

Aula-06 - Física de Materiais - 22/08/2005

A formação das Faixas de Energia em um Sólido.

Vamos nesta seção apresentar de forma simplificada a origem das faixas de energia em um cristal, a partir de uma visão molecular. Inicialmente vamos fazer um tratamento bastante qualitativo de uma molécula diatômica contendo inicialmente um único elétron no sistema. Este estudo vai permitir extrapolar nos posteriormente para sistemas mais complexos contendo vários elétrons.

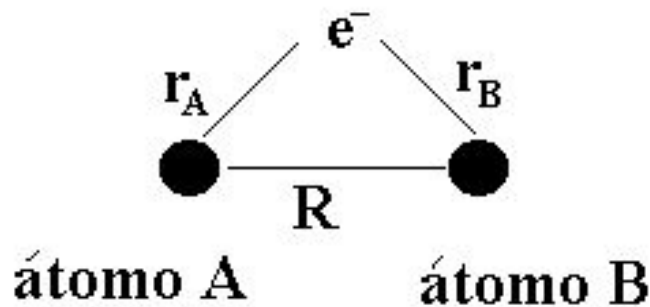


Figura 1: Molécula diatômica AB.

Considere uma molécula diatômica AB, como mostra a Fig. (1), onde os átomos AB estão distanciados de R , o número atômico de A é Z_A e o número atômico de B é Z_B .

Por hipótese, vamos supor inicialmente que R é muito grande ($R \rightarrow \infty$). Onde fica o elétron à medida que aumentamos a distância R ? O elétron vai procurar ficar mais próximo do átomo A ou do átomo B. Se ficar próximo ao sítio do átomo A para R grande, o elétron vai ocupar um orbital com caráter atômico χ_A ; no outro caso, próximo de B, ocupará um orbital χ_B . Quando os átomos se aproximam para formar a molécula AB, obviamente o estado ligado do elétron estará associado aos 2 átomos formando um orbital molecular ψ !

Podemos então como primeira tentativa escrever ψ , nosso orbital mole-

cular, como uma combinação linear dos orbitais χ_A e χ_B , isto é:

$$\psi = C_1\chi_A + C_2\chi_B.$$

Uma função orbital escrita dessa forma é conhecida como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

O operador Hamiltoniano que vai determinar a energia do sistema é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R}. \quad (1)$$

Por conveniência esta função orbital deve ser normalizada. Segue que:

$$\psi = N(C_1\chi_A + C_2\chi_B) \quad (2)$$

$$N^2 \int (C_1\chi_A + C_2\chi_B)^*(C_1\chi_A + C_2\chi_B)dv = 1 \quad (3)$$

$$(C_1)^2 \int |\chi_A|^2 dv + (C_2)^2 \int |\chi_B|^2 dv + 2C_1C_2 \int \chi_A\chi_B dv = \frac{1}{N^2}. \quad (4)$$

Assumindo que os orbitais atômicos χ_A e χ_B são normalizados

$$C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2 \int \chi_A\chi_B dv = \frac{1}{N^2} \quad (5)$$

(Obs: estamos assumindo todas as funções reais).

A integral $\int \chi_A\chi_B dv$ é conhecida como integral de “overlap” (superposição), S , entre os orbitais atômicos χ_A e χ_B ,

$$C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S = \frac{1}{N^2}. \quad (6)$$

Então o orbital molecular normalizado é dado por:

$$\psi = \frac{1}{[C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S]^{1/2}}(C_1\chi_A + C_2\chi_B). \quad (7)$$

A energia do elétron associado a este orbital molecular é dada por:

$$\varepsilon = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (8)$$

$$\varepsilon = N^2 \int (C_1\chi_A + C_2\chi_B)\hat{H}(C_1\chi_A + C_2\chi_B)dv \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 \int \chi_A \hat{H} \chi_A dv + C_2^2 \int \chi_B \hat{H} \chi_B dv + 2C_1 C_2 \int \chi_A \hat{H} \chi_B dv}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S}. \quad (10)$$

Vamos usar as notações:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_A dv; \\ H_{BB} &= \int \chi_B \hat{H} \chi_B dv \\ H_{AB} &= H_{BA} = \int \chi_A \hat{H} \chi_B dv. \end{aligned}$$

