5.3. Elétrons em um potencial cristalino

Vamos ver como os elétrons se comportam na presença de um potencial cristalino $U(\vec{r})$. Os ingredientes principais são:

- Aproximação de um elétron: elétrons independentes se movem sob a ação de um potencial efetivo $U(\vec{r})$.

Este pot. contém:

↳ interações c/ íons da rede (núcleos + elétrons de caroço)

↳ interações médias c/ outros elétrons de valência.

↝ Esta aproximação pode ser justificada e formas aproximadas de $U(\vec{r})$ podem ser dadas em níveis + altos de teoria (DFT, GW, etc...)

- Periodicidade: por mais complicado que seja $U(\vec{r})$, este pot. deve ter a periodicidade da rede de Bravais subjacente:

$$\boxed{U(\vec{r}+\vec{R}) = U(\vec{r})}$$

p/ todo vetor $\vec{R}$ da rede de Bravais

Com esses ingredientes, o elétron deve satisfazer à eq. de Schrodinger:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})}$$

Teorema de Bloch: (1928)

As soluções do problema acima podem ser escritas na forma:

$$\boxed{\psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})}$$

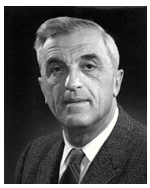
Gás de elétrons: $\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

onde $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função c/ a mesma periodicidade da rede de Bravais:

$$\boxed{u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})}$$

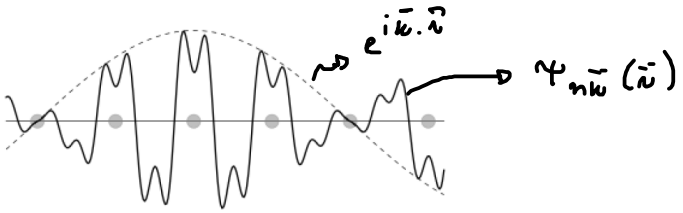
p/ todo vetor $\vec{R}$ da rede de Bravais

Veremos a seguir o significado dos índices n e $\vec{k}$, mas note que $\vec{k}$ é o vetor de onda do fator de onda plana que multiplica $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ → reminiscência do gás de elétrons livres!



"When I started to think about it, I felt that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal so as to avoid a mean free path of the order of atomic distances... By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation" (Felix Bloch)

Os íons em posições de equilíbrio não espalham os elétrons! ⇒ elétrons se "adaptam" ao pot. da rede.



- Note que $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$, em geral, não tem a periodicidade da rede de Bravais:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \cdot \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})}_{\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})}$$

$$\therefore \boxed{\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})}$$

→ O resultado acima constitui um enunciado alternativo p/ o teorema.

Demonstração (Ashcroft - págs. 134 - 135):

• Definimos o operador de translação $T_{\vec{R}}$ p/ um vetor $\vec{R}$ da rede de Bravais:

$$T_{\vec{R}}\, f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{R}) \qquad \text{p/ qq. função } f(\vec{r})$$

• Como $\mathcal{H}(\vec{r}+\vec{R}) = \mathcal{H}(\vec{r})$ (periodicidade), vemos que $T_{\vec{R}}$ comuta com $\mathcal{H}$:

$$T_{\vec{R}}\left[\mathcal{H}(\vec{r})\,\psi(\vec{r})\right] = \mathcal{H}(\vec{r}+\vec{R})\,\psi(\vec{r}+\vec{R})$$
$$= \mathcal{H}(\vec{r})\,\psi(\vec{r}+\vec{R})$$
$$= \mathcal{H}(\vec{r})\,T_{\vec{R}}\,\psi(\vec{r})$$

• Da mesma forma, duas translações sucessivas $T_{\vec{R}}$ e $T_{\vec{R}'}$ comutam entre si:

$$T_{\vec{R}}\,T_{\vec{R}'}\,\psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}}\,\psi(\vec{r}+\vec{R}') = \psi(\vec{r}+\vec{R}'+\vec{R}) \rightsquigarrow T_{\vec{R}'+\vec{R}}$$

$$T_{\vec{R}'}\,T_{\vec{R}}\,\psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}'}\,\psi(\vec{r}+\vec{R}) = \psi[\vec{r}+\vec{R}+\vec{R}') \rightsquigarrow T_{\vec{R}+\vec{R}'}$$

• Com isso, $\mathcal{H}$ e o conjunto de todas as translações $T_{\vec{R}}$ podem ser simultaneamente diagonalizados:

$$\begin{cases} \mathcal{H}(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = \varepsilon\,\psi(\vec{r}) \\ T_{\vec{R}}\,\psi(\vec{r}) = c(\vec{R})\,\psi(\vec{r}) \end{cases}$$

Vamos investigar agora a forma dos autovalores $c(\vec{R})$.

