

FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

Luís Alcácer

Draft date: 16 de Fevereiro de 2013

NOTA SOBRE ESTE DRAFT

Este texto de Física do Estado Sólido, é uma reedição das notas das aulas da disciplina de Física do Estado Sólido ministrada aos alunos da licenciatura em Física Tecnológica do IST nos anos 1992 a 1994, com algumas adições que se considerarem relevantes, e é destinada, em primeiro lugar, aos colaboradores do IT da área da Electrónica Orgânica, e amigos.

Este texto é apenas um primeiro *draft*. Precisa de ser revisto, completado com problemas, e, em particular, as figuras precisam ser refeitas de acordo com especificações de uma eventual editora, se a sua publicação em livro vier a ser considerada.

Agradeço comentários, conselhos, críticas, sugestões e indicação de erros e/ou gralhas.

Luís Alcácer

e-mail: alcacer@lx.it.pt

NOTA SOBRE ESTE DRAFT	iii
PRÓLOGO	xi
1 IDENTIFICAÇÃO DAS QUESTÕES BÁSICAS	1
1.1 INTRODUÇÃO	3
1.2 GÁS DE ELECTRÕES	5
1.2.1 MODELO DE DRUDE	5
1.2.2 COLISÕES E TEMPO DE RELAXAÇÃO	7
1.2.3 LIVRE PERCURSO MÉDIO	9
1.2.4 CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA	9
1.2.5 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO DE UM ELECTRÃO LIVRE SUJEITO A FORÇAS EXTERIORES	10
1.2.6 EFEITO DE HALL	12
1.2.7 CONDUTIVIDADE AC DE UM METAL E PROPRIEDADES ÓPTICAS	16
1.2.8 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO GÁS DE ELECTRÕES	21
1.2.9 LIMITAÇÕES DO MODELO CLÁSSICO	25
1.3 AS QUESTÕES BÁSICAS	27
1.3.1 INTRODUÇÃO	27
1.3.2 HAMILTONIANO DE UM SÓLIDO	29
2 TEORIA DE SOMMERFELD PARA OS METAIS	35
2.1 INTRODUÇÃO	37
2.2 IDEIAS BÁSICAS	37
2.3 Propriedades termodinâmicas do gás de Fermi	44
2.3.1 Distribuição de Fermi-Dirac	44
2.3.2 Estados Excitados do Gás de Fermi — Representação do número de ocupação	51
2.4 Limitações do modelo do electrão livre	53
3 TIPOS DE SÓLIDOS E SIMETRIA	57
3.1 INTRODUÇÃO	59
3.2 SIMETRIA NOS CRISTAIS	62
3.3 ESPAÇO RECÍPROCO	70
3.4 DIFRACÇÃO	77
PROBLEMAS	89
4 TEORIA DE BANDAS	93
4.1 INTRODUÇÃO	95
4.1.1 Condições Fronteiras de Born-von Karman	98
4.1.2 Teorema de Bloch	100

4.1.3	Colisões. Processos Normais e Processos "Umklapp"	107
4.1.4	Comparação entre estados de Bloch e estados de Sommerfeld	108
4.2	ONDAS QUASE PLANAS	110
4.3	ESTRUTURA DE BANDAS DOS METAIS E SUPERFÍCIES DE FERMI	114
4.4	SIMETRIA DAS BANDAS DE ENERGIA	121
4.5	MÉTODO DAS COMBINAÇÕES LINEARES	123
4.5.1	Exemplo 1. Sólido unidimensional	127
4.5.2	Exemplo 2. Estrutura de Bandas do Cloreto de Césio	130
4.6	ESTRUTURAS DE BANDAS DE SEMICONDUTORES E DE METAIS	135
4.7	OUTROS MÉTODOS PARA CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS	141
4.7.1	Método das Ondas Planas Ortogonalizadas. Pseudopotencial	143
4.8	CONSEQUÊNCIAS DA ESTRUTURA DE BANDAS EM SEMICONDUTORES	148
4.8.1	Dinâmica de Electrões e "Buracos"	150
4.8.2	Massas Efectivas	155
4.8.3	Densidade de Portadores de Carga (Electrões e Buracos)	157
	COMPLEMENTOS DO CAPÍTULO 4	161
4A	POLÍMEROS CONJUGADOS	161
4A.1	INTRODUÇÃO	161
4A	BANDAS DE ENERGIA EM POLÍMEROS CONJUGADOS	162
4A.1	Bandas de Energia do Poliacetileno	163
4A.2	Bandas de Energia do PPV	164
4A	Breve Nota Sobre a Teoria do Funcional da Densidade	166
4A.1	Bandas de Energia calculadas pela teoria do funcional da densidade (DFT)	168
4A	DEFEITOS TOPOLÓGICOS —SOLITÕES E POLARÕES	168
4A	Propriedades de transporte	172
4A	Propriedades Ópticas	172
4A	Aplicações	173
5	EXCITAÇÕES ELEMENTARES	175
5.1	INTRODUÇÃO	177
5.2	INTERACÇÕES ÁTOMO-ÁTOMO: FONÕES	179
5.2.1	CRISTAL HARMÓNICO CLÁSSICO	180
5.2.2	COORDENADAS NORMAIS. FONÕES	190
5.2.3	CALOR ESPECÍFICO DAS VIBRAÇÕES DA REDE	196
5.2.4	TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE FONÕES	201
5.3	INTERACÇÕES ELECTRÃO-ELECTRÃO: QUASE-ELECTRÕES E PLASMÕES	206
5.3.1	INTRODUÇÃO	206
5.3.2	INTERACÇÃO DE COULOMB	206

5.4	INTERACÇÕES SPIN-SPIN: MAGNÕES	219
5.4.1	INTRODUÇÃO	219
5.4.2	ONDAS DE SPIN EM FERROMAGNETOS: MAGNÕES	220
5.4.3	ONDAS DE SPIN EM REDES COM BASE. FERRI E ANTIFERROMAGNETISMO	224
5.4.4	FERROMAGNETISMO NA VIZINHANÇA DA TEMPERATURA DE CURIE	225
5.4.5	MAGNETISMO ORDENADO DOS ELECTRÕES DE VALÊNCIA E DE CONDUÇÃO	229
5.4.6	OS MATERIAIS REAIS	231
5.5	INTERACÇÕES ELECTRÃO-BURACO. EXCITÕES	233
5.5.1	ESTADO FUNDAMENTAL E ESTADOS EXCITADOS	233
5.5.2	EXCITÕES DE WANNIER E SUA REPRESENTAÇÃO	237
5.5.3	EXCITÕES DE FRENKEL	240
5.5.4	Processos transferência de energia durante a vida dos excitões	241
5.6	CONCLUSÃO	246
	COMPLEMENTOS DO CAPÍTULO 5	247
5A	SEGUNDA QUANTIZAÇÃO. REPRESENTAÇÃO DO NÚMERO DE OCUPAÇÃO	247
6	INTERACÇÕES ELECTRÃO-FONÃO. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	253
6.1	INTRODUÇÃO	255
6.2	EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN	256
6.2.1	CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA	261
6.2.2	TEMPO DE RELAXAÇÃO E CONDUTIVIDADE NOS METAIS	264
6.2.3	CONDUTIVIDADE TÉRMICA E EFEITOS TERMOELÉCTRICOS	266
6.2.4	EFEITO DE HALL	272
7	INTERACÇÃO ELECTRÃO-ELECTRÃO MEDIADA POR FONÕES	
	SUPERCONDUTIVIDADE	275
7.1	ASPECTOS QUALITATIVOS	277
7.1.1	FENÓMENOS BÁSICOS	279
7.1.2	PORQUE É QUE UM SUPERCONDUTOR TEM RESISTÊNCIA ELÉCTRICA NULA	283
7.1.3	ORIGEM DA SUPERCONDUTIVIDADE. MECANISMO DE BCS	284
7.1.4	DISTRIBUIÇÃO DOS ELECTRÕES NUM SUPERCONDUTOR	284
7.1.5	TRANSIÇÃO METAL-SUPERCONDUTOR. SUPERCONDUTORES DO TIPO I E DO TIPO II	285
7.1.6	MATERIAIS CERÂMICOS SUPERCONDUTORES	287
7.1.7	SUPERCONDUTORES ORGÂNICOS	288
7.1.8	APLICAÇÕES DOS SUPERCONDUTORES	290

7.2	UM POUCO DE TEORIA	292
7.2.1	EQUAÇÕES DE LONDON	294
7.2.2	TEORIA DE GINSBURG-LANDAU	296
7.2.3	TEORIA DE BCS	298
7.2.4	EFEITOS DE JOSEPHSON	302
	COMPLEMENTOS DO CAPÍTULO 7	311
7A	TRANSIÇÕES DE FASE	311
7A.1	PARÂMETROS DE ORDEM	313
7A.2	EXPOENTES CRÍTICOS	315
7A.3	RENORMALIZAÇÃO	319
7B	INSTABILIDADES EM SÓLIDOS QUASE-UNIDIMENSIONAIS. CON- DUTORES E SUPERCONDUTORES ORGÂNICOS.	320
7B.1	INTRODUÇÃO	320
7B.2	INSTABILIDADE DE PEIERLS	321
7B.3	COMPETIÇÃO ENTRE VÁRIAS INSTABILIDADES NUM GÁS DE ELEC- TRÕES A UMA DIMENSÃO	326
7B.4	ESTRUTURAS, PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS E EFEITOS PRE- CURSORES	327
8	SEMICONDUCTORES	331
8.1	INTRODUÇÃO	333
8.2	ESTRUTURAS DE BANDAS TÍPICAS DE SEMICONDUCTORES	333
8.2.1	MASSAS EFECTIVAS	335
8.2.2	DENSIDADE DE PORTADORES DE CARGA (ELECTRÕES E BUR- COS)	338
8.2.3	LEI DA ACÇÃO DE MASSA	341
8.3	SEMICONDUCTORES DOPADOS	342
8.3.1	ESTADOS DOS DOPANTES NO ÂMBITO DA TEORIA DE BANDAS	342
8.3.2	ESTATÍSTICA DOS PORTADORES PARA DOPANTES	346
8.3.3	DENSIDADES EXTRÍNSECAS DE PORTADORES	349
8.3.4	SEMICONDUCTORES COMPENSADOS	352
8.3.5	ESTATÍSTICA DOS PORTADORES EM SEMICONDUCTORES DEGE- NERADOS	352
8.3.6	TRANSPORTE EM SEMICONDUCTORES	353
8.4	DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS DE SEMICONDUCTORES	356
9	PROPRIEDADES ÓPTICAS	361
9.1	INTRODUÇÃO	363
9.2	FOTÕES. PERSPECTIVA MACROSCÓPICA	364
9.3	DISPERSÃO E ABSORÇÃO. PERSPECTIVA MICROSCÓPICA	367
9.3.1	ABSORÇÃO E EMISSÃO DE RADIAÇÃO	367

9.4	CONSTANTE DIELECTRICA	375
9.5	MODOS ÓPTICOS EM CRISTAIS IÓNICOS — INTERACÇÃO FOTÃO-FONÃO	379
9.6	TRANSIÇÕES INTERBANDAS	383
9.7	ABSORÇÃO PELOS PORTADORES LIVRES	384
10	SUPERFÍCIES	387
10.1	ESTADOS EM SUPERFÍCIES	389
10.2	CRISTALOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES	391
10.2.1	ESPAÇO RECÍPROCO E DIFRAÇÃO	393
10.3	RELAXAÇÃO E RECONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES	394
10.4	FUNÇÃO DE TRABALHO	395
10.4.1	MEDIÇÃO DA FUNÇÃO DE TRABALHO	396
A	APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA	403
A.1	TEORIA DE GRUPOS EM MECÂNICA QUÂNTICA	405
A.2	POSTULADOS DA TEORIA DE GRUPOS	405
A.2.1	Elementos conjugados e classes	406
A.2.2	SIMETRIA MOLECULAR E GRUPOS DE SIMETRIA	407
A.2.3	Determinação do Grupo de Simetria de uma Molécula	408
A.3	TEORIA DAS REPRESENTAÇÕES	409
A.4	NOTAÇÕES	412
A.5	TEOREMA DA GRANDE ORTOGONALIDADE	413
A.5.1	Decomposição de uma representação redutível	414
A.6	APLICAÇÕES DA TEORIA DE GRUPOS DE SIMETRIA EM ESPECTROSCOPIAS	414
A.6.1	EXEMPLOS	414
A.7	TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS	417
B	APÊNDICE B	433
B1	ALFABETO GREGO	435
B2	CONSTANTES UNIVERSAIS MAIS COMUNS	436
B3	SÉRIES DE FOURIER E TRANSFORMADAS DE FOURIER	437
B4	MUDANÇA DE BASE E TRANSFORMAÇÕES DE SEMELHANÇA	439
B5	SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES SI	440
B6	EQUAÇÕES DE MAXWELL	441
B7	REVIÃO DE ELECTROSTÁTICA	443
B8	UNIDADES ATÓMICAS	445



UM POUCO DE HISTÓRIA

A física do estado sólido começou nos primeiros anos do século XX. Primeiramente, para explicar as propriedades dos metais, como uma extensão da teoria cinética dos gases e um pouco mais tarde, como uma extensão da física atômica, com a descoberta da difracção de raios-X e algumas previsões sobre as propriedades dos cristais.

