e os principais pontos de simetria.

Esse resultado nos dá alguma informação geral sobre o que acontece com a formação de estados delocalizados, estados de Bloch, a partir dos orbitais atômicos, a medida que aproximamos os átomos e formamos as ligações químicas (ver fig. 23):

- O nível de energia ε_i torna-se uma banda de energia com centro de gravidade reduzido pelo valor A_i .
- A banda tem uma largura proporcional a B_i e, nesse caso, igual a $12B_i$.

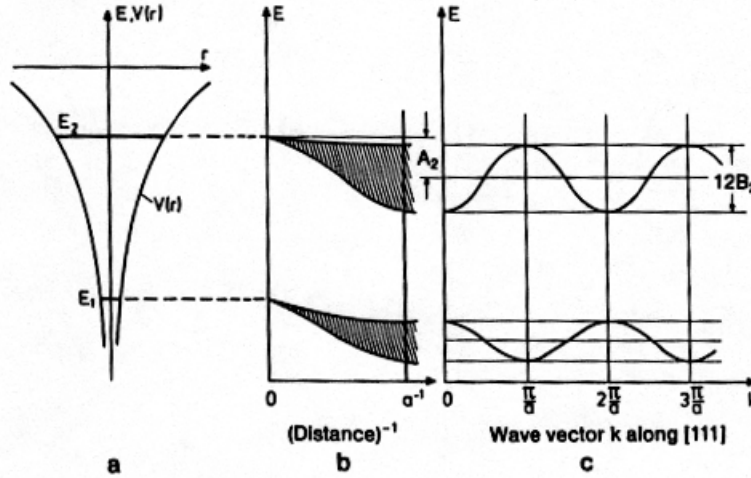
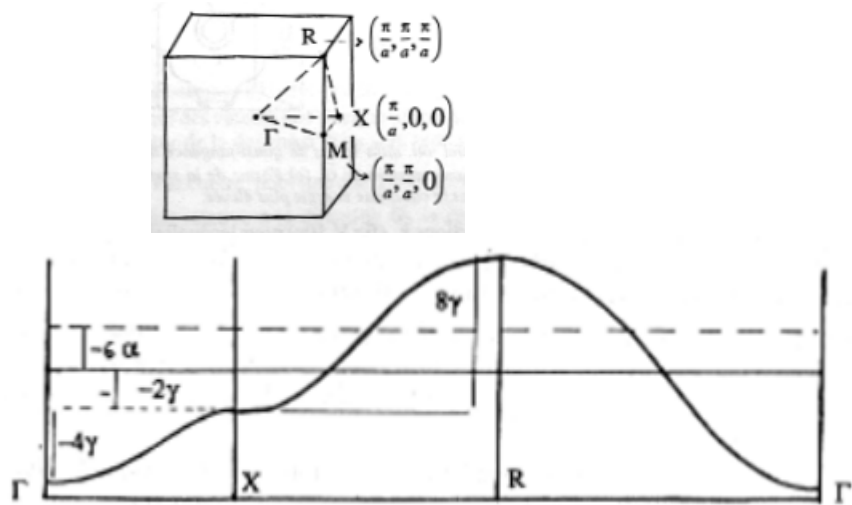


Figure 23: Esquema de níveis de energia formando bandas em um cristal. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 2).

- Para valores pequenos de \vec{k} em torno de um ponto extremo, isto é, de um ponto de alta simetria da zona de Brillouin (nesse caso simples), podemos expandir os termos cossenos. Nesse caso, para o centro de zona (ponto Γ), para a primeira banda (originada do estado $1s$) temos,

$$\varepsilon(\vec{k}) \simeq \varepsilon_i - A_i - 6B_i + B_i a^2 k^2 = \varepsilon_i - A_i - 6B_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\Gamma} \quad (54)$$

onde fizemos $m_\Gamma = \hbar^2/2B_i a^2$. Os elétrons têm sua dinâmica, nessa região, descrita como uma dinâmica de elétrons livres. Note que para a banda



transformada

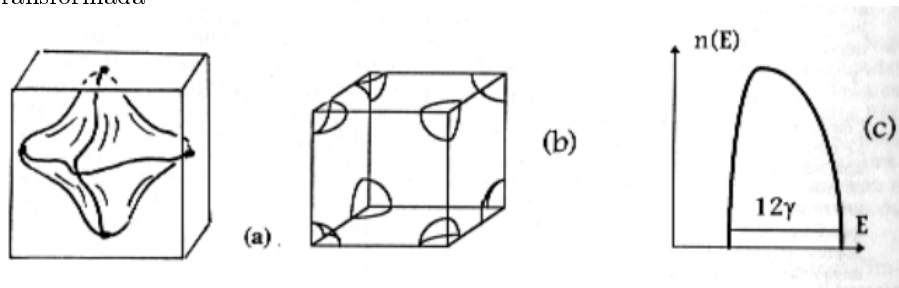


Figure 22: Superior: primeira zona de Brillouin para uma rede cúbica simples. Meio: Primeira banda de energia (eq. 53) para o modelo do elétron fortemente ligado em uma rede cúbica simples. Inferior: Superfície de energia constante da (a) primeira banda, (b) no limite da vizinhança da segunda banda e (c) densidade de estados para uma banda estreita. Aqui 2γ refere-se a B_i e 6α a A_i no texto, respectivamente. (Extraído da ref. 8).

originária do estado $1s$ temos B_i positivo. Vamos considerar agora a mesma expansão em torno do ponto $\vec{k} = \vec{R} \equiv (\pm\pi/a, \pm\pi/a, \pm\pi/a)$ (qualquer um deles pois são equivalentes). Para isso, escrevemos $\vec{k} = \vec{R} + \vec{k}'$, onde \vec{k}' é um valor pequeno. Temos então