(i) Como $T_{\vec{R}}\,T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'}\,T_{\vec{R}} = T_{\vec{R}+\vec{R}'}$, temos:

$$c(\vec{R})\,c(\vec{R}') = c(\vec{R}+\vec{R}')$$

(ii) Como $T_{\vec{n}}$ é um operador unitário, $c(\vec{n})$ deve ter módulo igual a 1:

$T_{\vec{R}} = e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}/\hbar}$

$$T_{-\vec{n}} = T_{\vec{n}}^{\dagger} \Rightarrow T_{-\vec{n}} T_{\vec{n}} = T_{\vec{n}}^{\dagger} T_{\vec{n}} = \mathbb{1} \Rightarrow |c(\vec{n})|^2 = 1$$

(iii) P/ um vetor primitivo $\vec{a}_i$, podemos escrever:

$$c(\vec{a}_i) = e^{i 2\pi x_i} \quad , \quad x_i = \text{nº real}$$

(iv) P/ um vetor genérico da rede $\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$:

$$c(\vec{n}) = c(\vec{a}_1)^{n_1} \, c(\vec{a}_2)^{n_2} \, c(\vec{a}_3)^{n_3}$$

$$= e^{i 2\pi (x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3)}$$

Escrevendo $\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$, onde $\vec{b}_i$'s são os vetores primitivos da rede recíproca:

$$\boxed{c(\vec{n}) = e^{i \vec{k}\cdot\vec{n}}}$$

onde utilizamos que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

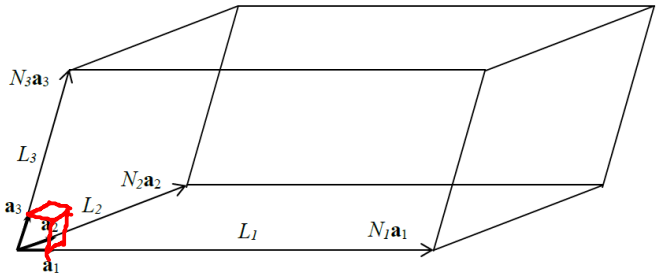
(v) Com os resultados acima, vemos que:

$$T_{\vec{n}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \psi(\vec{r})$$

o que demonstra o segundo enunciado do teorema de Bloch!

Obs: Note que os vetores $\vec{k}$ não são necessariamente vetores da rede recíproca, pois os x_i's são reais. Vamos obter um conjunto de valores apropriados utilizando condições de contorno periódicas.

Condições de contorno periódicas



↝ É conveniente utilizar os vetores primitivos da rede.

↝ Supercélula c/ dimensões $N_1 \times N_2 \times N_3$.

Vamos impor que:

$$\psi(\vec{r} + \underbrace{N_i \vec{a}_i}_{\vec{R}}) = \psi(\vec{r}) \qquad (i = 1, 2, 3)$$

Pelo teorema de Bloch:

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = e^{i \vec{k} \cdot \overbrace{N_i \vec{a}_i}^{\vec{R}}} \psi(\vec{r})$$

Logo:

$$e^{i \vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} = 1 \Rightarrow \vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i = 2\pi m_i \quad , \; m_i \text{ inteiro}$$

Como $\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$ e $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$:

$$x_i N_i = m_i \Rightarrow \boxed{x_i = \frac{m_i}{N_i} \quad , \; m_i \text{ inteiro}}$$

ou seja:

$$\boxed{\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad , \; m_1, m_2 \text{ e } m_3 \text{ inteiros}}$$

Volume ocupado por ponto $\vec{k}$:

Cada ponto $\vec{k}$ ocupa um paralelepípedo de lados $\vec{b}_i / N_i$, logo:

$$\Omega_{\vec{k}} = \left| \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) \right| = \frac{1}{N_{cel}} \left| \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \right|$$

onde $N_{cel} = N_1 N_2 N_3$ é o nº total de células do cristal.

Por outro lado, note que:

$$\left| \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \right| = \frac{(2\pi)^3}{v_c}$$

onde v_c é o volume de uma célula primitiva no espaço real (ver lista 3).

Com isso:

$$\Omega_{\vec{k}} = \frac{(2\pi)^3}{N_{cel} v_c} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

onde $V = N_{cel} v_c$ = volume do cristal.

↳ mesmo resultado do gás de elétrons!