Os metais, conhecidos como bons condutores da electricidade e do calor eram, já no final do século XIX, alvo de grande atenção. A descoberta do electrão, por J.J. Thomson em 1897 teve grande impacto nas teorias sobre a estrutura da matéria e sugeriu mecanismos simples para a condução nos metais. Em 1900, Drude¹ formulou uma teoria sobre a condução eléctrica e térmica dos metais, recorrendo a ideias da teoria cinética dos gases, então em moda. Considerou um metal, como um gás de electrões, em que as cargas que os compensam estariam ligadas a partículas mais pesadas e imóveis. Nessa altura, não havia noção precisa sobre o que seriam essas partículas.

Por seu turno, a constatação da existência de ordem no estado sólido vem de longa data. Já em 1665, Robert Hooke² especulou sobre a razão das formas regulares dos cristais, e decidira que estas eram uma consequência de um empacotamento regular de partículas esféricas. A cristalografia começou quando as relações entre as faces planas dos cristais foram sujeitas a medição. Em 1669 Niels Stensen (Professor de Anatomia em Copenhaga e Vigário apostólico do Norte) comparou os ângulos interfaciais numa colecção de cristais de quartzo. Um ângulo interfacial é definido como o ângulo entre linhas traçadas perpendicularmente a um par de faces. Stensen concluiu que os ângulos correspondentes em cristais diferentes eram sempre iguais. Após a invenção do goniómetro de contacto em 1780, esta conclusão foi verificada e alargada a outras substâncias. A constância dos ângulos interfaciais tem sido considerada a primeira lei da cristalografia.

No século XVIII já se sabia que um cristal era um arranjo tridimensional periódico de átomos. Os mineralogistas tinham descoberto que podiam identificar todas as faces de um cristal por índices que eram números inteiros pequenos, tendo Haüy³ demonstrado também que qualquer arranjo de partículas idênticas numa estrutura tridimensional periódica poderia ser descrito por uma lei envolvendo números inteiros.

¹Annalen der Physik 1, 566 e 3,369 (1900)

²Micrographia, or Some physiological Description of Minute Bodies made by Magnifying glasses with observations and Inquires thereupon (London: Jo. Martyn and Ja. Allestry, 1665)

³R.J.Haüy, Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, Paris, 1784; Traité de cristallographie, Paris, 1801.

PRÓLOGO

O estudo sistemático das estruturas cristalinas começou como uma extensão da física atômica, após a descoberta da difracção de raios-X e depois da publicação de uma série de artigos contendo cálculos sobre propriedades dos cristais. A 8 junho 1912, foi apresentado na Academia de Ciências de Munique, um artigo intitulado "Efeitos de interferência com raios Röntgen". Nesse artigo, Laue desenvolvia uma teoria elementar da difracção dos raios-X por uma estrutura periódica de átomos e Friedrich e Knipping relatavam as primeiras observações experimentais sobre a difracção desses raios, produzida pelos cristais. Esse trabalho mostrou claramente que os cristais são constituídos por estruturas periódicas de átomos.

IDENTIFICAÇÃO DAS QUESTÕES BÁSICAS

1.1 INTRODUÇÃO

Suponhamos que temos um fio de cobre, um pedaço de silício monocristalino e um cristal de quartzo.

Algumas das diferenças mais marcantes dos sólidos citados são, por exemplo, a cor, o brilho, a dureza e a ductilidade (deformabilidade plástica). A cor e o brilho são obviamente propriedades que têm que ver com a absorção e reflexão da luz—são propriedades de carácter electromagnético. Têm que ver com interacções entre a radiação electromagnética e a matéria. A dureza e a ductilidade são propriedades mecânicas. Têm a ver com a estrutura atómica e molecular—questões associadas ao conceito de ligação química.

Por estranho que pareça, talvez o mais simples de explicar, sejam as diferenças marcantes na resistência eléctrica destes sólidos. De facto, como toda a gente sabe, o cobre é um metal típico e por isso um bom condutor. A sua resistividade¹, ρ , à temperatura ambiente, é da ordem do $\mu\Omega\text{ cm}$. Se medirmos a resistividade eléctrica a várias temperaturas, verifica-se que ela aumenta quando se aumenta a temperatura, i.e., $d\rho/dT > 0$.

Por seu turno, o silício (puro), conhecido como um semiconductor, tem uma resistividade da ordem de $10^5\ \Omega\text{ cm}$, à temperatura ambiente, e esta diminui quando se aumenta a temperatura, i.e., $d\rho/dT < 0$. Também sabemos que o quartzo é um isolador. A sua resistividade é muito elevada. É da ordem de $10^{14} - 10^{16}\ \Omega\text{ cm}$, a $25\ ^\circ\text{C}$.

O que é a resistividade, ρ , (ou a condutividade, $\sigma = 1/\rho$)?

Sabemos que a corrente eléctrica de condução aparece quando há cargas (electrões) que se movem quando há um campo a actuar sobre elas. Experimentalmente, num condutor e para campos não muito intensos, é válida a lei de Ohm², $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$, sendo $\mathbf{J}$ a densidade de corrente, ou fluxo de carga que passa pela secção unitária do fio na unidade de tempo, $[\text{A m}^{-2}]$; σ , a condutividade $[\text{S m}^{-1}]$ ou $[\Omega^{-1}\text{ m}^{-1}]$ e $\mathbf{E}$ o campo aplicado $[\text{V m}^{-1}]$.

Podemos escrever

$$\mathbf{J} = -nev \quad (1.1)$$

¹Segundo a forma mais divulgada da lei (empírica) de Ohm (publicada em 1827), a resistência de um fio condutor, de comprimento ℓ e secção A , é $R = V/I$. V é a tensão aplicada (diferença de potencial), I , a corrente eléctrica e R , a resistência do fio, que pode ser expressa em termos da *resistividade* ρ : $R = \rho\ell/A$, sendo, portanto a resistividade dada por $\rho = RA/\ell$.

² $I = V/R$, e portanto $\mathbf{J} = \frac{1}{\rho}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}$. É importante compreender que para manter uma corrente eléctrica é preciso gastar energia. Um condutor, por si só, evolui no sentido de formar uma superfície equipotencial, anulando a corrente, uma vez que o campo no seu interior desaparece. Lembrando que a intensidade da corrente, I , é o fluxo de carga que passa pela secção do fio na unidade de tempo, a energia eléctrica consumida na unidade de tempo é $IV = I^2 R$. Esta energia é dissipada sob a forma de calor (calor de Joule): os electrões orientados pelo campo transferem essa energia para os iões, através de colisões, e aumentam assim a temperatura do fio.

INTRODUÇÃO

em que n é, por hipótese, o número de electrões por unidade de volume do condutor, e é a carga elementar (módulo da carga do electrão) e $\mathbf{v}$, a velocidade média dos electrões sob acção do campo eléctrico aplicado.

O que dá origem à corrente é o campo aplicado. Este provoca nos electrões uma velocidade orientada, a qual, no modelo de Drude, que veremos a seguir, se sobrepõe à velocidade caótica resultante das colisões com os iões positivos do sólido, cuja resultante é nula. Note-se que, segundo a lei de Ohm, as cargas não são aceleradas. O campo eléctrico equilibra o atrito das colisões e a velocidade média dos electrões mantém-se constante. Será que a lei de Ohm, ao estabelecer a proporcionalidade entre a velocidade e a força (força de Lorentz, $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$), i.e., $\mathbf{J} = -ne\mathbf{v} = \sigma\mathbf{E}$, é compatível com a lei de Newton?

Põem-se, desde já, duas questões importantes:

- A determinação e o significado físico de n (número de cargas por unidade de volume)
- A determinação e o significado físico de $\mathbf{v}$ (velocidade média dos electrões no sólido, sob a acção do campo exterior).

A primeira questão implica, desde já, a escolha de um modelo. Podemos, por exemplo, admitir que nos sólidos existem electrões livres e que n representa o número de electrões livres por unidade de volume. Assim, o cobre teria muitos electrões livres por unidade de volume, o silício teria muito menos e os sólidos isoladores, como o quartzo, não teriam quase nenhuns. Mas mesmo os isoladores teriam alguns, na medida em que é sempre possível neles medir uma condutividade não nula.

Serão os electrões, de facto, livres? Se o fossem, seriam acelerados, e a condutividade aumentaria com o tempo. Consideremos, então que n é o número de electrões que de uma maneira ou de outra, se podem mover. Como medir ou calcular esse número?

Outra questão, é que nos metais, como o cobre, $d\rho/dT > 0$, enquanto que nos semicondutores, como o silício, $d\rho/dT < 0$. Será que o número de electrões varia com a temperatura? Ou será a velocidade que varia com a temperatura? Ou ambos? De que modo?

1.2 GÁS DE ELECTRÕES

1.2.1 MODELO DE DRUDE

Algumas respostas a estas questões foram dadas por Drude, em 1900³. O seu modelo consistia em admitir que, num metal, alguns dos electrões se libertam dos átomos e ficam livres, deixando iões que ficam fixos. A resistência eléctrica seria devida a colisões desses electrões com os iões fixos.

O modelo de Drude, transposto para a actualidade, considera que os electrões de valência do metal são independentes e livres, e os iões positivos (núcleo+electrões internos ou do *cerne*) ficam imóveis. Num metal, o núcleo e o cerne mantêm a mesma configuração que no átomo livre, mas os electrões de valência separam-se dos iões e formam um gás de electrões, podendo mover-se livremente (Fig.1.1).

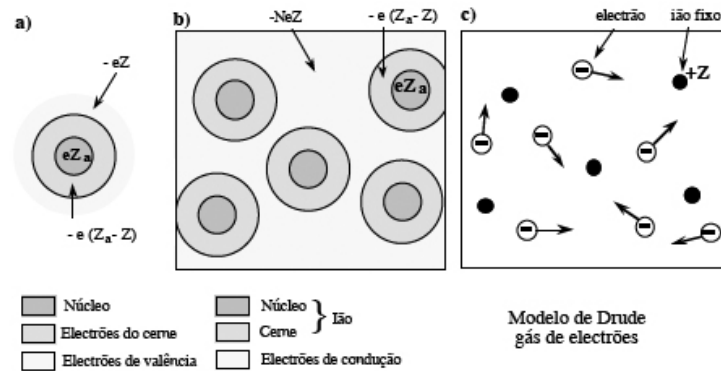


Figura 1.1: a) Representação esquemática de um átomo livre. b) Num metal, o núcleo e o cerne mantêm a mesma configuração que no átomo livre, mas os electrões de valência separam-se dos iões e formam um gás de electrões, c), que podem mover-se livremente como as partículas de um gás.