Note que como R é fixo, H_{AA} , H_{BB} e H_{AB} também são números fixos, e portanto nossa energia ε será uma função dos parâmetros C_1 e C_2 somente! Nossa tarefa se reduz a achar os C_1 e C_2 que irão minimizar a energia orbital ε . Estamos aqui aplicando o princípio variacional e ε sempre será maior ou igual ($\varepsilon \geq \varepsilon_0$), onde ε_0 é o valor correto. Note que aqui estamos restritos a uma base atômica mínima χ_A e χ_B e poderíamos para melhorar ε expandir nossas bases. Apresentaremos esse problema mais adiante, quando discutiremos as equações de Hartree-Fock-Roothaan. Então, sendo

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{AA} + C_2^2 H_{BB} + 2C_1 C_2 H_{AB}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S} \quad (11)$$

podemos reescrever

$$\varepsilon [C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S] = C_1^2 H_{AA} + C_2^2 H_{BB} + 2C_1 C_2 H_{AB}. \quad (12)$$

Derivando com relação a C_1 , temos:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1} [C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S] + \varepsilon [2C_1 + 2C_2 S] = 2C_1 H_{AA} + 2C_2 H_{AB}. \quad (13)$$

Como procuramos o extremo $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1} = 0$, obtemos

$$C_1(H_{AA} - \varepsilon) + C_2(H_{AB} - \varepsilon S) = 0. \quad (14)$$

O mesmo procedimento para C_2 , $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2} = 0$,

$$C_1(H_{AB} - \varepsilon S) + C_2(H_{BB} - \varepsilon) = 0. \quad (15)$$

Estas duas equações homogêneas têm soluções não triviais dada pelo determinante:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S \\ H_{BA} - \varepsilon S & H_{BB} - \varepsilon \end{vmatrix}. \quad (16)$$

Sendo que esta é uma equação de segunda ordem e tem duas raízes, teremos dois valores para ε .

Vamos aqui assumir, principalmente, que a molécula diatômica seja homo nuclear tipo H_2 , N_2 , I_2 etc (mas com 1 elétron!). Neste caso teremos $H_{AA} = H_{BB}$, ou seja,

$$H_{AA} - \varepsilon \pm (H_{AB} - \varepsilon S) \quad (17)$$

$$\varepsilon = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}. \quad (18)$$

Note que se os átomos A e B estão infinitamente separados $S \rightarrow 0$ e $H_{AB} \rightarrow 0$ resulta $\varepsilon = H_{AA}$, o que era de se esperar já que o elétron estará ligado em um dos centros atômicos.

A equação (18) nos fornece duas soluções, que são conhecidas como ligante e antiligantes as quais chamaremos de ε^l e ε^* respectivamente.

Como já discutimos, a energia eletrônica é uma função paramétrica em R (distância entre os núcleos).

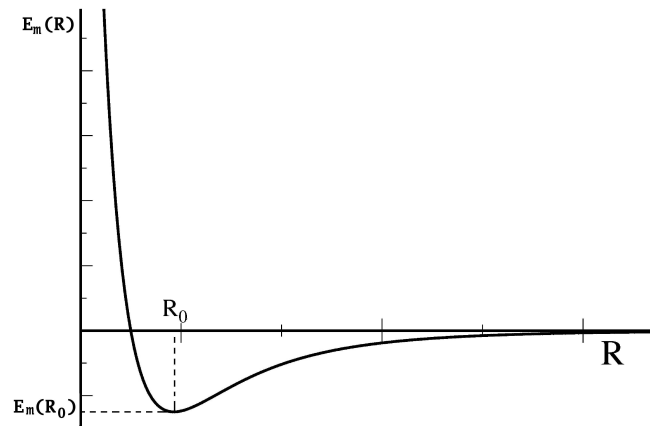


Figura 2: Curva de potencial para um estado eletrônico m de um sistema diatômico.

Uma representação desse sistema diatômico em função da distância intermolecular é apresentado na Fig. (2), onde R_0 é a distância de equilíbrio e ε_d a energia de dissociação.

Note que no caso que estamos tratando ficam evidentes as relações entre a energia ligante quando a molécula está numa posição de equilíbrio e energia antiligante quando a molécula não se liga, dissocia-se.