Nº de pontos $\vec{k}$ em uma célula primitiva da rede recíproca:

Como cada ponto $\vec{k}$ ocupa um volume $\Omega_{\vec{k}}$, o nº de pontos $\vec{k}$ contidos em uma célula primitiva será:

$$N_{\vec{k}} = \frac{(2\pi)^3/v_c}{\Omega_{\vec{k}}} = \frac{(2\pi)^3/v_c}{(2\pi)^3/V} = \frac{V}{v_c} = N_{cel}$$

Portanto:

nº de ptos $\vec{k}$ em uma cél. primitiva do esp. recíproco	=	nº total de cels. do cristal no esp. real

↳ resultado fundamental p/ a ocupação dos níveis de energia!

Propriedades gerais dos elétrons de Bloch

1. Significado físico de $\vec{k}$

↳ Na demonstração do teorema de Bloch, vimos que $\vec{k}$ aparece naturalmente como um número quântico associado à simetria de translação por vetores da rede de Bravais:

$$T_{\vec{R}}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

↳ Por outro lado, $\vec{k}$ não corresponde ao momento linear do elétron:

$$\vec{p}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})\right]$$

$$= \hbar\vec{k}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

↳ $\psi_{n\vec{k}}$ não é autoestado de $\vec{p}$!

↳ Potencial $U(\vec{r})$ não tem a simetria completa de translação do espaço, por isso $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \neq$ constante e $\psi_{n\vec{k}}$ não é autoestado de $\vec{p}$ → simetria de translação discreta (vetores $\vec{R}$).

↳ $\vec{k}$ é conhecido como momento cristalino. Veremos melhor suas propriedades quando estudarmos a dinâmica de elétrons.

2. Multiplicidade na escolha de $\vec{k}$

Como $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ p/ qq. vetor da rede recíproca $\vec{G}$:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \underbrace{e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}}_{=1}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) =$$

$$= e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{R}}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

↳ $\vec{k}$ e $\vec{k}+\vec{G}$ estão associados ao mesmo estado $\psi_{n\vec{k}}$!

↳ Podemos então restringir os valores de $\vec{k}$ a uma célula primitiva da rede recíproca.

↳ Escolha mais conveniente é a 1ª zona de Brillouin (célula de Wigner-Seitz da rede recíproca)

↳ Nº de ptos $\vec{k}$ na 1ª ZB = N_{cel} = nº de células do cristal.

3. Índice de banda n

"Rotula" as diferentes soluções da eq. de Schrodinger p/ um dado valor de $\vec{k}$.

↳ Por que há diferentes soluções?

Eq. satisfeita por $u_{n\vec{k}}$:

Substituindo $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ na eq. de Schrodinger:

$$\nabla^2 \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\cdot\left(i\vec{k}\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, \vec{\nabla} u_{n\vec{k}}(\vec{r})\right)$$

$$= -k^2 \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + 2i\vec{k}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, \vec{\nabla} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, \nabla^2 u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\left(-k^2 + 2i\vec{k}\vec{\nabla} + \nabla^2\right) u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

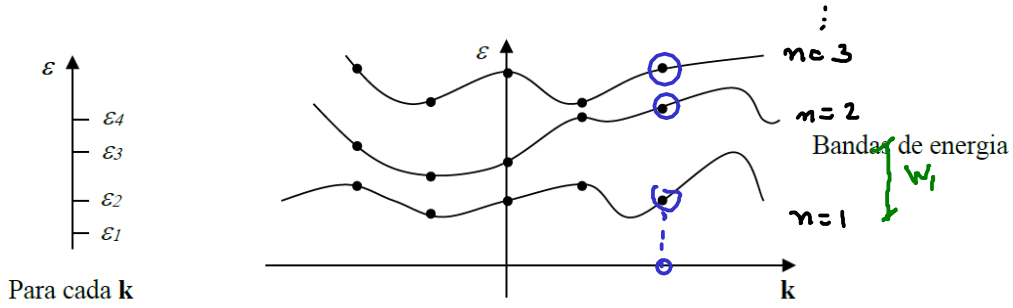
$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\left(i\vec{k} + \vec{\nabla}\right)^2 u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

logo:

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(i\vec{k}+\vec{\nabla}\right)^2 + U(\vec{r})\right]}_{\mathcal{H}(\vec{k})} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{n\vec{k}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Como $u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, temos um problema de autovalores p/ $\mathcal{H}(\vec{k})$ em uma célula unitária ⇒ autovalores discretos notados por n p/ cada valor de $\vec{k}$!