No modelo de Drude, supõem-se desprezáveis as interacções electrão-electrão e electrão-ião, sendo apenas consideradas as colisões dos electrões com os iões pontuais. Por esta razão o modelo é também conhecido como modelo do electrão livre.

Um átomo isolado de um elemento metálico tem um núcleo de carga $+eZ_a$, em que e é a carga elementar ($e = 1.60 \times 10^{-19}$ C) e Z_a é o número atómico. O núcleo está envolvido

³Note-se que o electrão tinha sido descoberto, três anos antes, por Joseph Thomson.

pelo gás de electrões, de carga $-eZ_a$, sendo os electrões da camada exterior, fracamente ligados ao núcleo, numericamente iguais a Z , chamados electrões de valência. No metal, o conjunto dos NZ electrões de valência provenientes de um conjunto de N átomos e que podem mover-se livremente, sobre um fundo de iões pesados e imóveis, são chamados electrões de condução.

A densidade do gás de electrões, que conta apenas com os electrões de condução, é chamada a densidade electrónica e calcula-se do seguinte modo:

Um metal contém 6.022×10^{23} átomos por mole (número de Avogadro, N_A) e ρ/M moles por cm^3 (ρ =massa específica em g/cm^3 , M =massa atómica do elemento). Como cada átomo contribui com Z electrões, o número de electrões por cm^3 é

$$n = \frac{N_A Z \rho}{M} \quad (1.2)$$

ou

$$n = \frac{Z}{V_0} \quad (1.3)$$

sendo V_0 o volume correspondente a cada átomo. Um outro parâmetro muito utilizado é o raio da esfera cujo volume é igual a V_0 , vindo portanto:

$$n = \frac{Z}{V_0} = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \quad (1.4)$$

A r_0 chama-se *raio metálico* (normalmente expresso em ångstrom, Å).

Note-se que r_0 não é, de modo algum, o raio atómico ou o raio iónico. Nem deve ser confundido com esses parâmetros. No modelo de Drude, os iões são pontuais, e $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ é o volume disponível para os Z electrões de condução provenientes de cada átomo.

Os valores de n são tipicamente da ordem de 10^{22} cm^{-3} (10^{28} m^{-3}). No caso do cobre $r_0 = 1.41 \text{ Å}$, $Z = 1$, existem 8.5×10^{22} átomos/ cm^3 sendo, portanto, $n = 8.5 \times 10^{22}$ electrões/ cm^3 . Na Tabela 1.1 dão-se valores das densidades electrónicas de alguns metais comuns.

Note-se que as densidades, referidas na tabela, são cerca de mil vezes mais altas do que as de um gás perfeito a pressões e temperaturas normais (N_2 a PTN tem $n \approx 2.7 \times 10^{19}$ moléculas/ cm^3). O modelo de Drude trata o gás de electrões denso do metal pelos métodos da teoria cinética de um gás neutro e diluído.

Em resumo, no modelo de Drude:

— As interacções electrão-electrão, entre colisões, são desprezadas—aproximação do electrão independente.

Tabela 1.1: *Densidades electrónicas no modelo de Drude*

Elemento	Z	$n/10^{22}\text{cm}^{-3}$	$r_0/\text{\AA}$
Li (78 K)	1	4.70	1.72
Na (5 K)	1	2.65	2.08
K (5 K)	1	1.40	2.57
Rb (5 K)	1	1.15	2.75
Cs (5 K)	1	0.91	2.98
Cu	1	8.47	1.41
Ag	1	5.86	1.60
Au	1	5.90	3.01
Fe	2	17.0	1.12
Zn	2	13.2	1.22
Al	3	18.1	1.10
Sn	4	14.8	1.17
Bi	5	14.1	1.19

— As interacções electrão-ião, entre colisões, são desprezadas. Os núcleos são tratados como uma carga de fundo, positiva e uniforme—aproximação do electrão livre.

1.2.2 COLISÕES E TEMPO DE RELAXAÇÃO

A palavra gás tem a mesma origem que caos. Um gás é visualizado como um conjunto de partículas que se movem de um modo caótico. Cada partícula move-se, a alta velocidade, em linha recta, até colidir com outra, ou até colidir com as paredes do recipiente onde o gás está contido, sofrendo uma mudança de trajectória, de um modo semelhante ao movimento de bolas de bilhar. Num gás, as distâncias entre moléculas são, em média, muito maiores do que as dimensões das moléculas, pelo que as forças intermoleculares são desprezáveis e só a energia cinética translacional tem valores significativos. A lei dos gases perfeitos, $PV = nRT$, em que P =pressão, V =volume, n =número de moles, R =constante dos gases perfeitos e T =temperatura absoluta, é uma relação empírica e que pode ser explicada com base no movimento livre das moléculas, sem interacções, para além das colisões. Este modelo é a base da teoria cinética dos gases, que é um movimento caótico de massas pontuais.

A teoria cinética dos gases permite chegar a um conjunto considerável de conceitos de grande importância e que podem deduzir-se de um modo muito simples. Um dos conceitos

mais importantes é o de velocidade média, v_0 .⁴ Uma vez estabelecida a relação entre velocidade média e temperatura, pode calcular-se o número médio de colisões que uma partícula sofre, por segundo. A distância média percorrida entre colisões é o *livre percurso médio*, podendo assim definir-se um *tempo médio entre colisões*, τ .

No modelo de Drude, as colisões ocorrem entre os electrões e os iões fixos e são consideradas responsáveis pela resistência eléctrica. Estas colisões são eventos instantâneos que alteram abruptamente a velocidade dos electrões. No instante da colisão, o electrão esquece-se da sua velocidade anterior, emergindo com uma velocidade média dada pela equação $3/2 k_B T = 1/2 m v_0^2$, (k_B =constante de Boltzmann). Embora esse modelo esteja muito longe de explicar todos os factos, dá uma descrição qualitativa razoável em muitos aspectos. A ideia básica é a de que os electrões sofrem colisões instantâneas, com uma probabilidade $1/\tau$, por unidade de tempo, sendo τ o tempo médio entre colisões, e que viajam livremente entre colisões.

A probabilidade de colisões, no tempo dt , é dt/τ , sendo τ independente, quer das posições dos electrões, quer das suas velocidades.

O tempo τ é conhecido por *tempo médio entre colisões* ou *tempo de relaxação*. Significa que um electrão tomado ao acaso, num dado instante, mover-se-á, em média, um tempo τ , até à próxima colisão, e ter-se-á movido, em média, um tempo τ , desde a sua última colisão.

Supõe-se que, após cada colisão, os electrões emergem com velocidades não correlacionadas com as suas velocidades anteriores, sendo as suas direcções aleatórias. As velocidades médias dependem apenas da temperatura da região onde ocorre a colisão. Quanto mais quente for o local da colisão, maior será a velocidade com que os electrões emergem das colisões.

Colisões com quê? Pode perguntar-se. Drude pensava que era com os núcleos dos iões. Hoje sabe-se que as colisões se dão com os iões, quando fora das suas posições de equilíbrio (vibrações térmicas ou fonões como veremos). Contrariamente ao que se passa num gás perfeito, os electrões não sofrem muitas colisões entre si, facto que iremos estudar mais tarde. Uma compreensão qualitativa (e nalguns casos, quantitativa) da condução em metais, é possível, assumindo simplesmente que existe um mecanismo de colisões, sem ser necessário especificar detalhadamente esse mecanismo.

⁴Note-se que, num volume macroscópico de gás, a velocidade resultante é nula.

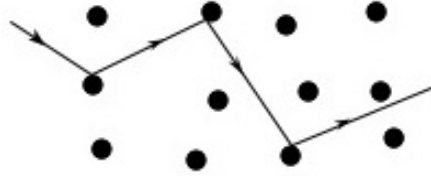


Figura 1.2: Trajectória de um electrão de condução colidindo com os iões, de acordo com o modelo de Drude.

1.2.3 LIVRE PERCURSO MÉDIO

Drude recorreu portanto à relação clássica de equipartição de energia

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.5)$$

donde se pode concluir que, à temperatura ambiente, $v_0 \approx 10^7$ cm/s, sendo $\tau \approx 10^{-14}$ s, como veremos mais tarde.

Definiu também um livre percurso médio, $\ell = v_0 \tau$, que nas circunstâncias anteriores será de cerca de 10 Å, valor que é da ordem de algumas distâncias interatómicas, e que, portanto, está de acordo com o pressuposto de que os electrões colidem com os iões fixos. Veremos, mais tarde que os valores de v_0 são da ordem de 10^8 cm/s, correspondendo a valores de ℓ , da ordem de 100 Å, e, portanto, incompatíveis com a imagem simplista de colisões de electrões com os iões imóveis.

1.2.4 CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA

Admitamos que, por acção de um campo eléctrico, os electrões se deslocam⁵ num meio viscoso, ou com uma força de atrito proporcional à *velocidade de deriva*, $\mathbf{v}_d$. A equação do movimento para um electrão será

$$m \frac{d\mathbf{v}_d}{dt} = -e\mathbf{E} - \gamma \mathbf{v}_d \quad (1.6)$$

⁵Notar que, neste modelo, os electrões se deslocam aleatoriamente com velocidades em todas as direcções, de módulo v_0 , apenas dependente da temperatura. Esta velocidade nada tem que ver com o campo aplicado. A velocidade resultante do campo aplicado é a *velocidade de deriva* (drift) e será designada por $\mathbf{v}_d$.

que se pode integrar facilmente⁶. Resolvendo a equação com a condição inicial $\mathbf{v}_d = 0$ para $t = 0$, obtem-se

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\mathbf{E}}{\gamma}(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}) \quad (1.7)$$

Esta formula sugere um tempo de relaxação, $\tau = \frac{m}{\gamma}$, podendo escrever-se

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (1.8)$$

Após um tempo da ordem de τ , (tempo de relaxação), a velocidade atinge um estado estacionário cuja velocidade é $\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}$.

Podemos então escrever:

$$\mathbf{J} = -nev = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E} \quad (1.9)$$

e

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.10)$$

Temos, assim, uma expressão da condutividade, que está de acordo com a experiência (lei de Ohm), mas que introduz o parâmetro, τ , ou *tempo de relaxação*, que carece de uma investigação aprofundada.

Vimos que a velocidade $\mathbf{v}$, é proporcional ao campo aplicado $\mathbf{E}$. Pode, assim, definir-se uma nova grandeza, a mobilidade, μ , tal que $\mathbf{v} = \mu\mathbf{E}$, ou

$$\sigma = n\mu e \quad (1.11)$$

sendo

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (1.12)$$

Note-se que as unidades de μ são $[\mu]_{SI} = \frac{\text{m s}^{-1}}{\text{V m}^{-1}} = \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

1.2.5 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO DE UM ELECTRÃO LIVRE SUJEITO A FORÇAS EXTERIORES

A partir do conceito de tempo de relaxação pode obter-se a equação do movimento para os electrões num metal (uma generalização da eq. 1.6), a que chamaremos “livres”, (notar o entre aspas) submetidos a forças exteriores, seguindo o raciocínio seguinte:

1. Quando actuados por uma força $\mathbf{F}(t)$, devida a campos exteriores, os electrões adquirem um momento médio $\mathbf{p}(\mathbf{t})$.