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{k}) &\simeq \varepsilon_i - A_i - B_i (\cos(k_x a \pm \pi) + \cos(k_y a \pm \pi) + \cos(k_z a \pm \pi)) \\ &= \varepsilon_i - A_i + B_i (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \\ &\simeq \varepsilon_i - A_i + 6B_i - B_i a^2 k^2 = \varepsilon_i - A_i + 6B_i - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_R} \end{aligned} \quad (55)$$

onde $m_R = \hbar^2/2B_i a^2$ foi definida positivamente (para essa banda, $1s$). Os elétrons têm sua dinâmica, nessa região, descrita como uma dinâmica de elétrons livres mas atuando como se a massa fosse negativa (poderíamos ter optado por definir a massa como sendo negativa). O conceito de massa efetiva será útil sempre que pudermos fazer essa expansão, o que será possível se os elétrons ocuparem apenas uma pequena região do espaço \vec{k} em torno de um ponto extremo. Veremos mais adiante que esse é o caso em muitas situações.

- A largura de banda aumenta a medida que aumenta a superposição das funções de onda dos orbitais de átomos vizinhos. Ou seja, estados mais energéticos produzem bandas mais largas. Bandas com maior momento angular tendem a ser mais estreitas. Por exemplo, bandas originando dos estados atômicos nd tendem a ser mais estreitas que bandas originando dos estados ns .
- Na aproximação do elétron independente, a ocupação das banda é feita ocupando cada estado \vec{k} com dois elétrons, um para cada spin, começando com o estado de mais baixa energia até o último elétron.
- Para um cristal cúbico simples com N átomos e, portanto, N células unitárias primitivas, o nível atômico ε_i originará N estados de banda, ao interagir com os $N - 1$ outros átomos, formando um quasi-contínuo, que poderá ser ocupado por $2N$ elétrons. O resultado é semelhante ao caso do modelo de elétrons quase-livres: no espaço- \vec{k} , cada estado eletrônico - i.e., para cada valor de \vec{k} , ocupa um volume igual a $(2\pi)^3/V$, onde V é o volume do cristal. O volume da primeira zona de Brillouin é $(2\pi^3)/V_c$, onde V_c é o volume da célula unitária primitiva. Ou seja, na primeira zona de Brillouin, temos $V/V_c = N$ estados, os quais podem ser ocupados por $2N$ elétrons. Essa análise pode ser estendida para estruturas mais complexas.

A análise que fizemos até agora baseou-se no caso mais simples, de uma estrutura cúbica simples, a partir de uma banda originada de estados atômicos tipo- s . Muitas das conclusões permanecerão válidas para casos mais complexos. É de se esperar que para um cálculo mais realista, o modelo deve ser mais sofisticado.

Consideremos, por exemplo, o caso de uma estrutura tetraédrica como o diamante (C, Si, Ge, α -Sn). Nesse caso, com quatro elétrons na última camada, os orbitais $s - p$ tendem a hibridizar-se no orbital sp^3 . Para calcularmos a estrutura de banda, a expansão em orbitais atômicos deve incluir uma combinação desses orbitais. Ou seja, na eq. 43 devemos fazer

$$\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rightarrow \sum_j a_j \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (56)$$

onde a soma em j é sobre os orbitais s, p_x, p_y, p_z , ou, sobre os quatro orbitais degenerados sp^3 . A figura 24 mostra esquematicamente essa situação, que dá origem a bandas sp^3 ligantes ocupadas por elétrons e bandas sp^3 anti-ligantes vazias.

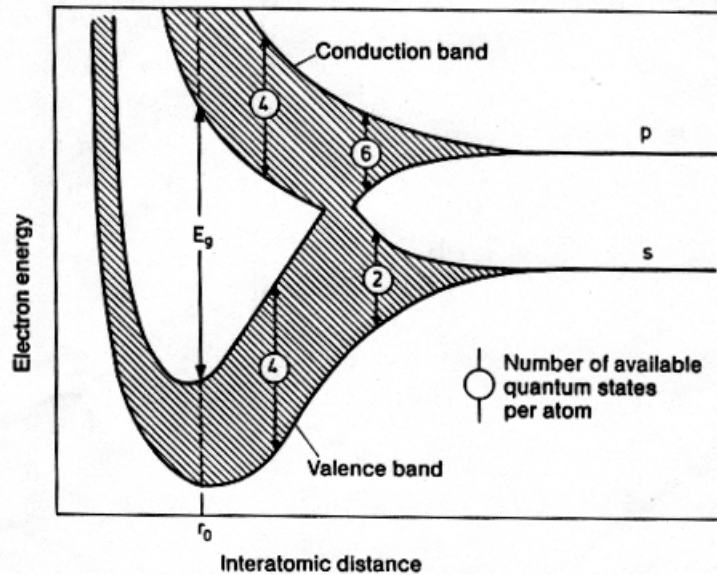


Figure 24: Comportamento esquemático de estruturas tipo diamante - ligação tetraédrica. A situação de equilíbrio é representada por r_0 . Observe a formação de um *gap*, com uma banda de valência totalmente preenchida a 0 K e uma banda de condução totalmente vazia. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 2).

O modelo do elétron fortemente ligado é bastante intuitivo para construir bandas para elétrons que estão fortemente ligados a seus íons. Note, no entanto, que a solução final é um elétron delocalizado em todo o cristal, como deveria ser - teorema de Bloch - mas com a função de onda fortemente presente em torno dos íons. Na prática, o modelo dificilmente produz resultados numéricos satisfatórios. Modelos mais sofisticados, que consideram componentes tipo elétron quase-livre e do tipo fortemente ligado são necessários. Esses modelos, invariavelmente, necessitam ajustes - parametrizações - obtidos por meio

de comparação com resultados experimentais. Não vamos detalhar esses modelos. Uma discussão sobre eles pode ser encontrado no Marder (ref. 1) ou no Ascroft&Mermin (ref. 3).

