

## Aula-07 - Física de Materiais - 29/08/2005

### Continuação da formação das Faixas de Energia em um Sólido.

#### A Molécula Infinita.

Agora vamos fazer um tratamento de uma molécula não gigante, mas infinita! E é muito mais fácil esse tratamento pois podemos explorar as condições periódicas de contorno - ou condição de Born Von-Karman. A idéia é bastante simples: O átomo pertence ao “bulk” da cadeia linear, se esta for infinita, não importando o que acontece na superfície. Então, se esta for linear ou um anel fechado a física não muda; em outras palavras, os autovalores de energia não são afetados no limite de uma cadeia infinita. Veja uma representação desse tipo de cadeia na Fig. (1).

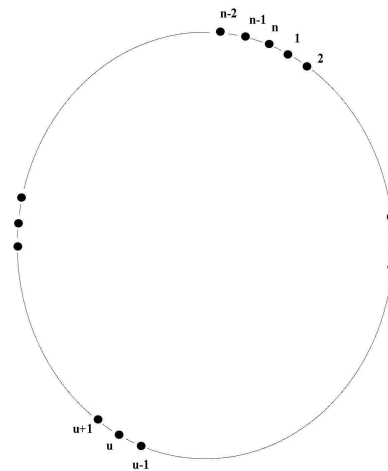


Figura 1: A Molécula Infinita

Teremos novamente reduzido o problema no conjunto de  $n$ -equações li-

neares acoplados da forma:

$$C_{\mu-1} - XC_{\mu} + C_{\mu+1} = 0 \quad (1)$$

mas agora com uma nova condição de contorno!

$$\begin{aligned} C_0 &= C_n \\ \text{e} \\ C_{n+1} &= C_1, \end{aligned}$$

podemos pensar no  $C_0$  e  $C_{n+1}$  como coeficiente de expansão de átomos imaginários. Estas são as condições periódicas de contorno. Aqui a solução geral vem a ser:

$$e^{in\theta} = 1 \Rightarrow \theta = \frac{2Z\pi}{n} \text{ com } Z = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Segue que os coeficientes da expansão para os autoestados serão dados por:

$$C_{\mu}^{(z)} = \frac{1}{(n)^{1/2}} \exp\left(i\frac{2\pi\mu Z}{n}\right) \quad (2)$$

note que já estão normalizados.

Usando

$$C_{\mu-1} - XC_{\mu} + C_{\mu+1} = 0$$

e

$$X = e^{i\frac{2\pi Z}{n}} + e^{-i\frac{2\pi Z}{n}}, \quad (3)$$

como  $X = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta}$  teremos os autovalores

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi Z}{n}\right), Z = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (4)$$

Obs.: Neste procedimento estamos considerando um espaço unitário!

Agora sistemas cíclicos com qualquer valor de  $n$  podem ser calculados facilmente, por exemplo:

Veja a representação esquemática dos níveis de energias para estruturas de várias formas na Figura 4 da aula anterior. Note que no limite de  $n \rightarrow \infty$ ,  $\theta$  vem a ser uma variável quase contínua,

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta \cos(\theta) \quad (5)$$

então, como  $\varepsilon(\theta)$  é uma função periódica definimos  $-\pi < \theta < \pi$ .

Os coeficientes  $C$ 's podem ser escritos como:

$$C_\mu(\theta) = \frac{1}{n^{1/2}} e^{i\mu\theta} \quad (6)$$

Note que se estamos tratando de orbitais tipo  $s$  ( $l = 0$ ) no fundo da nossa banda de energia, temos  $\theta = 0$  e os coeficientes de expansão são todos iguais, portanto não há nenhum nodo no orbital caracterizando o fundo da faixa de energia. Já no topo da faixa de energia, caracterizado por  $\theta = \pm\pi$ , vemos que  $C_\mu(\theta)$  irá alternar o sinal entre um átomo e outro:

Observe que no nosso caso unidimensional (poderemos facilmente verificar o que acontece no caso bidimensional e tridimensional) a cadeia linear crescida na direção  $z$  apresenta os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  formando ligações tipo- $\pi$ . Em  $\theta = 0$  os orbitais estão em fase. O que ocorre com orbitais  $p_z$ ? É só lembrar de nossas “queridas” moléculas diatômicas!

Afinal, o que aprendemos com o estado do nosso sistema escrito na forma

$$\psi = \frac{1}{n^{1/2}} \sum_{\mu=1}^n e^{iZ\theta} \chi_\mu? \quad (7)$$

A equação (7) é conhecida como função de Bloch, é a base de qualquer sistema atômico com simetria translacional, é o coração de toda teoria de bandas. Uma demonstração mais rigorosa faremos no capítulo 3. Aqui traçaremos alguns argumentos físicos para uma melhor compreensão. Não esquecer que quaisquer átomos em nosso anel são equivalentes. Isto significa que qualquer observável físico deve ser invariante com relação ao átomo que estamos nos referindo. Isso não significa que qualquer estado  $\pi^{(z)}(x)$  seja invariante de um centro atômico para outro, entretanto a probabilidade de um elétron encontrar-se em um ponto do anel deve ser invariante por uma operação de simetria translacional.

Ou seja, em termos de simetria translacional temos que:

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x+Z)|^2 \quad (8)$$

Onde os átomos estão separados por  $Z$  espaçamentos atômicos.