Entretanto estamos falando de um sistema nanoeletrônico, com 2 funções base, uma centrada em cada átomo. O termo ligante - antiligante deve ser generalizado para qualquer tipo de sistema, sempre envolvendo orbitais moleculares entre dois centros. Vamos determinar esses orbitais, para tal devemos achar C_1 e C_2 . Isto é obtido substituindo os valores de ε^l e ε^* em (14) e (15) e $H_{AA} = H_{BB}$,

$$C_1 = -C_2 \left(\frac{H_{AB} - \varepsilon S}{H_{AA} - \varepsilon} \right), \quad (19)$$

$$C_1 = -C_2 \left(\frac{H_{AA} - \varepsilon}{H_{AB} - \varepsilon S} \right). \quad (20)$$

De (16)

$$(H_{AB} - \varepsilon S)^2 = (H_{AA} - \varepsilon)^2 \quad (21)$$

ou seja

$$(H_{AB} - \varepsilon S) = \pm (H_{AA} - \varepsilon) \quad (22)$$

substituindo (19) e (20), teremos:

$$\begin{aligned} C_2 &= C_1 \\ C_2 &= -C_1. \end{aligned} \quad (23)$$

Substituindo em (7) teremos os dois orbitais normalizados:

$$\psi^{ligante} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\chi_A + \chi_B) \rightarrow \varepsilon^l, \quad (24)$$

$$\psi^{anti} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\chi_A - \chi_B) \rightarrow \varepsilon^*. \quad (25)$$

Considere uma molécula formada por n átomos com n muito grande, embora finito, como pode ser visto na Figura 3.

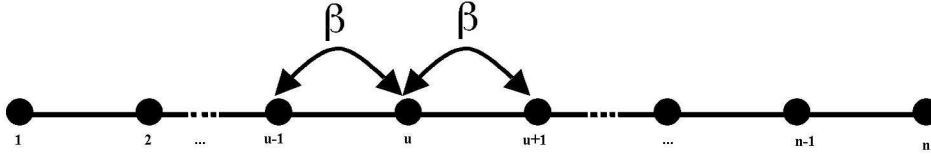


Figura 3: *Representação esquemática de uma molécula linear com n centros.*

Seja a molécula formada por átomos de mesma espécie e suponha que cada sítio contribui com um orbital atômico (χ_μ), de forma que os orbitais moleculares sejam descritos como :

$$\psi = \sum_{\mu=1}^N C_\mu \chi_\mu. \quad (26)$$

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi \quad (27)$$

$$\hat{H}\left(\sum_{\mu=1}^N C_\mu \chi_\mu\right) = \varepsilon\left(\sum_{\mu=1}^N C_\mu \chi_\mu\right). \quad (28)$$

Multiplicando a esquerda por χ_ν , e integrando sobre todo espaço obteremos:

$$\sum_{\mu=1}^N C_\mu \langle \nu | \hat{H} | \mu \rangle = \varepsilon \sum_{\mu=1}^N C_\mu \langle \nu | \mu \rangle, \quad (29)$$

adotando o esquema de Hückel,

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & & \\ \beta & 0 & 0 & \dots & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & 0 & \dots & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (30)$$

Utilizamos o fato que

Note que se θ é trocado por $-\theta$ teremos a mesma solução. Então poderíamos escolher

$$C_\mu = Ae^{i\mu\theta} + Be^{-i\mu\theta}. \quad (34)$$

Se A e B são constantes arbitrárias, usando o fato que no sítio 1, $C_2 = XC_1$, teremos

$$Ae^{i2\theta} + Be^{-i2\theta} = X(Ae^{i\theta} + Be^{-i\theta}) \quad (35)$$

$$Ae^{i2\theta} + Be^{-i2\theta} = 2\cos\theta(Ae^{i\theta} + Be^{-i\theta}) \quad (36)$$

e essa equação é satisfeita se $A = -B$ (teremos a identidade trigonométrica $\text{sen}2\theta = 2\cos\theta\text{sen}\theta$).

Portanto,

$$C_\mu = A(e^{i\mu\theta} - e^{-i\mu\theta}) \quad (37)$$

$$C_\mu = 2iA\text{sen}(\mu\theta) \quad (38)$$

$$C_\mu = \bar{A}\text{sen}(\mu\theta) \quad (39)$$

onde $\bar{A} = 2iA$.