O cálculo da estrutura de banda foi - e é - um dos grandes sucessos da aplicação da mecânica quântica no estudo dos sólidos. Embora a solução real exige considerar a interação elétron-elétron e, nesse caso, a descrição de bandas deve ser alterada, a experiência mostra que a descrição do elétron independente e, conseqüentemente a descrição de banda é extremamente útil. Em particular, o conceito de metal e isolante (e, semiconductor) emerge naturalmente. Consideremos, por exemplo, uma situação simples onde as bandas de níveis de estados atômicos diferentes não se superpõe. Cada banda pode ser preenchida por $2N$ elétrons, onde N é o número de átomos do cristal. Se tivermos um único elétron por átomo na banda externa, então metade da banda será preenchida. Conseqüentemente, o sistema pode ser excitado facilmente, uma vez que os elétrons no nível de Fermi (ou próximos dele) encontrarão um estado vazio para onde efetuarem a transição. Por exemplo, na ausência de uma perturbação externa, o sistema está em equilíbrio e cada estado com vetor de onda \vec{k} preenchido tem um estado degenerado com vetor de onda $-\vec{k}$ também preenchido, de forma que não há condução líquida. No entanto, um pequeno campo elétrico perturba essa situação, se houver estados livres com energia infinitesimalmente próxima, levando a condução elétrica. Os metais alcalinos são o melhor exemplo dessa situação, caracterizando um metal típico. Se, por outro lado, tivermos dois elétrons por átomo na última camada, a banda inteira estará preenchida e nenhum estado estará disponível para transição. Se houver uma diferença de energia com a próxima banda - *gap* - então não será possível excitar o sistema com uma pequena excitação. O sólido comportaria-se como um isolante. No entanto, a situação real pode ser mais complexa. As bandas podem se superpor e o preenchimento da banda pode ser apenas parcial. Essas duas situações estão ilustradas na fig. 25. Vamos assumir que temos dois elétrons por átomo. Na fig. 25- Esquerda temos uma situação onde existe um *gap*. Assumindo que a banda inferior está totalmente preenchida e as superiores vazias temos um isolante. Na fig.25 - Direita duas bandas se superpõe e a banda inferior não está totalmente preenchida, sendo que uma pequena parte dos elétrons ocupam a banda seguinte. Nessa situação, temos novamente um condutor, com a condução elétrica ocorrendo por meio dos elétrons, na banda superior e também pelos elétrons na banda inferior. Esses últimos tem uma dinâmica governada por uma massa efetiva negativa (máximo da banda). Como vimos, podemos descrever esses elétrons por meio de uma massa positiva. Nesse caso, como veremos mais adiante, estaremos descrevendo os *buracos*, ou estados vazios, os quais atuarão como partículas de carga positiva e massa positiva.

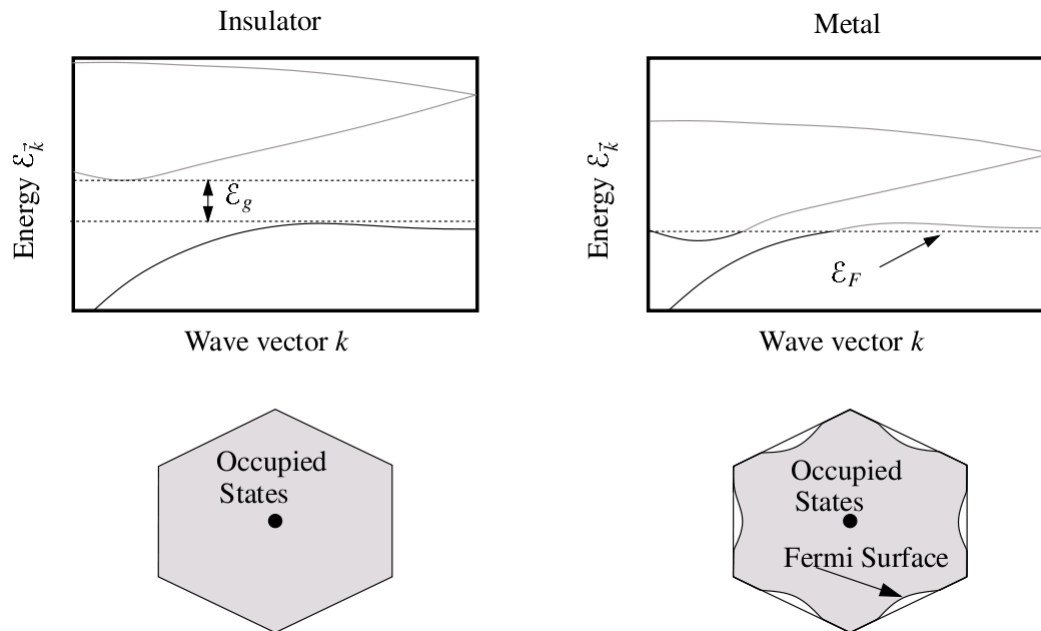


Figure 25: Esquema da estrutura de banda e superfície de Fermi exemplificando a diferença entre um (esquerda) isolante e um (b) metal. (Extraído de Marder, ref. 1).

Vamos considerar agora alguns exemplos, percorrendo a Tabela Periódica, que nos auxiliarão a compreender a os tipos de bandas.