⁶ $\int \frac{dx}{a+bx} = \frac{1}{b} \ln(a+bx)$

2. Num intervalo de tempo dt , uma fracção $\frac{dt}{\tau}$ do conjunto dos electrões do metal sofrerá colisões.

Se admitirmos que após uma colisão, o momento médio por electrão é nulo (colisões aleatórias), a variação média do momento por electrão num intervalo de tempo dt é dada aproximadamente por:

$$d\mathbf{p} = \mathbf{F}(t)dt - \mathbf{p}\frac{dt}{\tau} \quad (1.13)$$

ou

$$\boxed{\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}(t) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}} \quad (1.14)$$

que é portanto a equação geral do movimento de um electrão “livre” num condutor sujeito a uma força exterior, $\mathbf{F}(t)$. O termo $-\frac{\mathbf{p}}{\tau}$ é equivalente a um coeficiente de atrito.

Usando a equação do movimento 1.14, atendendo a que para a condutividade eléctrica,

$$\mathbf{F}(t) = -e\mathbf{E} \quad (1.15)$$

e tendo em conta que no estado estacionário $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0$, obtém-se:

$$-e\mathbf{E} = \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (1.16)$$

Atendendo a que $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$, vem,

$$\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \quad (1.17)$$

e consequentemente:

$$\mathbf{j} = -nev = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E} \quad (1.18)$$

sendo portanto a condutividade dada por

$$\boxed{\sigma = \frac{\mathbf{j}}{\mathbf{E}} = \frac{ne^2\tau}{m}} \quad (1.19)$$

que é idêntica à expressão 1.10.

Os valores de τ são da ordem de 10^{-14} a 10^{-15} s, à temperatura ambiente, para as resistividades dos metais típicos como o cobre, uma vez que ρ é da ordem do $\mu\Omega\text{cm}$. O livre percurso médio ($\ell = v_0\tau$) será então da ordem de 1 a 10 Å ($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$) e a velocidade média v_0 da ordem de 10^7cm s^{-1} , valor que, como já vimos, pode ser estimado a partir da equipartição (clássica) de energia $1/2 mv_0^2 = 3/2 k_B T$.

O livre percurso médio, ℓ , é da ordem das distâncias inter-atómicas o que é consistente com as ideias de Drude, (colisões dos electrões com os iões pesados). No entanto, a baixas

temperaturas os valores das grandezas acima referidas não estão de acordo com o modelo de Drude. Para o cobre monocristalino a $T = 4\text{ K}$, $\tau = 2 \times 10^{-9}\text{ s}$, $v_0 = 1.57 \times 10^8\text{ cm s}^{-1}$, dando para ℓ um valor de cerca de 3 milímetros, ou seja cerca de 10^7 vezes a distância entre átomos vizinhos. Estes valores são clara evidência de que os electrões não se movem aleatoriamente, colidindo simplesmente com os iões, como Drude supôs. Para compreender esses valores é necessário admitir que a rede cristalina é dinâmica e fazer uso da mecânica quântica.

Apesar disso, podemos continuar a utilizar, em muitas situações, as ideias e os conceitos de Drude, mesmo sem uma compreensão precisa sobre a causa das colisões. Existem muitos parâmetros independentes de τ , que ainda hoje são de interesse fundamental, uma vez que o tratamento quantitativo preciso dos tempos de relaxação continua a ser um dos pontos fracos das actuais teorias do transporte, nomeadamente da condutividade eléctrica. Em resultado disso, alguns desses parâmetros independentes de τ fornecem, em muitos casos, informação de bastante confiança.

A condutividade eléctrica dos sólidos varia entre cerca de $10^{-20}\text{ S cm}^{-1}$ (siemen por centímetro) ou ($\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$), ou no sistema SI, 10^{-18} S m^{-1} , para os isoladores, até ∞ para os supercondutores. Na Tab.1.2, apresentam-se valores da condutividade e de τ para alguns metais comuns, a duas temperaturas diferentes.

Dentro de certa medida, o modelo também explica a variação da resistividade dos metais com a temperatura, na medida em que, um aumento da temperatura implica maior número de colisões.

Vejamos como se conseguem obter experimentalmente valores de n .

1.2.6 EFEITO DE HALL

Em 1879, E. H. Hall⁷ realizou uma experiência com o fim de determinar se a influência de um campo magnético exterior aplicado a um fio metálico, gerava uma força sobre o fio, ou só sobre os transportadores de carga (que agora chamamos electrões), em movimento. Hall pensava que, se a força do campo magnético se exercia sobre os electrões, a corrente deveria ser desviada para um dos lados do fio, aumentando a sua resistência. Não tendo conseguido observar esse aumento de resistência, concluiu que tal não acontecia porque os electrões não podiam sair do fio, devendo, por essa razão, gerar uma tensão eléctrica, perpendicular a este, o que, de facto, observou. Hoje, sabe-se que, em determinados materiais, há também um aumento da resistência, chamado *magnetoresistência*.

⁷Am. J. Math.2,287 (1879)

IDENTIFICAÇÃO DAS QUESTÕES BÁSICAS

Tabela 1.2: Valores da condutividade e de τ para alguns metais comuns, a duas temperaturas diferentes. Um exercício útil consiste em comparar estes valores com os calculados a partir da tabela 1.1.

Elemento	$\sigma/\mu\Omega\text{ cm}$ ($T = 77\text{ K}$)	$\sigma/\mu\Omega\text{ cm}$ ($T = 273\text{ K}$)	$\tau/10^{-14}\text{ s}$ ($T = 77\text{ K}$)	$\tau/10^{-14}\text{ s}$ ($T = 273\text{ K}$)
Li	1.04	8.55	7.3	0.88
Na	0.8	4.2	17	3.2
K	1.38	6.1	18	4.1
Rb	2.2	11	14	2.8
Cs	4.5	18.8	8.6	2.1
Cu	0.2	1.56	21	2.7
Ag	0.3	1.51	20	4-0
Au	0.5	2-04	12	3-0
Fe	0.66	8.9	3.2	0.24
Zn	1.1	5.5	2.4	0.49
Al	0.3	2.45	6.5	0.80
Sn	2.1	10.6	1.1	0.23
Bi	35	107	0.072	0.023

A experiência de Hall está esquematizada na Fig. 1.3. Se fizermos passar uma corrente eléctrica na direcção do eixo dos xx e aplicarmos um campo magnético (cujo valor da indução⁸ é $\mathbf{B}$) na direcção dos eixo dos yy , cada electrão estará sujeito a uma força de Lorentz que o obriga a desviar-se na direcção do eixo dos zz .

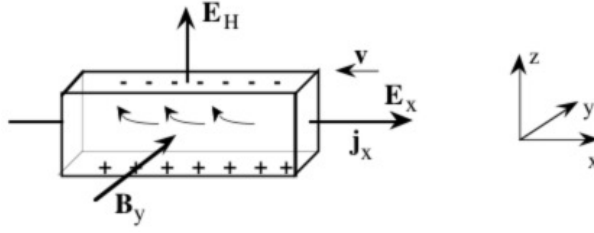


Figura 1.3: Efeito de Hall. a) Electrões acelerados pelo campo eléctrico $\mathbf{E} = \mathbf{E}_x$, para a esquerda, e deflectidos para cima, por acção do campo magnético $\mathbf{B} = \mathbf{B}_y$. A acumulação de cargas à superfície gera um campo de Hall, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_H$ (segundo zz), que impede a acumulação de mais cargas, no estado estacionário.

Em consequência, haverá uma acumulação de electrões num dos lados da amostra e uma deficiência no outro lado. À medida que as cargas se acumulam, cria-se um campo eléctrico na direcção do eixo dos zz , chamado campo (ou tensão) de Hall, que se opõe ao movimento e à continuação da acumulação. Chama-se *coeficiente de Hall*, R_H , à razão $\frac{E_H}{j_x B}$ e à razão $\frac{E_x}{j_x}$, chama-se *magnetorresistência transversa*, $\rho(\mathbf{H})$.

Para calcular o coeficiente de Hall e a magnetorresistência, recorreremos à equação do movimento (eq.1.14), atendendo a que a força de Lorentz é⁹ $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, vindo portanto:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{B} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (1.20)$$

Como, no estado estacionário, $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0$, e supondo que $\mathbf{E}$ e $\mathbf{p}$ podem ter componentes em x , y e z , mas que o campo magnético só tem componente em y (ver Fig.1.3), obtemos as

⁸As equações seguintes estão escritas no sistema internacional, SI,—Ver apêndice. No sistema de Gauss (cgs), $\mathbf{B}$ deve ser substituído por $\mathbf{B}/c$. É, no entanto, habitual usar $\mathbf{H}$ (em gauss) em vez de $\mathbf{B}$, uma vez que em sólidos não magnéticos (ou pouco magnéticos) $\mathbf{B} \approx \mathbf{H}$. Note-se, no entanto, que a unidade de $\mathbf{H}$ é o oersted e a unidade de $\mathbf{B}$, o gauss.

⁹Usaremos a notação $\times$ para o produto externo entre dois vectores.

três componentes da equação 1.20:

$$\begin{cases} -eE_x + \frac{eB}{m}p_z - \frac{p_x}{\tau} = 0 \\ -eE_y - \frac{p_y}{\tau} = 0 \\ -eE_z + \frac{eB}{m}p_x - \frac{p_z}{\tau} = 0 \end{cases} \quad (1.21)$$

$\frac{eB}{m}$ tem dimensões de uma frequência, (s^{-1}), e chama-se frequência ciclotrónica ou frequência do ciclotrão, ω_c ,

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (1.22)$$

e representa a frequência do movimento de um electrão “livre” em torno do campo magnético aplicado.

Do sistema (1.21), pode também ver-se que a resistência (medida segundo x) não depende do campo (magnetorresistência nula neste modelo). De facto, da 1ª equação, no estado estacionário, $j_z = 0$ ($p_z = 0$ — os electrões não podem sair do condutor) e $j_x = \sigma E_x$, que dá, portanto, para a resistência, o mesmo valor que na ausência de campo.

Pelo mesmo argumento ($p_z = 0$) e combinando a 1ª com a 3ª equações do sistema, obtém-se o valor do campo de Hall, E_H , que deverá compensar a componente E_z , ou seja $E_H = -E_z = -\frac{eB\tau}{m}E_x$.

Se atendermos a que $j_x = \sigma E_x = \frac{ne^2\tau}{m}E_x$, vem para o coeficiente de Hall, $R_H = \frac{E_H}{j_x B}$

$$\boxed{R_H = -\frac{1}{ne}} \quad (1.23)$$

Note-se que o sinal do coeficiente de Hall é o mesmo dos transportadores de carga, $-e$.

Na vida real, R_H depende de $\mathbf{B}$, da temperatura e da qualidade de amostra e tem por vezes o sinal errado. Na tabela 1.3 apresentam-se, a título de exemplo, os valores do coeficiente de Hall para alguns metais.

Veremos mais tarde que se podem considerar transportadores de carga positivos a que chamaremos buracos, cuja densidade designaremos por p . Nesse caso o coeficiente de Hall será positivo.

$$\boxed{R_H = -\frac{1}{ne}} \text{ para electres; } \boxed{R_H = +\frac{1}{pe}} \text{ para buracos} \quad (1.24)$$

O número (densidade) e o tipo de transportadores de carga (electrões, n , ou buracos, p) podem ser, portanto, medidos, recorrendo ao efeito de Hall. Este tipo de medida é

Tabela 1.3: *Coefficientes de Hall, à temperatura ambiente, de alguns metais.*

Metal	Valência	$R_H/10^{-10} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$
Li	1	-1.70
Na	1	-2.357
K	1	-4.451
Rb	1	-5.04
Cu	1	-0.54
Be	2	+2.43
Mg	2	-0.83
In	3	+1.596
Al	3	+1.022

de grande utilidade na caracterização de semicondutores dopados (contendo átomos de valência diferente). Com esta experiência é possível medir concentrações da ordem de 10^{12} electrões por cm^3 , ou seja, da ordem de um electrão proveniente de um átomo dador em 10^{10} átomos de silício, por exemplo.