Se tomarmos a última equação

$$C_{n-1} = XC_n \quad (40)$$

$$\bar{A}\text{sen}(n-1)\theta = 2\bar{A}\cos(\theta)\text{sen}(n\theta) \quad (41)$$

$$\bar{A}\text{sen}(n-1)\theta = \bar{A}(\text{sen}(n\theta)\cos(\theta) - \cos(n\theta)\text{sen}(\theta)) \quad (42)$$

pois

$$\text{sen}(n\theta - \theta) = \text{sen}(n\theta)\cos(\theta) - \cos(n\theta)\text{sen}(\theta) \quad (43)$$

com um pouco de álgebra obtemos,

$$\frac{\text{sen}(n\theta)\cos(\theta) + \text{sen}(\theta)\cos(n\theta)}{\cos(\theta)\cos(n\theta)} = 0 \quad (44)$$

$$\text{sen}(n+1)\theta = 0 \quad (45)$$

ou seja $\theta = \frac{Z\pi}{n+1}$ onde Z é um inteiro e θ é real. Existem n distintas soluções para $Z = 1, 2, \dots, n$. Qualquer outro valor de Z irá reproduzir uma das n soluções.

Lembrando que $X = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} = 2\cos\theta$, teremos

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{Z\pi}{n+1}\right) \quad (46)$$

Se o n -ésimo orbital molecular é escrito como ψ^z , então

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{\mu} C_{\mu}\chi_{\mu} \\ \psi &= \sum_{\mu} \bar{A}^z \text{sen}(\mu\theta)\chi_{\mu} \\ \psi &= \bar{A}^z \sum_{\mu} \text{sen}\left(\frac{\mu Z\pi}{n+1}\right) \end{aligned}$$

ou seja

$$C_{\mu}^z = \bar{A}^z \text{sen}\left(\frac{\mu Z\pi}{n+1}\right).$$

Aqui \bar{A}^z é uma constante arbitrária, que pode ser determinada pela condição de normalização.

Note que na expressão (46) para um sistema com $n \rightarrow \infty$ as diferenças entre autovalores ($\delta\varepsilon$) tendem a zero, e θ tende a um quase-contínuo. Verifica-se que a diferença entre o autovalor de energia mais baixo (ε_1) e o mais alto autovalor (ε_n) tende para um número infinito de átomos o valor $4|\beta|$. Este valor é a chamada largura de banda! Importante notar que a largura de banda é proporcional ao valor β ($\beta = \langle \nu | \hat{H} | \mu \rangle$ para ν e μ centrados em sítios vizinhos). Essa integral é conhecida como integral de “hopping” (salto). Significa que quanto maior for β , maior é a banda, conseqüentemente maior a probabilidade de transferência eletrônica entre sítios atômicos, ou mais precisamente os estados eletrônicos serão mais delocalizados, com elétrons compartilhando vários centros. Por outro lado, quando β é muito pequeno os elétrons se localizam mais em cada centro. Porém, embora possamos pensar em nosso θ como um contínuo ε tem valores distintos para θ variando entre 0 e π e dizemos que θ é o número quântico da cadeia atômica.

Um outro conceito que aparece aqui, similarmente à nossa molécula diatômica é de estados ligantes e antiligantes. Chamamos de estados ligantes àqueles cujos autovalores de energia são menores que α (energia do elétron no centro atômico) e de estados antiligantes àqueles cujos autovalores de energia são maiores que α . Observe que α será o centro de nossa banda.

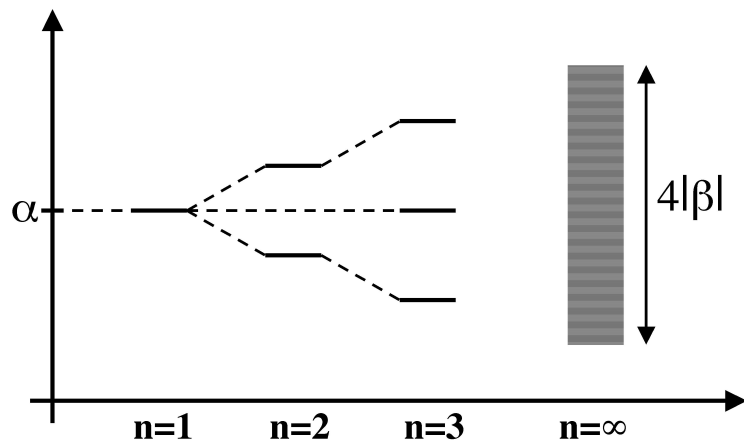


Figura 4: *Diagrama de energia para uma molécula com um número arbitrário de n centros.*