Gases Nobres Vimos, por ocasião da discussão sobre os tipos de ligação química, que os gases nobres formam estados sólidos devido a interação dipolar. As camadas atômicas são completas e não há formação de ligação química covalente. No entanto, é um exemplo instrutivo para mostrar a evolução de um gás diluído e um sólido. Consideremos o caso do kripton, mostrado na fig. 26. O potencial de ionização de um átomo de kripton isolado é 14,1 eV e o primeiro estado excitado encontra-se a 10,5 eV. No kripton sólido, os átomos formam uma rede fcc com parâmetro de rede $a = 5,72 \text{ \AA}$. Experimentalmente o estado eletrônico excitado mais próximo encontra-se a 10 eV, próximo do átomo isolado. O cálculo mostrado na fig. 26 mostra um gap de 6,7 eV (70% do valor correto). A largura da banda encontrado teoricamente, de 2 eV, no entanto, está correta com os valores experimentais.

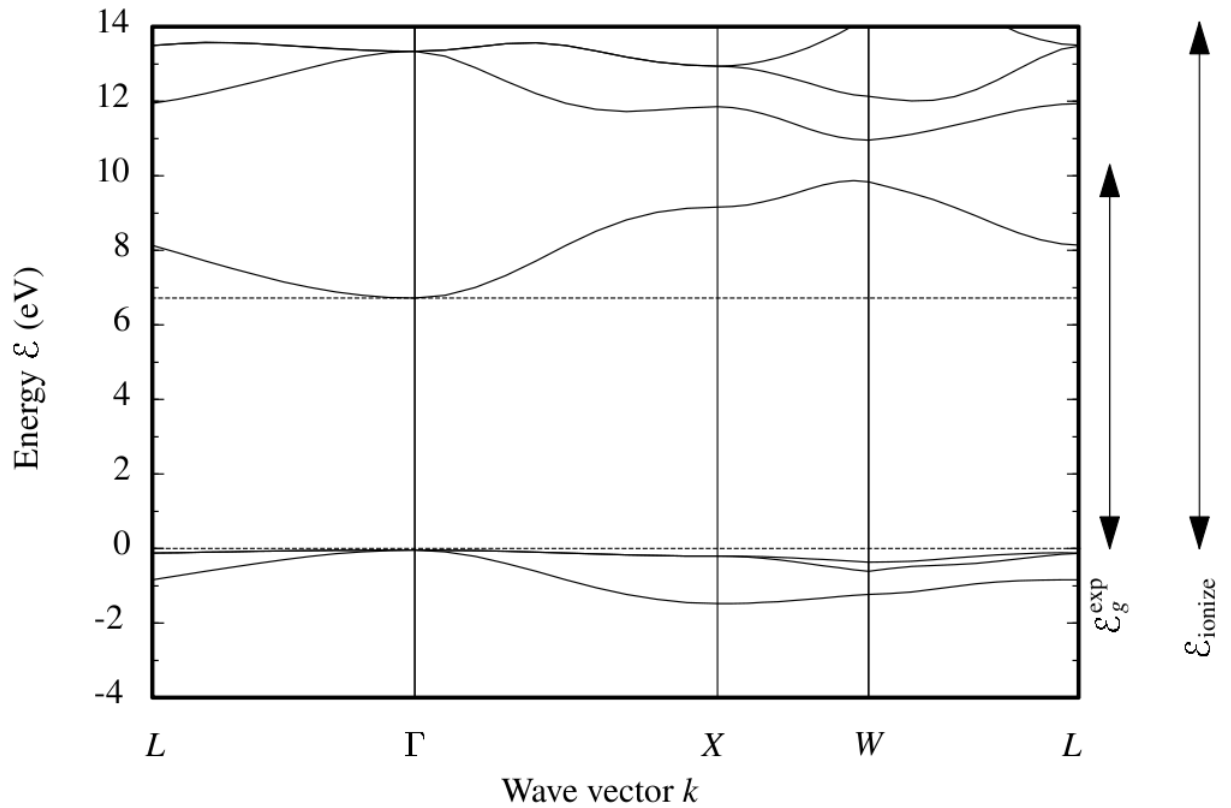


Figure 26: Estrutura de band do kripton calculado pelo método de pseudopotencial de ondas planas. Extraído de Marder (ref. 1).

Metais com elétrons quase livres A fig. 27 mostra a estrutura de banda calculada para o Al , a partir de uma estrutura cristalina fcc com $a = 4,05 \text{ \AA}$. A linha tracejada indica o nível de Fermi (origem da escala de energias). A linha tracejada longa é a aproximação do elétron livre. Como já havíamos discutido anteriormente, a dispersão das bandas de energia é muito próxima de uma simples descrição de elétrons livres, sendo levemente perturbada pelo potencial cristalino. O Al tem 3 elétrons na última camada. Consequentemente, ele preencherá a primeira banda enquanto que a segunda banda só é preenchida parcialmente. Devido a simetria cristalina, o resultado é uma complexa superfície de Fermi, a qual chega até a ocupar a quarta zona de Brillouin, como foi visto na fig. 17.

Uma situação mais complexa mas também interessante é o caso do cobre, fig. 28. Nesse caso, é necessário incluir os orbitais $3d$, os quais hibridizam com o orbital s da última camada. Observando cuidadosamente, vemos que a banda d é totalmente preenchida e *cruza* a banda s . Esse efeito pressiona os estados

eletrônicos e faz com que a superfície de Fermi apresente regiões com descrição tipo elétron e regiões com descrição tipo buracos.