Vimos como podemos determinar experimentalmente um valor de n , mesmo que não saibamos ainda exactamente o que ele significa. Deve também dizer-se que se poderão obter valores de n diferentes, consoante a experiência feita e consoante o modelo utilizado, pois não é possível fazer uma contagem dos electrões como se estes fossem objectos comuns.

1.2.7 CONDUTIVIDADE AC DE UM METAL E PROPRIEDADES ÓPTICAS

Da quarta equação de Maxwell num meio material, $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ (ver apêndice A2) e das relações $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ e $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ podemos deduzir para campos oscilantes da forma $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ que dão $\frac{d\mathbf{E}}{dt} = i\omega \mathbf{E}$,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + i\omega \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.25)$$

ou

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\sigma + i\omega \varepsilon) \mathbf{E} \quad (1.26)$$

donde se pode inferir uma condutividade complexa da forma

$$\sigma_{\text{complexa}} = \sigma + i\omega \varepsilon \quad (1.27)$$

ou

$$\nabla \times \mathbf{H} = i\omega \left(\varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} \quad (1.28)$$

donde se pode inferir uma permissividade complexa da forma

$$\varepsilon_{complexa} = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \quad (1.29)$$

conclui-se assim que a parte real da condutividade complexa é a condutividade, e a parte imaginária é a permissividade. A parte real da permissividade complexa é a permissividade e a parte imaginária é a condutividade:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(\sigma) &= \sigma & \operatorname{Re}(\varepsilon) &= \varepsilon \\ \operatorname{Im}(\sigma) &= \omega \varepsilon & \operatorname{Im}(\varepsilon) &= -\frac{\sigma}{\omega} \end{aligned}$$

POLARIZABILIDADE ELECTRÓNICA E PERMISSIVIDADE

Quando um material é sujeito a um campo eléctrico, cada um dos seus electrões vai deslocar-se por acção do campo, dando origem a um momento dipolar não permanente ou induzido, proporcional ao campo

$$\boldsymbol{\mu}_i = -e \mathbf{r} = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E} \quad (1.30)$$

em que $\mathbf{r}$ é o desvio relativamente à posição de equilíbrio do electrão, que varia por acção do campo e α é a polarizabilidade.

Por outro lado, a equação de movimento a que obedece o vector posição do electrão $\mathbf{r}$, quando sujeito a um campo, é

$$m \left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = \mathbf{F} = -e \mathbf{E} \quad (1.31)$$

sendo o primeiro termo a aceleração, o segundo, a força de atrito com o coeficiente $1/\tau$ e $\mathbf{F} = -e \mathbf{E}$, a força de Lorenz.

Na presença de um campo oscilante da forma $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ que implica oscilações em $\mathbf{r}$, da forma $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{i\omega t}$. Fazendo as derivadas na equação 1.31 obtém-se

$$m \left(-\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau} \right) \mathbf{r} = -e \mathbf{E}$$

donde se deduz

$$\mathbf{r} = -\frac{e}{m} \frac{1}{-\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \mathbf{E}$$

No modelo de Drude, há n electrões livres com tempo de relaxação τ , donde resulta uma polarização (que é o momento dipolar por unidade de volume) da forma $\mathbf{P} = n \boldsymbol{\mu}_i = -n e \mathbf{r}$, ou seja

$$\mathbf{P} = \frac{n e^2}{m} \frac{1}{-\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \mathbf{E}$$

Mas, atendendo a 1.30, $\mathbf{P} = n \boldsymbol{\mu}_i = \varepsilon_0 n \alpha \mathbf{E}$, donde

$$n \alpha = \frac{n e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{-\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}}$$

vindo para a permissividade, que é $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + n \alpha)$ (ver apêndice A3)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{n e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{-\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \right) \quad (1.32)$$

Temos agora várias situações:

Para baixas frequências $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ (note-se que $\tau \approx 10^{13}$ s), dá

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - i \frac{n e^2 \tau}{\varepsilon_0 m \omega} \right)$$

Os n electrões livres dão a condutividade de Drude

$$\sigma_0 = -Im(\varepsilon)\omega = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (1.33)$$

Para frequências elevadas $\omega \gg \frac{1}{\tau}$ os n electrões dão uma permissividade

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{n e^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \right)$$

ou

$$\boxed{\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)} \quad (1.34)$$

em que ω_p é chamada a *frequência do plasma* e é dada por

$$\boxed{\omega_p^2 = \frac{n e^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (1.35)$$

Para frequências intermédias, podemos partir da expressão 1.32. Multiplicando o segundo membro de dentro do parêntesis por i e simplificando, vem usando 1.33

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega (1 + i \omega \tau)} \right)$$

que, atendendo à relação 1.29 dá

$$\sigma(\omega) = -Im(\varepsilon)\omega = \frac{\sigma_0}{1 + i \omega \tau} \quad (1.36)$$

Se calcularmos o valor de $\sigma(\omega)$ para diversas gamas de frequências, constata-se que, no limite das baixas frequências ($\omega \ll \frac{1}{\tau}$), a condutividade a.c. (corrente alterna) se reduz à condutividade d.c. (corrente contínua) de Drude, adquirindo uma componente imaginária significativa à medida que ω se aproxima de $1/\tau$, havendo uma indeterminação quando $\omega = 1/\tau$. No extremo das muito altas frequências ($\omega \gg \frac{1}{\tau}$), a condutividade é um imaginário puro $\sigma(\omega) = -i \frac{\sigma_0}{\omega \tau}$. Numa região intermédia, mas ainda de altas frequências (em que $\omega > \frac{1}{\tau}$), a condutividade é complexa e o seu módulo é dado por $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega \tau} = \frac{ne^2}{m\omega}$. Note-se que nesta região a condutividade não depende de τ .

Uma condutividade complexa apenas introduz uma componente da corrente $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ que está desfasada de $\mathbf{E}$ de 90° .

Suponhamos uma onda electromagnética plana $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ em que¹⁰ $k = \{\mathbf{k}\} = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon}$. Para $\varepsilon < 0$, mas real, $k = i \alpha$ (k é imaginário puro), com $\alpha = \omega \sqrt{-\mu_0 \varepsilon}$. Teremos

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\alpha r} e^{-i \omega t}$$

Esta equação significa que a onda electromagnética decai exponencialmente, no espaço, isto é, não se propaga, a menos de uma pequena penetração. Não há perdas. A radiação incidente é reflectida.

Para ε complexo¹¹

$$k = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon} \approx \omega \sqrt{\mu_0} \sqrt{i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega}} = \sqrt{\frac{\omega \mu_0 \sigma_0}{2 \varepsilon_0}} (1 + i) = \frac{1}{\delta} (1 + i)$$

¹⁰Note-se que $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, $\lambda = c/\nu$ e $\nu = 2\pi/\omega$, donde $k = \omega/c$, sendo c é a velocidade da luz no vácuo. Num material de índice de refração n_r com $n_r = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$, a velocidade de propagação da radiação electromagnética é $v = c/n_r$. Mas $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ (ver apêndice A3), pelo que, num meio não magnético ($\mu = \mu_0$), $k = |\mathbf{k}| = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon}$.

¹¹Fazendo $\sqrt{i} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + i)$.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-x/\delta} e^{i(x/\delta - \omega t)} \quad (1.37)$$

Isto significa que a onda é atenuada (há absorção de radiação) e que se propaga (oscila) mas decai exponencialmente no interior do material. A este fenómeno chama-se *efeito de pele*. Para o cobre a $\omega = 60$ Hz, $\delta \approx 1$ cm.

Há perda de energia quando $\mathbf{J}$ e $\mathbf{E}$ estão em fase, i.e., para σ real (resistivo). A componente imaginária de σ , $Im(\sigma)$ está fora de fase relativamente ao campo, não há perda de energia e o meio é reactivo.

σ real implica ε imaginário e σ imaginário implica ε real. Portanto $Im(\varepsilon)$ implica perda de energia interna, o campo interno fica fora de fase relativamente ao campo externo $\mathbf{E}$. Por exemplo, para um metal com $\omega \ll \omega_p$ e $\omega \gg 1/\tau$,

$$Re(\varepsilon) = \varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2}; \quad Im(\varepsilon) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \ll \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Então para um "bom" metal, $Im(\varepsilon)$ é pequeno comparado com $Re(\varepsilon)$, significando que é um bom reflector (a luz não se pode propagar) e não há muita absorção.

Se $\omega > \omega_p$, então $\varepsilon > 0$ e real, sendo o metal transparente. É o caso dos metais alcalinos que são transparentes no ultravioleta. Na Fig.1.4, representa-se a variação de ε em toda a gama de frequências Usando as relações $\omega = 2\pi\nu$ e $\lambda = c/\nu$, pode-calcular-se o

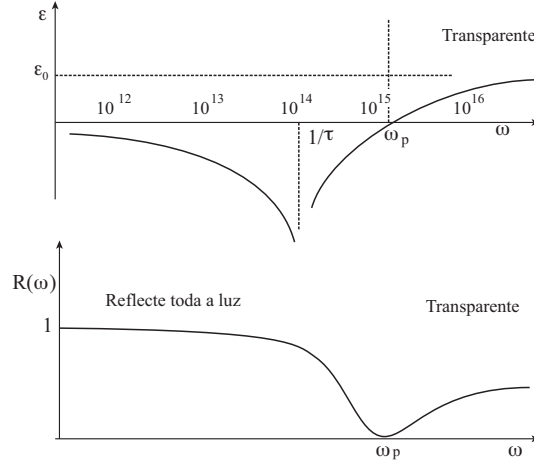


Figura 1.4: Representação esquemática da variação de ε e da reflectância $R(\omega)$ em toda a gama de frequências.

comprimento de onda correspondente à frequência do plasma.

Para sabermos se um dado material é transparente ou não, podemos, em primeira aproximação, se ele for um metal (ou pelo menos se tiver electrões livres — condição de validade do modelo de Drude), calcular a sua frequência do plasma e ver se ela está aquém ou além da frequência da luz que estamos a fazer incidir sobre o material.

Quando $\omega < \omega_p$ a permissividade é negativa e a luz é totalmente reflectida, uma vez que a reflectância é dada por $R \approx 1 - \frac{2n_r}{Re(n_r)}$ sendo $n_r = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$. Os metais alcalinos (Na, K, etc.), com $n \sim 10^{23}$ electrões por cm^3 (10^{29} electrões por m^3), o que dá para $\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m}}$ valores da ordem de 10^{16} rad/s, ou $\lambda_p \approx 100$ nm, e uma vez que o espectro luz visível se situa na gama dos 380 nm (3.2 eV) a 750 nm (1.6 eV), os metais típicos reflectem a luz visível, sendo transparentes no UV. Este resultado indica que os electrões *s* desses metais se comportam essencialmente como electrões livres.

Melhorar
o por-
tuguês

Os polímeros conjugados, com densidades electrónicas muito menores do que os metais típicos, mais concretamente com valores de n entre 2×10^{21} e 4×10^{21} electrões por cm^3 , como se pode prever se notarmos que numa cadeia de polímero há dois electrões "livres" por ligação conjugada, a situação é completamente diferente. Os valores da frequência do plasma, (tomando o valor $n = 2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$) são da ordem de $\omega_p = 2.5 \times 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$ e $\lambda_p = 747$ nm, o que implica que o comprimento de onda do plasma é, na quase totalidade do espectro, maior do que o comprimento de onda da luz visível, sendo portanto praticamente transparentes no visível.