Então da relação acima vemos que  $\psi(x)$  e  $\psi(x+Z)$  devem diferir somente por um fator de fase e que esta fase deve depender do espaçamento.

$$\psi(x+Z) = e^{i\phi_z} \psi(x) \quad (9)$$

então

$$\psi(x) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu} \chi_{\mu}(x) \quad (10)$$

e

$$\psi(x + Z) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu} \chi_{\mu}(x + Z) \quad (11)$$

ou

$$\psi(x + Z) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu+Z} \chi_{\mu}(x) \quad (12)$$

Para satisfazer (7), teremos:

$$\frac{C_{\mu+Z}}{C_{\mu}} = e^{i\phi_3} \quad (13)$$

Esta relação é geral e verdadeira para qualquer  $\mu$  e  $Z$ , como à direita temos dependência somente em  $Z$ ,

$$C_{\mu} = A e^{i\mu\theta} \Rightarrow \phi = iZ\theta, \quad (14)$$

onde  $A$  é uma constante arbitrária determinada pela condição de normalização e  $\theta$  um número real.

Então o teorema de Bloch em uma dimensão

$$\psi(x + Z) = e^{iZ\theta} \psi(x) \quad (15)$$

segue que  $\psi(x)$  sempre pode ser escrito como uma função periódica,  $\mu(x)$ , com a periodicidade da rede vezes uma onda plana  $e^{i\theta x}$ ,

$$\psi(x) = e^{i\theta x} u(x) \quad (16)$$

onde  $u(x) \equiv u(x + m)$ , que pode ser verificado facilmente:

$$\psi(x) = e^{i\theta x} u(x) \quad (17)$$

$$\psi(x + m) = e^{i\theta(x+m)} u(x + m) \quad (18)$$

$$\psi(x + m) = e^{i\theta(x+m)} u(x) \quad (19)$$

$$\psi(x + m) = e^{i\theta(m)}\psi(x) \text{ c.q.d} \quad (20)$$

A função  $u(x)$  é usualmente chamada de função de Bloch. O número  $\theta$  é conhecido como vetor de onda, pois em todos os estados das faixas de energia, os orbitais são “marcados” univocamente por ele ou pelo vetor de onda que varia entre  $\pi$  e  $-\pi$ . Até agora estamos considerando o espaçamento entre os átomos como uma unidade qualquer igual a 1, e se o espaçamento for  $a$  então a invariância será  $Za$  que é o vetor de translação e portanto o fator de fase será  $e^{iZak}$ , onde  $k$  estará restrito entre  $\frac{\pi}{a}$  e  $\frac{-\pi}{a}$  a solução (5) [é só observar que a condição  $e^{in\theta} = 1$  passa para  $e^{ina\theta} = 1$ ], também conhecido como a primeira zona de Brillouin.

Então do teorema de Bloch,

$$\psi(x + Za) = e^{iZak}\psi(x) \quad (21)$$

ou

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x). \quad (22)$$

Nesse caso vamos marcar cada orbital pelo  $\vec{k}$ -vetor de onda:

$$\psi_k(x) = e^{ikx}u(x) \quad (23)$$

Em 3-dimensões isto deve ser escrito como:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}\psi_k(\vec{r}) \quad (24)$$

onde  $\vec{R}$  é o vetor de translação de uma rede 3-dimensional escrito em função dos vetores da rede primitiva  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$  como  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , onde  $\{n_1, n_2, n_3\}$  são números inteiros. Nós retornaremos ao caso 3-dimensional!

Uma pergunta importante a ser respondida é: Qual a grande diferença entre a molécula gigante e a molécula infinita? Ou mais precisamente porque nossos autoestados são complexos na molécula infita (anel) e real no caso da molécula gigante ( linear)? Lembre-se

$$\begin{aligned} \text{gigante: } C_\mu &= \bar{A}_g \text{sen}\theta \\ \text{infinita: } C_\mu &= \bar{A}_i e^{i\theta} \end{aligned}$$

Na cadeia infinita temos  $\psi_k = \frac{1}{M^{1/2}} \sum_{\mu=1}^N C_\mu^k \chi_\mu$ , no  $k$ -ésimo estado ocupado a carga eletrônica associada com o átomo  $\mu$  num tempo  $t$  será:

$$q^\mu = -2e|C_\mu^{(k)}(t)|^2 \quad (25)$$

aqui  $e$  é a carga do elétron, e o fator 2 está relacionado as ocupações de spin “up” e outro “down” no estado  $k$ . Esta quantidade deve ser invariante com o tempo, onde

$$C_{\mu}^{(k)}(t) = e^{ik\mu a} e^{-\frac{i\varepsilon(k)t}{\hbar}} n^{1/2} \quad (26)$$

isso implica que

$$-2e|C_{\mu}^{(k)}(t)|^2 = \frac{-2e^{-}}{n}. \quad (27)$$

Então  $q^{\mu}$  tem uma ocupação constante, válida para qualquer sítio  $\mu$ . Fisicamente, significa que a carga eletrônica sobre o átomo  $\mu$  flui para o átomo  $\mu+1$  e assim sucessivamente. E  $\varepsilon$  na molécula gigante, o que acontece? Verifique! Veremos que haverá sítios  $\mu$  e  $\nu$  onde  $q^{\mu} \neq q^{\nu}$ .