↳ p/ $V \to \infty$, conjunto de $\vec{k}$'s forma um contínuo ⇒ função $\varepsilon_n(\vec{k})$ p/ cada valor de n ⇒ bandas de energia



4. Velocidade média de um elétron de Bloch

Pode-se mostrar que:

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \langle \psi_{n\vec{k}} | \frac{\vec{p}}{m} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

↳ ver Ashcroft (apêndice E)

onde o gradiente é calculado no espaço recíproco.

↳ Elétrons podem ter velocidade média mesmo na presença do potencial cristalino ⇒ íons em posições de equilíbrio não espalham os elétrons!

↳ (com $\varepsilon_n(\vec{k}) = \hbar \omega_n(\vec{k})$, $v_n(\vec{k})$ funciona como uma velocidade de grupo associada a um pacote de ondas de Bloch centrado em $\vec{k}$!

Ocupação das bandas: metais vs isolantes

- Como há $N_{\vec{k}} = N_{cel}$ pontos $\vec{k}$ no interior da 1ZB e cada ponto $\vec{k}$ pode acomodar 2 elétrons (spin up e down), cada banda pode acomodar $2N_{cel}$ elétrons.

- Seja N o nº total de elétrons em uma célula primitiva. A ocupação das bandas é ditada por N e pela topologia das bandas:

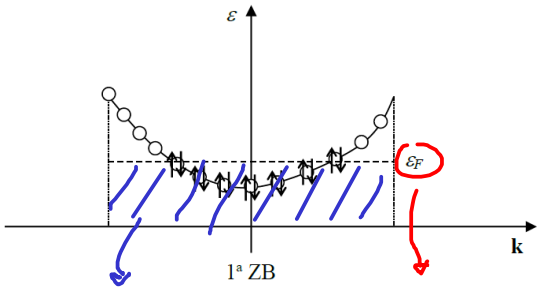
(i) N ímpar: ($= 2M+1$, M inteiro)

nº total de elétrons $= N \times N_{cel} = (2M+1) \times N_{cel}$

$= M \times 2N_{cel} + N_{cel}$

↳ No máximo M bandas totalmente preenchidas

↳ pelo menos uma banda parcialmente preenchida



níveis ocupados

energia de Fermi

↳ Como há uma banda parcialmente preenchida, o "custo energético" p/ excitar um elétron na vizinhança de E_F é baixo ⇒ metal

↳ Bandas totalmente preenchidas não contribuem p/ a condução (próx. capítulo).

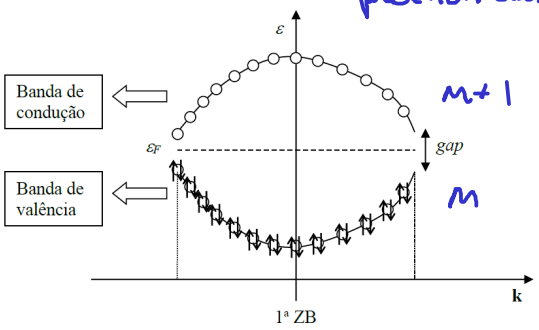
(ii) N par: ($= 2M$)

nº total de elétrons $= N \times N_{cel} = 2M \times N_{cel} = M \times 2N_{cel}$

↳ até M bandas totalmente preenchidas, mas... → caso A

↳ bandas próximas de E_F podem estar parcialmente ocupadas se houver superposição! → caso B

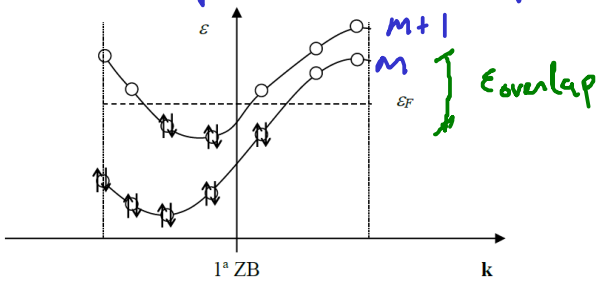
Caso A: M bandas totalmente preenchidas



↳ sistemas isolantes ou semicondutores (gap grande ou pequeno)

↳ excitações devem promover elétrons da banda de valência p/ a de condução ("custo energético" ~ ε_{gap})