1.2.8 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO GÁS DE ELECTRÕES

CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Tal como definimos uma densidade de corrente eléctrica, como o fluxo de carga por acção de um campo eléctrico exterior, que actua sobre o gás de electrões, podemos também definir uma densidade de corrente térmica, $\mathbf{j}_q$, como um fluxo de energia, (energia transportada através de uma unidade de área, por unidade de tempo). Neste caso, a força que actua sobre o gás de electrões será um gradiente térmico, ∇T , que constitui a lei empírica de Fourier.

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T \quad (1.38)$$

κ é a conduvidade térmica e tem dimensões, no sistema SI, $[\kappa] = \text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (watt por metro e por kelvin). $\mathbf{j}_q$ tem dimensões $[\mathbf{j}_q] = \text{W m}^{-2}$ (watt por metro quadrado—é um fluxo de energia).

O processo de transporte de energia é um processo aleatório, resultante do facto de que os electrões do lado quente têm velocidades quadráticas médias maiores do que os do

lado frio, i.e., $v_0^2_{quente} > v_0^2_{frio}$. O fenómeno pode visualizar-se como se dos electrões que estão no meio, metade fosse para o lado quente, arrefecendo essa extremidade, indo a outra metade para a extremidade fria, aquecendo-a. Para fazer uma estimativa da condutividade térmica, consideremos que $\varepsilon(T[x'])$ é a energia térmica média por electrão, cuja colisão ocorreu no ponto x' . Os electrões que chegam ao ponto x vindos do lado mais quente terão tido a sua última colisão no ponto $x - v\tau$, e transportarão portanto uma energia térmica $\varepsilon(T[x - v\tau])$ e os electrões que chegam ao ponto x vindos do lado mais frio terão tido a sua última colisão no ponto $x + v\tau$, e transportarão uma energia térmica $\varepsilon(T[x + v\tau])$. A densidade de corrente térmica segundo a direcção x (ver Fig. 1.5), será, assim, dada por

$$j_q = \frac{1}{2}nv \left[\varepsilon(T[x - v\tau]) - \varepsilon(T[x + v\tau]) \right] \quad (1.39)$$

Supondo que a variação de temperatura ao longo de um livre percurso médio, ℓ , é muito

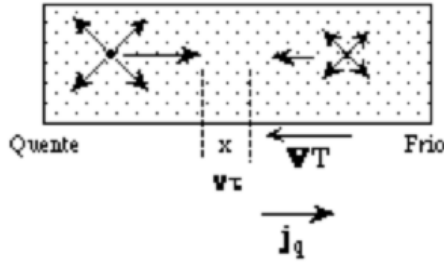


Figura 1.5: Representação esquemática da condutividade térmica.

pequena, e que v não depende de $\varepsilon(T)$, podemos expandir $\varepsilon[T(x)]$ em série de Taylor¹² e obter

$$j_q = nv^2\tau \frac{d\varepsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.40)$$

Para passar a três dimensões basta substituir v pela componente v_x da velocidade electrónica $\mathbf{v}$, e fazer a média sobre as três direcções do espaço. Uma vez que, no equilíbrio, a velocidade é aproximadamente isotrópica, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}v^2$, e uma vez que $n d\varepsilon/dT = (N/V)d\varepsilon/dT = (dE/dT)/V = c_v$, o calor específico electrónico, temos

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{3}v^2\tau c_v (-\nabla T) \quad (1.41)$$

ou

$$\kappa = \frac{1}{3}v^2\tau c_v = \frac{1}{3}\ell v c_v \quad (1.42)$$

¹² $\varepsilon[T(x)] = \varepsilon[T(x_0)] + \frac{d\varepsilon}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} (x - x_0) + \dots$

Existe uma relação importante entre a condutividade térmica e a condutividade eléctrica, chamada lei de Wiedermann-Franz que se traduz na seguinte relação:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}v^2\tau c_v}{\frac{ne^2\tau}{m}} = \frac{\frac{1}{3}c_v m v^2}{ne^2} \quad (1.43)$$

Uma vez que no modelo de Drude, $c_v = \frac{3}{2}nk_B$ e que $\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}nk_BT$, podemos escrever

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (1.44)$$

que é portanto uma relação independente de τ e do metal. Esta lei de Wiedermann-Franz tem a dependência correcta com a temperatura, bem como o valor correcto, o constituiu uma boa defesa da teoria de Drude.

PODER TERMOELÉCTRICO

Quando calculamos a condutividade térmica, ignorámos alterações da velocidade com a temperatura. As diferenças de velocidade, (Fig.1.6), dão inicialmente origem a uma corrente eléctrica, mas é imediatamente estabelecido um campo eléctrico que a anula, a não ser que se liguem fios para deixar a corrente passar. Gera-se assim um campo (tensão) em direcção oposta ao gradiente térmico. Esse campo é da forma:

$$\mathbf{E} = S \nabla T \quad (1.45)$$

Usando um raciocínio idêntico ao que usámos para a condutividade térmica, podemos

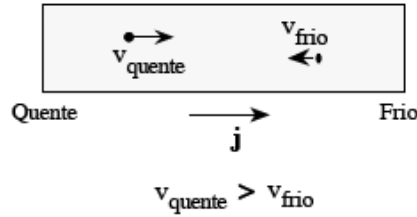


Figura 1.6: Representação esquemática do efeito de Seebeck (poder termoelétrico).

escrever para a velocidade de transporte de energia¹³:

$$v_S = \frac{1}{2} \left[v(x - v\tau) - v(x + v\tau) \right] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) \quad (1.46)$$

¹³Note-se que $v(x - v\tau)$ quer dizer que v é função de $(x - v\tau)$, etc.

Podemos também generalizar para três dimensões substituindo $v^2 \rightarrow v_x^2$, e notando que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}v^2$, de modo que

$$\mathbf{v}_S = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T) \quad (1.47)$$

$\mathbf{v}_S$ é a velocidade média devida ao gradiente térmico. Atendendo a que a velocidade média devida ao campo $\mathbf{E}$, $\mathbf{v}_E = -\frac{e\tau}{m} \mathbf{E}$ e a que $\mathbf{v}_q + \mathbf{v}_E = 0$, vem

$$S = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne} = \frac{\frac{3}{2}n k_B}{3ne} = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \quad (1.48)$$

Notar que as unidades de S são volt por kelvin. Este valor é cerca de 100 vezes maior do que o observado nos metais simples.

Note-se que, tal como no caso do efeito de Hall, o sinal do poder termoelétrico é, em princípio, o sinal da carga, mas também aparecem valores com o sinal aparentemente errado.

Para medir o poder termoelétrico teria que ser imposto um gradiente de temperatura a uma amostra (uma ponta a uma temperatura e outra ponta a outra temperatura), e medir a tensão gerada. Isso implica um circuito que tem necessariamente um caminho de volta, que se for do mesmo metal, anula o gradiente de temperatura e se for de outro metal, gera uma nova tensão termoelétrica, a menos que o retorno seja feito através de um supercondutor, cujo poder termoelétrico absoluto é nulo. O modo usual para medir o poder termoelétrico consiste em usar um circuito com dois metais diferentes ligados como mostra a Fig. 1.7. Deste modo, mede-se o poder termoelétrico de um dos metais relativamente ao outro. Se o valor absoluto de um deles for conhecido, pode calcular-se o outro. Normalmente utiliza-se o ouro, como referência, por ter um poder termoelétrico muito pequeno e muito bem conhecido. O conhecimento do poder termoelétrico (tam-

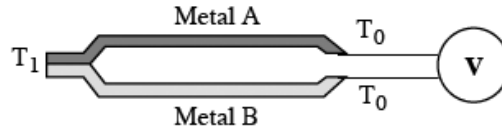


Figura 1.7: Esquema de um circuito para medir o poder termoelétrico. O voltímetro mede a diferença entre as tensões termoelétricas geradas pelo gradiente de temperatura ($T_1 - T_0$).

bém conhecido por efeito de Seebeck) dá-nos informações importantes sobre a natureza, o número e interações dos transportadores de corrente. O sinal dá-nos informação sobre

se os transportadores de corrente são electrões $(-)$ ou buracos $(+)$. O poder termoelétrico é também uma medida da entropia dos transportadores de corrente. Existe uma grande variedade de efeitos termoelétricos, como por exemplo, o efeito Peltier e o efeito de Thomson.

1.2.9 LIMITAÇÕES DO MODELO CLÁSSICO

Durante a descrição da aplicação da teoria de Drude à descrição de vários fenómenos feita acima, várias discrepâncias entre essa teoria e os resultados experimentais ficaram sem explicação. Nomeadamente, porque é que o sinal do *campo de Hall* apresenta por vezes o sinal contrário ao esperado se os portadores de carga forem electrões e, em geral, é dependente de B ; como explicar a dependência com a temperatura de τ e ℓ , qual é o significado de *energia térmica por electrão*; porque é que o valor do *poder termoelétrico* estimado é várias ordens de grandeza diferente do experimental e por vezes apresenta sinal contrário ao previsto pela teoria; e, finalmente, porque é que a contribuição electrónica para o *calor específico* é cerca de cem vezes menor do que o assumido por Drude.

Não é possível continuar a desenvolver uma teoria do electrão livre sem recorrer ao uso de estatística quântica. Fazendo do gás de electrões clássico de Drude um *gás de electrões de Fermi* permite resolver algumas das discrepâncias observadas nas propriedades térmicas. Este é o assunto que vamos tratar a seguir. Outras anomalias terão de esperar por modificações à aproximação do electrão livre.

A inadequação do modelo de Drude para explicar alguns dos resultados experimentais e as dúvidas, que levantou, definiram os problemas com os quais a teoria dos metais teve de se haver, no quarto de século que se seguiu. O modelo de Drude previa, por exemplo, que a resistividade de um metal tendesse para zero com a temperatura. Essa previsão levou Kamerlingh Onnes, em 1911, três anos depois de ter conseguido liquefazer o hélio ($T_{eb} = 4\text{ K}$), a procurar comprovar experimentalmente a teoria. Kamerlingh Onnes esperava encontrar uma diminuição gradual da resistividade à medida que, baixando a temperatura, se aproximasse do limite que conseguia atingir (aproximadamente 1 K). O que observou surpreendeu-o (Fig.1.8). De facto, observou a diminuição gradual da resistividade até cerca de 4 K, ocorrendo então uma diminuição brusca até uma resistência da ordem de grandeza da sensibilidade do seu aparelho ($10^{-5}\ \Omega$). A este fenómeno, que reproduziu em vários outros metais, chamou *supercondutividade*. O fenómeno da supercondutividade permaneceu sem uma explicação minimamente aceitável até 1957, altura em que Bardeen, Cooper e Schrieffer formularam a teoria hoje conhecida por teoria BCS. A supercondutividade constitui ainda hoje um dos maiores mistérios da física do estado sólido, e uma das áreas científicas mais activas e mais apaixonantes.

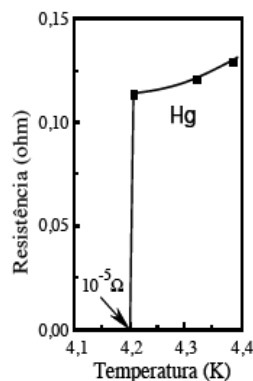


Figura 1.8: Gráfico do tipo do obtido por Kamerlingh Onnes, para uma amostra de mercúrio.