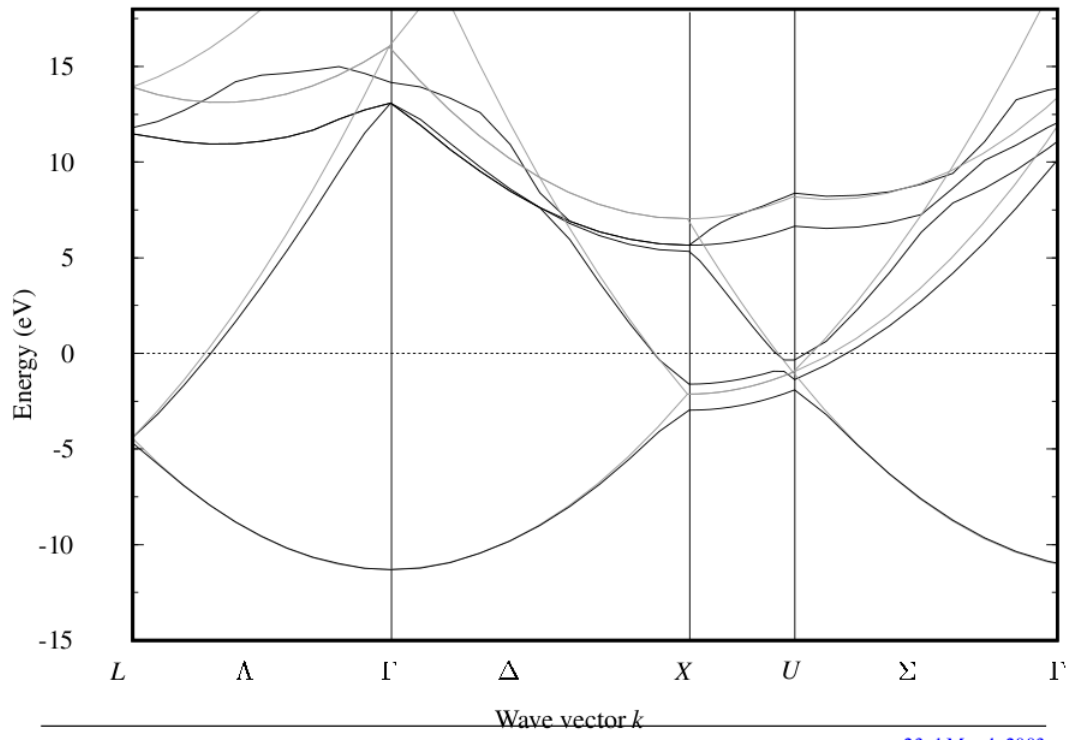


Figure 27: Estrutura de banda do *Al*, calculada pelo método de pseudopotencial de ondas planas. A linha tracejada (origem do eixo de energia) indica o nível de Fermi. A linha tracejada longa indica a aproximação do elétron livre. (Extraído do Marder, ref. 1).

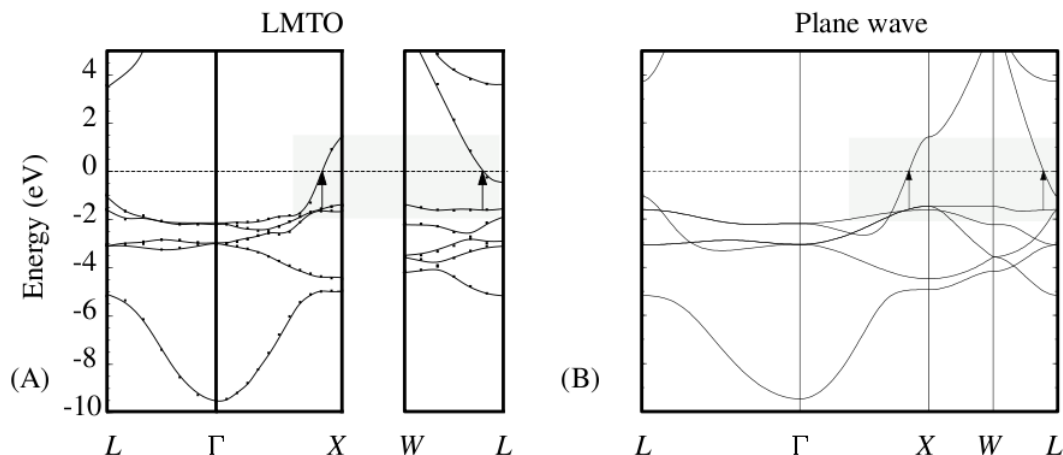


Figure 28: Estrutura de banda do cobre calculada pela técnica de (esquerda) LMTO (*Linearized Muffin Tin Orbitals*) e pelo método do pseudopotencial de ondas planas. A linha tracejada na origem de energias representa o nível de Fermi. Estrutura fcc com $a = 3,61 \text{ \AA}$. O método LMTO é mais rápido de calcular - aproximadamente dez vezes mais rápido mas o método do pseudopotencial de ondas planas produz melhor resultados. Para calcular essa banda é necessário incluir além do nível s da última camada os dez elétrons na camada $3d$, os quais estão fortemente ligados ao íon (extensão da função de onda de aproximadamente 1 \AA). A região hachurada representa a região de absorção óptica. (Extraído do Marder, ref. 1).