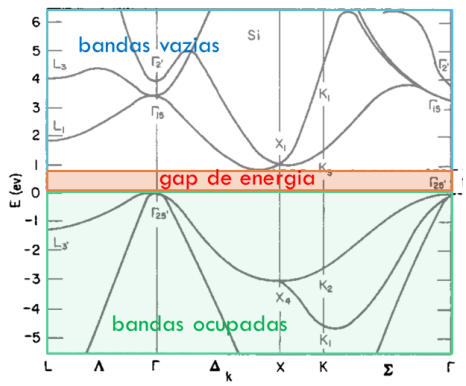
Caso B: bandas próximas de ε_F parcialmente ocupadas



↳ sistemas metálicos ou semimetálicos (sobreposição pequena)

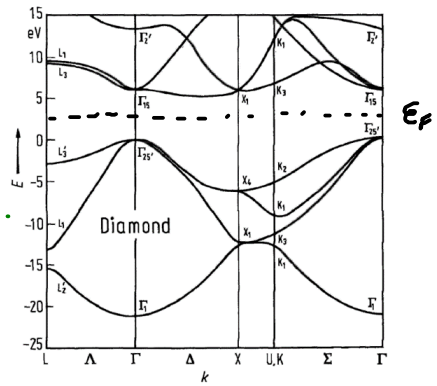
Exemplos realísticos:

Silício ($N = 4 \times 2 = 8$)



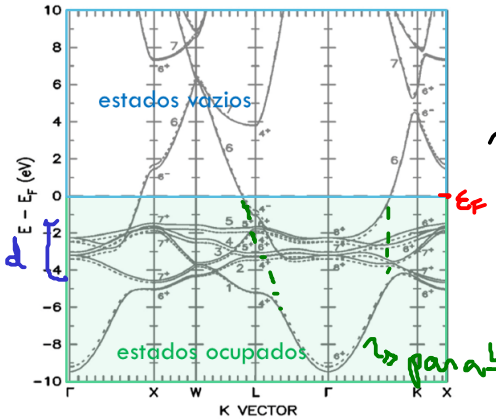
↳ Semicondutor

Diamante ($N = 4 \times 2 = 8$)



↳ Isolante

$\varepsilon(\vec{k})$

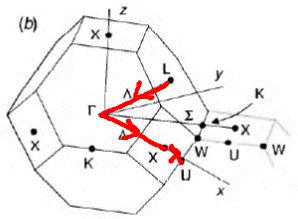


no Cobre ($N = 10 + 1$)

d s

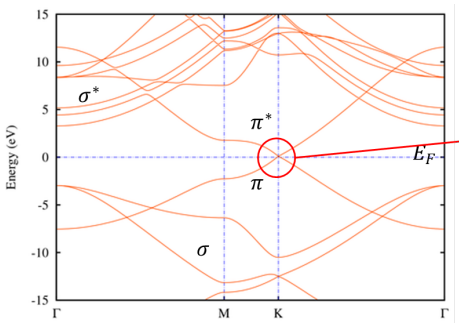
no Metal

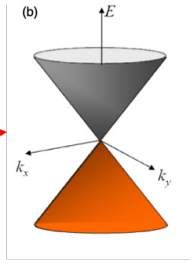
↳ parabólica → gás de elétrons livres!

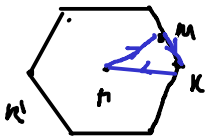


ZB da rede FCC

Grafeno ($N = 4 \times 2 = 8$)



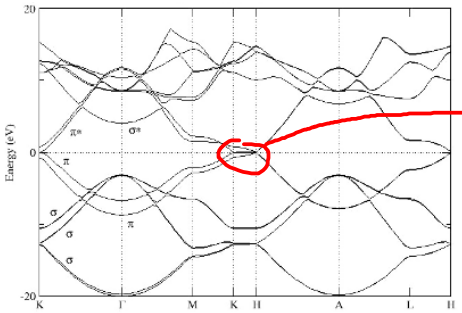




↳ cones de Dirac

↳ Semicondutor de gap zero!

Grafite ($N = 4 \times 4 = 16$)



→ superposição de bandas

↳ Semimetal!

⇒ Pesquise outras bandas, como a de metais alcalinos (Na, Li, ...), alcalinos terrosos (Ca, Mg, ...), semicondutores binários (GaAs, AlAs, ...), etc. Identifique os valores de N em cada caso (elétrons de valência apenas) e enquadre-os nos casos acima.

Obs: Os isolantes acima são conhecidos como <u>isolantes de banda</u>. Há ainda isolantes de Mott, onde a condução é bloqueada por fortes interações elétron-elétron e os isolantes topológicos, que admitem estados metálicos em suas bordas (2D) / superfícies (3D).

<u>Referências</u>:

- Apostila do prof. Capaz, seção 5.3
- Ashcroft, cap. 8
- Kittel, cap. 7