A existência de *buracos*, referida na experiência de Hall, e que se observa, em particular, nos semicondutores, e o facto de que a condutividade aumenta com a temperatura sugerem que nos semicondutores, a $T = 0$ K, não existem cargas "livres" e que à medida que a temperatura aumenta há electrões que se vão "libertando", *criando buracos* também "livres". A condutividade dos semicondutores será assim a soma da condutividades dos electrões, em número de n com a dos buracos, em número de p ,

$$\sigma = n \mu_e e + p \mu_p e \quad (1.49)$$

Esta ideia está de acordo com o facto de que a condutividade dos semicondutores é termicamente activada, seguindo uma lei de Arrhenius, da forma

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/k_B T} \quad (1.50)$$

em que ΔE seria a barreira de potencial para a formação de *pares electrão-buraco*.

Uma outra questão importante no contexto das propriedades de transporte é a massa, m , que é, em princípio, a massa do electrão. É, no entanto, por vezes mais expedito admitir que m é um parâmetro do modelo escolhido, que tem unidades de *massa*, e que terá alguma relação com a massa do electrão. Será mesmo melhor usar o símbolo m^* e dar-lhe o nome de *massa efectiva* — faz as vezes de massa. O seu verdadeiro significado físico e o seu cálculo terão de ser discutidos no contexto dos modelos que descrevem o comportamento dos electrões nos sólidos. Faremos isso no Cap.2

E que dizer à cerca de τ , o *tempo de relaxação*? É evidente que o movimento dos electrões no sólido é afectado por vários tipos de interações com outras entidades presentes (outros

electrões, iões, etc.). O cálculo de τ é um dos problemas mais complexos da física do estado sólido. Em rigor, deveria ser tratado no contexto de *teorias dos muitos corpos*. Esta é uma das questões importantes que teremos de abordar mais tarde.

Muitas outras questões se podem pôr. Interessa, no entanto, reduzir o maior número de interrogações a um conjunto de questões básicas que possam conduzir a uma visão unificada, ou seja a uma compreensão, das propriedades da matéria no estado sólido.

1.3 AS QUESTÕES BÁSICAS

1.3.1 INTRODUÇÃO

O estado sólido é um estado da matéria condensada no qual os átomos estão ligados quimicamente uns aos outros, mantendo posições de equilíbrio bem definidas.

A física do estado sólido visa a *previsão* e a *compreensão* das propriedades físicas colectivas desses arranjos atómicos.

As propriedades dos átomos livres determinam a natureza dos sólidos de que são feitos, mas, quando no sólido, essas propriedades são influenciadas pelas correlações entre os átomos. A condutividade eléctrica, o ferromagnetismo, o calor específico e as transições de fase são exemplos de conceitos que podem ser definidos para um sólido mas não para um átomo individual.

A característica mais importante dos sólidos, e aliás de toda a matéria condensada, é a existência de ordem, isto é, de correlações entre as posições de átomos vizinhos. Essa ordem pode ser de *curto alcance* e restrita à vizinhança imediata de cada átomo, como sucede nos sólidos amorfos, ou mesmo nos líquidos, ou pode ser restrita a microcristais ligados uns aos outros de um modo desordenado. Contudo, muitos dos sólidos apresentam ordem a *longo alcance*, i.e., uma estrutura periódica que se estende a distâncias macroscópicas. O grande número de estruturas que satisfazem critérios de ordem geométrica e de ligação química é uma das principais razões para a grande variedade de fenómenos de estado sólido.

Os cristais reais não são perfeitos ou ideais. Todos os sólidos têm dimensões finitas e consequentemente, são delimitados por *superfícies* ou *limites de grão*. Embora este facto seja trivial, ele é importante em relação a muitos fenómenos. Os *defeitos da rede cristalina*, a presença de impurezas (átomos estranhos) e outras perturbações locais da periodicidade da rede, jamais podem ser completamente eliminados num cristal real.

Mesmo a agitação térmica dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio constitui um desvio à periodicidade ideal. A rede periódica é formada, não pelos próprios átomos, mas sim pelas suas posições de equilíbrio. Os átomos só permanecem nas suas posições de equilíbrio ao zero absoluto, isto é, quando o cristal está no seu *estado fundamental*. No entanto, mesmo a temperaturas próximas da ambiente, os desvios são em geral pequenos, de modo que a ordem continua a ser a principal característica do estado sólido.

Os problemas da física do estado sólido podem ser postos em termos de duas questões básicas:

1. Qual é o *estado fundamental* de um dado sólido? Porque é que ele é estável?
2. Como se comporta o sólido sob a acção de influências exteriores?

O primeiro grupo de questões está relacionado com conceitos como os de *estrutura cristalina*, *ligação química*, *coesão*, e *energia de ligação*. Note-se, no entanto, que estas questões só podem ser respondidas através das respostas à segunda questão. De facto, só examinando as consequências de influências externas, como por exemplo o efeito de campos eléctricos, exposição à luz, etc., se podem determinar as propriedades do estado fundamental. Qualquer experiência (ou medida) significa intervenção e consequentemente perturbação do estado fundamental.

Os fenómenos de interesse são caracterizados pelos meios experimentais disponíveis:

1. *Efeito de campos eléctricos*. Um dos fenómenos a estudar será o transporte de carga. A divisão em metais, semicondutores e isoladores é resultante dessas investigações.
2. *Efeito de campos magnéticos*.
3. *Gradientes de temperatura*.
4. *Fenómenos ópticos*.
5. *Interação com feixes de partículas ou de radiação (raios-X, electrões, neutrões, etc.)*
6. *Introdução deliberada de átomos estranhos (dopagem) ou indução de defeitos*.

Não é possível descrever todos estes fenómenos recorrendo a um único modelo teórico. O sistema de muitos corpos é demasiado complexo. É no entanto possível utilizar modelos simplificados para áreas de interesse particulares e unificar alguns conceitos em teorias mais ou menos sofisticadas. Em princípio, quanto mais sofisticada for a teoria, maior número de fenómenos poderá unificar.

O que se entende então por estado fundamental de um sólido? Para podermos *compreender* as propriedades gerais do estado sólido temos que conceber modelos abrangentes que relacionem entre si as observáveis ou seja as propriedades e os fenómenos que se observam.

O que é que é comum a todos os sólidos? Já vimos que é a coesão, devida à ligação química entre os átomos ou moléculas que os constituem, e sobretudo a ordem a curto ou longo alcance. A existência de ordem a longo alcance permite usar modelos relativamente simples a partir dos quais é possível compreender e fazer previsões sobre o comportamento dos sólidos.

Em primeiro lugar temos que conceber um sólido ideal. Uma ideia de sólido que seja representativa de todos os sólidos. Podemos talvez começar por tentar separar os problemas. Uma coisa é o interior do sólido, em que existe ordem tridimensional, i.e., existem configurações atômicas ou moleculares que se repetem, no espaço. Que têm simetria translacional. Outra coisa são as superfícies delimitativas do sólido. É mais fácil abordar estes dois aspectos separadamente. Vamos em primeiro lugar debruçar-nos sobre o interior dos sólidos, o "bulk". Para evitar o problemas dos limites, podemos conceber o sólido ideal como um cristal infinito, sem defeitos ou imperfeições. Sabemos intuitivamente o que isso significa. O estado fundamental será o estado de mais baixa energia. É o estado em que se encontra o sólido ideal para $T = 0\text{ K}$.

O grande passo que deu origem à física do estado sólido moderna foi a introdução da mecânica quântica, nomeadamente a aplicação da equação de Schrödinger ao estudo do movimento das partículas constituintes dos sólidos — os electrões e os iões.

1.3.2 HAMILTONIANO DE UM SÓLIDO

Para abordar o problema das propriedades gerais dos sólidos, no âmbito da mecânica quântica, a primeira coisa a fazer é estabelecer o *hamiltoniano* para o problema global.

O hamiltoniano deve conter os operadores da energia cinética de todas as partículas do sólido e das suas interacções. Além dos núcleos atômicos, o sólido contém dois tipos de electrões—os electrões de valência que estão envolvidos na ligação química e os electrões do *cerne*. Estes estão mais intimamente ligados aos núcleos atômicos e pouco influenciam as propriedades do sólido.

Consideram-se separadamente os *electrões de valência* e os *iões* da rede cristalina como constituintes independentes do sólido. Esta separação constitui a primeira de muitas aproximações que teremos de fazer. Analisaremos a sua legitimidade e as suas limitações mais tarde, quando abordarmos o conceito de *pseudopotencial*.

O hamiltoniano conterá então os operadores de energia cinética de todos os electrões de valência, que, a partir de agora designaremos simplesmente por "os electrões", e de todos os "iões", bem como os operadores relativos às energias das interacções entre todas essas partículas e ainda, quando for caso disso, das interacções com campos exteriores:

$$H = H_e + H_{i\tilde{o}es} + H_{e-i\tilde{o}es} + H_{ext} \quad (1.51)$$

O primeiro termo deverá conter os operadores da energia cinética de todos os electrões e os das interacções electrão-electrão,

$$H_e = H_{e,cin} + H_{e-e} \quad (1.52)$$

O segundo termo deve conter os operadores da energia cinética de todos os iões e os das interacções ião-ião,

$$H_{i\tilde{o}es} = H_{ies,cin} + H_{i\tilde{o}es-i\tilde{o}es} \quad (1.53)$$

É útil introduzir desde já uma subdivisão nos hamiltonianos $H_{ies-ies}$ e H_{e-ies} . O nosso sólido ideal tem uma simetria resultante do arranjo periódico dos iões na rede cristalina. No entanto, essa periodicidade refere-se às posições de equilíbrio dos iões e não às suas posições reais instantâneas. Podemos então dividir as interacções ião-ião em duas partes: uma que descreve as interacções nas posições de equilíbrio e outra que constitui a correcção devida aos desvios às posições de equilíbrio, i. e., às vibrações da rede cristalina (*fonões*).

$$H_{i\tilde{o}es-i\tilde{o}es} = H_{i\tilde{o}es,cin}^0 + H_{fonões} \quad (1.54)$$

e também

$$H_{e-i\tilde{o}es} = H_{e-i\tilde{o}es}^0 + H_{e-fonões} \quad (1.55)$$

O termo *fonão* refere-se, como veremos, às excitações elementares que descrevem os modos normais de vibração da rede cristalina.

As equações anteriores, com as formas explícitas das várias componentes constituem os pilares do tratamento quântico das propriedades dos sólidos. As formas explícitas dependem dos modelos e aproximações utilizados.

O próximo passo consiste em passar à resolução da respectiva equação de Schrödinger. Na representação espacial, obtém-se uma função de onda que é função das coordenadas. Na mecânica quântica não relativista, que usaremos, a forma do hamiltoniano não tem em conta o spin do electrão. No entanto essa versão é adequada ao estudo da maior parte dos problemas que se põem em física do estado sólido.

Não é possível resolver rigorosamente o problema, como sabemos. Temos que recorrer a aproximações. Em física do estado sólido fazem-se normalmente duas grandes simplificações:

1. em cada problema é, em geral, possível considerar certos termos do hamiltoniano como perturbações a um hamiltoniano cuja solução é conhecida;
2. a simetria translacional da rede cristalina permite simplificar ainda mais o problema.

As aproximações escolhidas dependem das questões a que queremos responder e da natureza do sólido em estudo.

Um problema que se põe ao ignorar completamente alguns dos termos individuais do hamiltoniano resulta do facto de que este pode pretender descrever um sólido em que, por exemplo, a carga dos electrões não é compensada pela carga dos iões, a qual faz parte de outro termo. É o caso de considerarmos isoladamente o hamiltoniano (1.52). Numa primeira aproximação, esses hamiltoniano deve pelo menos incluir uma densidade de carga espacial uniforme, ρ_+ , que represente a carga média dos iões e inclua a interacção dos electrões com essa carga espacial. Se agruparmos essas parcelas num termo do hamiltoniano, H_+ , podemos escrever

$$H_e = H_{e,cin} + H_{e-e} + H_+ \quad (1.56)$$

H_e refere-se, assim aos electrões inseridos num *fundo de carga positiva* uniforme. É o modelo da *geleia* ("jellium"). A rede cristalina como que fica escondida no fundo, enquanto que as propriedades do gás de electrões sobressaem. Muitas das propriedades dos metais podem ser explicadas no âmbito desta aproximação. O problema do gás de electrões quântico sem interacções será o primeiro a ser abordado, e sê-lo-á no início do capítulo 2.