Semicondutores A figura 29 mostra o caso do silício, calculada teoricamente para uma estrutura tipo-diamante com $a = 5,43 \text{ \AA}$. Todos os semicondutores com estrutura tipo diamante ou tipo blenda de zinco tem uma estrutura de banda semelhante mas com algumas diferenças fundamentais. Essencialmente, aparece um *gap*, com as bandas preenchidas completamente (bandas de valência) e bandas completamente vazias (bandas de condução) a $T=0 \text{ K}$. O *gap* do material varia de semicondutor para semicondutor, estando em geral na região do infra-vermelho ($\sim eV$). A temperatura pode ocupar parcialmente a banda de condução mas, em geral, essa ocupação é marginal. Para $T=300 \text{ K}$, a energia térmica é de 25 meV , muito abaixo do *gap* da maioria dos semicondutores. A criação de portadores livres na banda de condução (ou de lacunas ou buracos na banda de valência) é realizada por meio de dopagem. Na prática, cria-se um portador para cada $10^6 - 10^7$ átomos do semicondutor. Como consequência, a ocupação da banda livre, de condução, por exemplo (dopagem tipo- n , doadores), é de apenas uma pequena parte da zona de Briollouin (inferior a 1%). Ou seja, a região de maior interesse é em torno do extremo (mínimo ou máximo) da banda. Nessa região, aproximações na descrição da dinâmica eletrônica são perfeitamente válidas. Mais que isso, métodos de cálculo global

das bandas, como o mostrado na fig. 29, não tem precisão suficiente para descrever com acurácia necessária a banda em torno do ponto de alta simetria. Outros métodos são necessários, os quais, em geral, fazem recursos (também) a parametrizações utilizando resultados experimentais. Um dos métodos mais populares é a aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$, a qual expande a estrutura de banda em torno do ponto de simetria para pequenos desvios de \vec{k} nesse ponto. Algo similar, mas mais complexo devido a estrutura mais complexa da banda, ao que fizemos para a banda tipo-*s* em uma rede cúbica simples (eqs. 54 e 55).

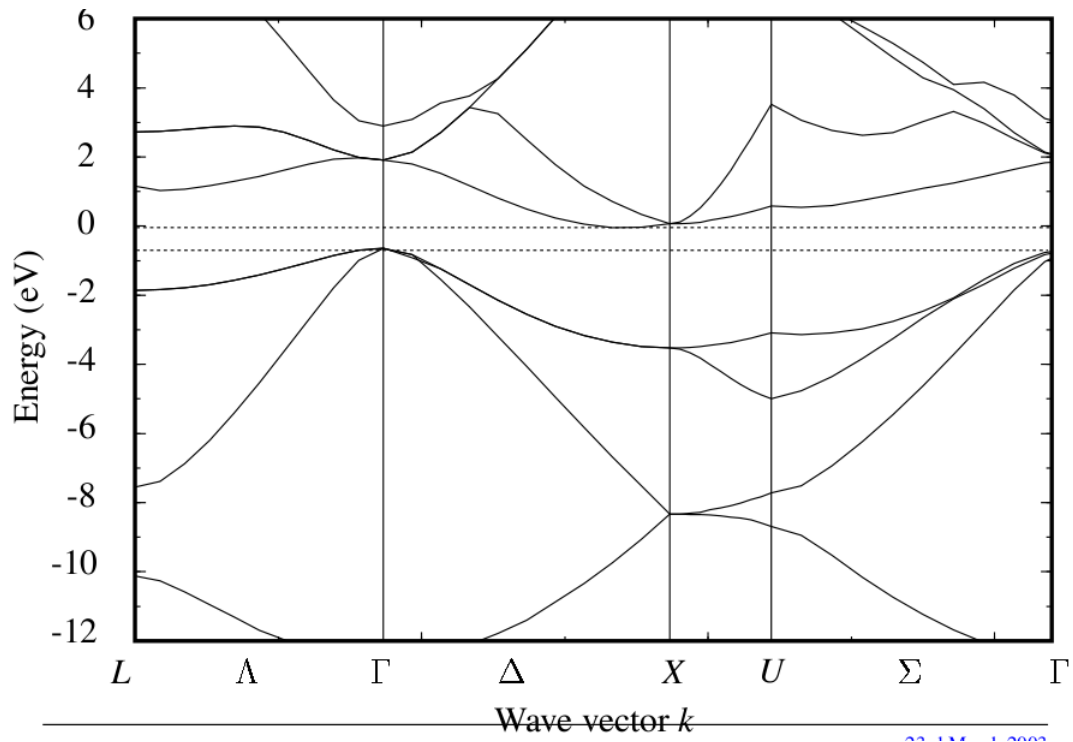


Figure 29: Estrutura de banda do *Si*, calculada pelo método de pseudopotencial de ondas planas. Estrutura tipo diamante com $a = 5,43 \text{ \AA}$. (Extraído do Marder, ref. 1).

Metais de transição Os metais de transição apresentam uma situação mais peculiar. Os níveis de energia *d* da última camada não estão inteiramente preenchidos. Como consequência, eles se misturam fortemente com os níveis tipo *s*. A figura 30 mostra a estrutura de banda teórica do vanádio (bcc). Vemos que o nível de Fermi encontra-se no meio das bandas *d*, com algumas preenchidas (total ou parcialmente) e outras vazias. Essas bandas têm uma largura em energia bastante estreita (da ordem de alguns poucos *eV*). Como consequência, há uma alta densidade de estados no nível de Fermi, fenômeno

que já observamos por ocasião da discussão do calor específico eletrônico. O resultado é que a interação elétron-elétron torna-se importante com alguns materiais apresentando estruturas magnéticas mesmo no estado fundamental. Uma descrição mais detalhada desses casos exige ir além da aproximação do elétron independente.

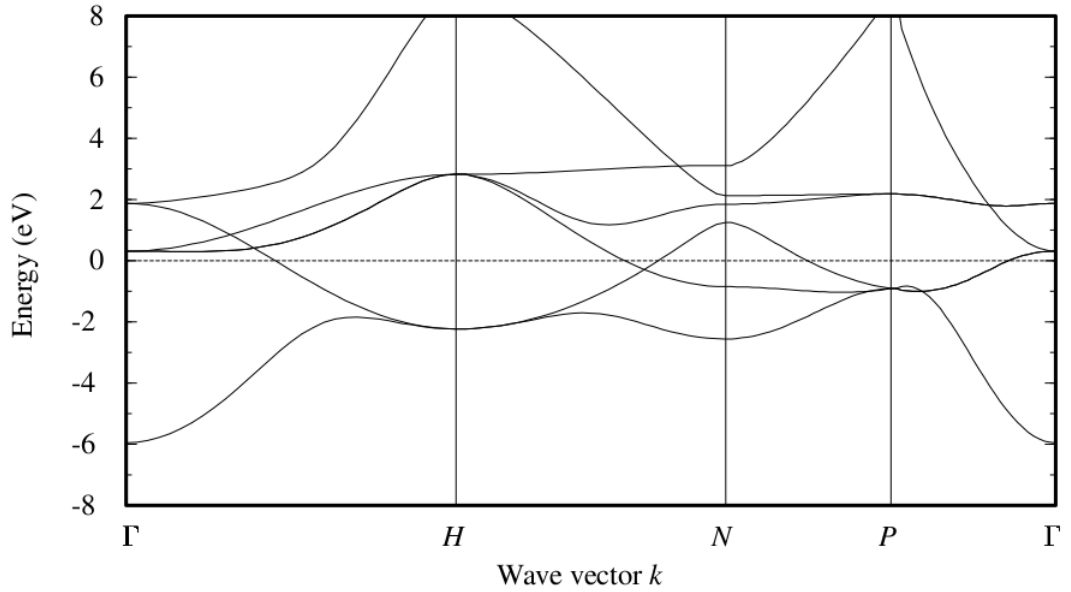


Figure 30: Estrutura de banda do vanádio, com estrutura cristalina bcc, calculado teoricamente com pseudopotencial de ondas planas. (Extraído do Marder, ref. 1).

Terras raras As dificuldades já comentadas no caso dos metais de transição são ainda mais graves no caso das terras raras, que possuem a camada f incompleta. Nesses casos, a interação elétron-elétron é fundamental e uma descrição de elétron independente falha completamente.

Nota avançada: Vamos detalhar um pouco mais o modelo do elétron fortemente ligado. Para isso, retomamos a solução inicial, eq. 43 e vamos calcular a energia do elétron independente, eq. 45. Dessa vez, no entanto, vamos guardar todos os termos entre os primeiros vizinhos. Lembremos que os vetores da rede de Bravais são determinados por três índices, $\vec{R}_n = n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z$, e designamos por n o conjunto de três índices $n \equiv (n_x, n_y, n_z)$.

a) *Rede cúbica simples, orbital-s:*

Temos então, para a normalização,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \\
&\simeq \sum_n \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_{n+\Delta n}) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (57)
\end{aligned}$$

onde a soma sobre m permitiu encontrar os primeiros vizinhos. Δn simboliza todos os primeiros vizinhos. Para uma rede cúbica, $\vec{a}_x = a\hat{x}$, $\vec{a}_y = a\hat{y}$, $\vec{a}_z = a\hat{z}$, e os \hat{x} 's são versores unitários. Nesse caso, $\Delta n = n_x \pm 1$, $n_y \pm 1$, $n_z \pm 1$. A simetria esférica dos orbitais garante que todas as integrais entre os primeiros vizinhos são idênticas. Podemos escrever então,

$$\begin{aligned}
\int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) &= 1 \\
\int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_{n+\Delta n}) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) &= S = S^* \quad (58)
\end{aligned}$$

Temos então,

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle \simeq \sum_n \left(1 + S \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \right) \quad (59)$$

É fácil verificar que a soma sobre Δn não depende de n . Isso porque estamos utilizando as condições periódicas de Born-von-Karman e cada célula unitária primitiva é exatamente igual a qualquer outra. Nesse caso,

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle \simeq N \left(1 + S \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \right) \quad (60)$$

onde N é o número de átomos. Para uma rede cúbica,

$$\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n} = a(\pm 1, 0, 0); a(0, \pm 1, 0); a(0, 0, \pm 1) \quad (61)$$

o que explicita a independência em n e que nos permitiu a soma na eq. 60. Substituindo a eq. 61 na eq. 60, temos,

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle \simeq N (1 + 2S(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)) \quad (62)$$

O resultado 60 é mais geral e não depende da estrutura cristalina mas depende de ser um orbital s , ou seja, com simetria esférica. No entanto, uma aproximação desse tipo só faz sentido para redes com simetria cúbica. Para uma outra simetria (hcp, por exemplo), não faz sentido nos limitarmos aos primeiros vizinhos. Se fizéssemos isso, estaríamos calculando apenas a interação entre os estados do plano hexagonal e não teríamos nenhuma dispersão na direção perpendicular. Para isso, seria necessário incluir os segundos vizinhos (o que,

para termos a *esperança* de obtermos resultados quantitativamente confiáveis, sempre é necessário).

Voltemos agora para o nosso exemplo e vamos escrever simplificadamente,

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle \simeq N (1 + 2S\gamma_{\vec{k}}) \quad (63)$$

onde

$$\gamma_{\vec{k}} = \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \quad (64)$$

Vamos calcular agora o valor esperado do hamiltoniano, seguindo o mesmo nível de aproximação.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \left[H_{at} + v(\vec{r} + \vec{R}_n) \right] \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ &\simeq \sum_n \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \left[H_{at} + v(\vec{r} + \vec{R}_n) \right] \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_{n+\Delta n}) \\ &\quad + \sum_n \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \left[H_{at} + v(\vec{r} + \vec{R}_n) \right] \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ &= \sum_n \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \left[\varepsilon_i + v(\vec{r} + \vec{R}_n) \right] \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_{n+\Delta n}) \\ &\quad + \sum_n \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \left[\varepsilon_i + v(\vec{r} + \vec{R}_n) \right] \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (65)$$

Utilizando as definições de A_i e B_i (eqs. 49 e 50, respectivamente), e os mesmos argumentos de simetria realizados para o cálculo da normalização da função de onda (i.e., B_i não depende de quais primeiros vizinhos estamos calculando uma vez que trata-se de um orbital s , por exemplo), temos,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle &\simeq \sum_n (\varepsilon_i - A_i) + \sum_n \varepsilon_i S e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} - \sum_n B_i \sum_{\Delta n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n+\Delta n})} \\ &= N\varepsilon_i (1 + S\gamma_{\vec{k}}) - NA_i - NB_i \gamma_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (66)$$

Podemos agora escrever para a energia do elétron independente,

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{k}) &= \frac{\langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle} \simeq \frac{N\varepsilon_i (1 + S\gamma_{\vec{k}}) - NA_i - NB_i \gamma_{\vec{k}}}{N(1 + S\gamma_{\vec{k}})} \\ &= \varepsilon_i - \frac{A_i + B_i \gamma_{\vec{k}}}{1 + S\gamma_{\vec{k}}} \end{aligned} \quad (67)$$

Mas, para nos limitarmos apenas a termos entre os primeiros vizinhos em primeira ordem, temos que expandir o termo do denominador,

$$\begin{aligned}\varepsilon(\vec{k}) &\simeq \varepsilon_i - (A_i + B_i\gamma_{\vec{k}})(1 - S\gamma_{\vec{k}} + \dots) \\ &\simeq \varepsilon_i - A_i - B_i\gamma_{\vec{k}}\end{aligned}\quad (68)$$

onde utilizamos o fato que A_i, B_i, S são todos termos que envolvem os primeiros vizinhos e para manter apenas a primeira ordem, desprezamos termos quadráticos. O resultado da eq. 68 é idêntico ao resultado obtido, de forma mais simplificada, com a eq. 51. Esse resultado não depende da estrutura da rede mas é limitado aos primeiros vizinhos. Para a rede cúbica recuperamos o resultado da eq. 53.

O que acontece se tivermos orbitais que não possuem simetria esférica? Não vamos calcular esse caso, mas podemos rapidamente visualizar os cuidados que devem ser tomados. Consideremos uma banda formada por orbitais p_x . Podemos escrever, de forma geral, $\phi_{p_x}(\vec{r}) = x\phi(r)$. Consideremos agora uma rede cúbica simples. Vamos chamar de $\vec{R}_n = (0, 0, 0)$, um dos vértices do cubo. Se analisarmos a superposição entre os primeiros vizinhos, temos dois tipos de termos:

$$\begin{aligned}S_1 &= \int d\vec{r} \phi_{p_x}(\vec{r}) \phi_{p_x}(\vec{r} + \vec{R}_x) \\ S_2 &= \int d\vec{r} \phi_{p_x}(\vec{r}) \phi_{p_x}(\vec{r} + \vec{R}_y) = \int d\vec{r} \phi_{p_x}(\vec{r}) \phi_{p_x}(\vec{r} + \vec{R}_z)\end{aligned}\quad (69)$$

onde escrevemos $\vec{R}_x = a(\pm 1, 0, 0)$, $\vec{R}_y = a(0, \pm 1, 0)$ e $\vec{R}_z = a(0, 0, \pm 1)$. Isso é fácil de verificar por inspeção da fig. 31. Teremos uma situação similar para as integrais de energia. Isso não invalida o modelo nem impede de construirmos expressões similares a que fizemos para os orbitais s . A única diferença é que teremos mais termos de superposição e de energia e as expressões serão menos *simples*. Na prática, as integrais costumam ser parametrizadas (e não calculadas de primeiros princípios). Quanto maior o número de vizinhos que considerarmos, maior será o número de coeficientes a parametrizar (por meio de resultados experimentais). Por outro lado, a solução terá maior flexibilidade para reproduzir o resultado experimental.

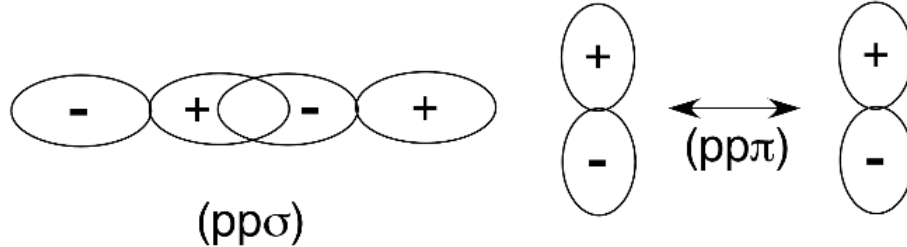


Figure 31: Esquema de superposição de orbitais p_x quando alinhadas na (esquerda) direção x ou para uma (direita) direção perpendicular a x .



References

- [1] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [2] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College Publishing International Ed., 1976.
- [4] M. Lax, **Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics**, Dover, 1974.
- [5] W. Jones e N.H. March, **Theoretical Solid State Physics** vol. 1, Dover, 1973.
- [6] O. Madelung, **Introduction to Solid-State Theory**, Springer, 1996 (3rd printing).
- [7] W.A. Harrison, **Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond**, Dover, 1989.
- [8] Jean-Claude Tolédano, **Physique des électrons dans les solides**, Ecole Polytechnique.