O modelo pode ser melhorado substituindo a distribuição uniforme de carga por uma distribuição dos iões, supostos fixos, pelas suas posições de equilíbrio, $\mathbf{R}_i^0$. A interacção electrão-ião é então descrita pelo termo do hamiltoniano, $H_{e-i\tilde{a}o}^0$. A simetria da rede cristalina permite simplificar o problema que é de si complicado pela introdução dos iões. O movimento dos iões pode ser descrito por um hamiltoniano que contenha também um termo H_- , que represente o *fundo de carga negativa* e a sua interacção com os iões.

$$H_{i\tilde{o}es} = H_{i\tilde{o}es,cin} + H_{i\tilde{a}o-i\tilde{a}o} + H_- \quad (1.57)$$

podendo o segundo termo ser dividido de acordo com as equações 1.54 e 1.55. Este hamiltoniano constitui a base do estudo da dinâmica da rede cristalina.

Voltemos à expressão (1.51) do hamiltoniano global.

Os dois termos H_+ e H_- , das expressões (1.52) e (1.53), compensam-se mutuamente. Resta-nos considerar o termo H_{e-io} , para além de H_{ext} . Esse termo faz o acoplamento

dos movimentos dos electrões com os dos iões. Se separarmos esse termo, de acordo com (1.55), e associarmos o termo $H_{e-i\ddot{a}o}^0$ ao termo H_e , o único acoplamento entre electrões e iões é descrito pelo termo de interacção electrão-fonão, $H_{e-fo\ddot{n}ao}$, que pode, em geral, ser abordado no âmbito da teoria das perturbações.

Com a ajuda da segunda simplificação, conseguimos dividir o problema global do estado sólido em duas partes:

1. o movimento dos electrões numa rede periódica estacionária;
2. o movimento dos iões num fundo de carga negativa uniforme (devida aos electrões).

Esta separação requer uma justificação rigorosa. Baseia-se na aproximação adiabática de Born-Oppenheimer: uma vez que os iões e os electrões têm massas de ordens de grandeza muito diferentes, os iões reagem muito lentamente a variações na configuração electrónica, enquanto que os electrões respondem rápida e adiabaticamente a variações das posições dos iões.

Podemos adoptar, nesta aproximação, uma equação de Schrödinger da forma

$$(H_e + H_{e-i\ddot{a}o})\psi = E_e\psi \quad (1.58)$$

na qual as coordenadas dos iões se consideram fixas. A função de onda depende apenas das coordenadas dos electrões. As coordenadas dos iões aparecem na função de onda como parâmetros.

A solução do problema global será da forma de um produto

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N'}) \phi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N'}) \quad (1.59)$$

em que os Ψ são soluções de (1.59). N , N' indicam os números de electrões e de iões, respectivamente.

Substituindo esta solução na equação de Schrödinger com o hamiltoniano (1.51) sem o termo H_{ext} , teremos

$$H\Psi = (H_e + H_{i\ddot{o}es} + H_{e-i\ddot{a}o})\psi\phi = \psi(H_{i\ddot{o}es} + E_e)\phi - H_{e-i\ddot{a}o}\psi\phi \quad (1.60)$$

Se o último termo não existisse, esta seria a forma do hamiltoniano que desacoplava o movimento dos electrões do movimento dos iões.

Para o movimento dos iões teremos uma equação da forma

$$(H_{i\ddot{o}es} + E_e)\phi = E\phi \quad (1.61)$$

na qual E_e depende das posições dos iões e portanto fornece uma contribuição dos electrões para a energia potencial dos iões.

A equação (1.61) envolve apenas as coordenadas dos iões. Descreve, portanto, o movimento dos iões.

Para descrever o movimento dos electrões, substituímos em (2.2) as posições instantâneas dos iões pelas suas posições médias, i.e., substituímos $H_{e-i\tilde{a}o}$ por H_{e-io}^0 ,

$$(H_e + H_{e-i\tilde{a}o}^0) \psi = E_e \psi \quad (1.62)$$

O último termo da equação (2.3) faz o acoplamento dos electrões com os iões. Pode demonstrar-se que dá origem apenas a uma pequena contribuição para a energia total do sistema no estado Ψ .

A justificação da expressão (1.59) é, no entanto, um pouco duvidosa. É que a equação (2.2) não tem apenas uma solução, ψ , mas sim um conjunto completo de soluções ψ_n . A expressão (1.59) deveria, portanto ser substituída por uma expansão em termos desse conjunto de funções próprias. A limitação a uma única solução despreza todas as transições electrónicas induzidas pelo movimento dos iões.

Estas considerações pretendem apenas mostrar que esta aproximação básica envolve problemas que requerem uma análise bastante profunda. Não o faremos, no entanto, neste curso introdutório.

De acordo com o exposto anteriormente, optámos então por fazer a nossa introdução à física do estado sólido, depois deste capítulo introdutório, de acordo com a seguinte sequência:

- Os estados e as funções de onda
- As excitações elementares
- As interacções
- Descrição local das propriedades dos sólidos (?)
- Estados localizados(?)
- ...

TEORIA DE SOMMERFELD PARA OS METAIS

2.1 INTRODUÇÃO

A aproximação mais simples para a descrição do gás de electrões consiste em desprezar todas as interacções—as interacções de Coulomb entre electrões e a interacção dos electrões com o fundo de carga positiva. Cada electrão é então independente dos outros e está apenas sujeito a forças derivadas de campos exteriores. Apesar da sua simplicidade, este modelo explica muitos fenómenos. Vamos agora discutir os valores próprios e as funções próprias do gás de electrões sem interacções e a distribuição das energias dos electrões no estado fundamental e nos estados excitados.

2.2 IDEIAS BÁSICAS

Em 1928, Sommerfeld introduziu o princípio de exclusão de Pauli e a estatística de Fermi-Dirac no modelo de Drude. Em consequência, a velocidade média dos electrões num metal (da ordem de 10^7 cm s^{-1} na teoria de Drude) é substituída pela velocidade de Fermi, que é da ordem de 10^8 cm s^{-1} . O calor específico é reduzido de um factor de cerca de 100, em excelente concordância com os valores experimentais. No tempo de Drude, a distribuição de velocidades, tal como a de um gás perfeito, era dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. Além de outras consequências, isso implica que a contribuição de cada electrão para o calor específico seja $3/2 k_B$, o que não é verdade. A contribuição dos electrões livres para o calor específico é cem vezes menor do que seria de esperar pela teoria de Drude. Este paradoxo permaneceu por um quarto de século e só foi ultrapassado pela mecânica quântica, quando se reconheceu que, para electrões, a distribuição de Maxwell-Boltzmann deve ser substituída pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{e^{[(E - k_B T_0)/k_B T]} + 1} \quad (2.1)$$

em que $\hbar = h/2\pi$.

Nesta distribuição, E é a energia cinética média por electrão e T_0 é determinado pela condição $n = \int dE f(E)$ em que n é a densidade electrónica, sendo T_0 da ordem das dezenas de milhar de Kelvin. Para temperaturas da ordem de 1000 K, ou inferiores, as duas distribuições são muito diferentes.

Tendo estes factos em consideração, Sommerfeld aplicou a distribuição de Fermi-Dirac ao gás de electrões num metal. Tomou, como estado fundamental, ($T = 0$), os níveis de energia obtidos pela resolução da equação de Schrödinger para a partícula (livre) numa caixa, preenchendo-os sucessivamente, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli (2 electrões por nível).

Estado fundamental do gás de Fermi

A equação de Schrödinger para um electrão numa caixa tridimensional de dimensões $a \times b \times c$ é suficientemente simples e pode ser resolvida exactamente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

em que $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ é o laplaciano.

Se, para um conjunto de N electrões, desprezarmos todos os termos relativos às interacções, nomeadamente as interacções electrão-electrão, no hamiltoniano electrónico, H_e , o único termo que aparece na equação de Schrödinger é o termo de energia cinética, e podemos escrever a equação de Schrödinger para os N electrões numa caixa tridimensional de dimensões $a \times b \times c$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \nabla_j^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

em que as funções de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$ são produtos simples das funções de onda monoelectrónicas $\psi_j(\mathbf{r}_j)$ ou determinantes de Slater. Uma vez que o spin não está incluído neste hamiltoniano não relativista, podemos escrever as funções de onda como o produto de funções de onda espaciais, $\psi_j(\mathbf{r}_j)$ e de uma componente de spin. Se exprimirmos a energia E como a soma das energias monoelectrónicas, E_j , então a equação de Schrödinger 2.3 pode ser separada em equações monoelectrónicas nas quais só aparecem as funções de onda espaciais. Uma vez que foram desprezadas todas as interacções, podemos obter o estado fundamental de N electrões livres e independentes, confinados a um volume, V , pelo preenchimento sucessivo dos níveis de energia, que constituem a solução da equação de Schrödinger independente do tempo 2.3, numa caixa de volume $V = L_x \times L_y \times L_z$: A resolução desta equação conduz a funções de onda da forma:

$$\boxed{\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} \quad (2.4)$$

$1/\sqrt{V}$ é o factor de normalização, obtido a partir da condição $\int_V \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$.

A função de onda 2.4 pode separar-se nas suas componentes em x , y , e z :

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{i k_x x} \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{i k_y y} \frac{1}{\sqrt{L_z}} e^{i k_z z} \quad (2.5)$$

tendo $\mathbf{k}$ as componentes (k_x, k_y, k_z) e $\mathbf{r}$ as componentes (x, y, z) . Note-se que $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar = m\mathbf{v}/\hbar$, sendo $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$, e λ o comprimento de onda.

Os valores possíveis da energia que satisfazem a equação de Schrödinger são dados pela expressão:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.6)$$

ou, separando as componentes¹,

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.7)$$

Condições Fronteiras de Born-von Karmann

A escolha das condições fronteiras, quando pretendemos tratar de problemas que dizem respeito às propriedades do sólido sem relação com efeitos de superfície, são escolhidas de acordo com conveniências de ordem matemática. Pode, por exemplo, supor-se que o metal é um cubo de aresta $L = V^{1/3}$. Temos então, de impor à equação de Schrödinger, condições aos limites, que confinem o electrão ao referido cubo. Uma possibilidade será a de impor que a função de onda, $\psi(\mathbf{r})$, seja nula nas superfícies do cubo, $\psi(0) = 0$ e $\psi(x + L) = \psi(y + L) = \psi(z + L) = 0$. Estas condições introduzem a quantificação dos níveis de energia permitidos, mas não são aplicáveis à realidade física de um metal, na medida em que estas funções de onda correspondem a ondas estacionárias (da forma seno e co-seno) e por conseguinte não podem transportar corrente. Uma alternativa consistiria em admitir que o cubo de metal tinha dimensões infinitas. Mais pragmático, é porém, abolir, pura e simplesmente, as condições fronteiras. Isso consegue fazer-se, imaginando que cada face do cubo se liga à face oposta, de tal modo que um electrão que, caminhando no interior do metal, chegue à superfície, reentra de novo no metal, num ponto correspondente da superfície oposta. Esta topologia não é fácil de visualizar, a não ser a uma dimensão. A uma dimensão, estas condições fronteiras implicam simplesmente: $\psi(x + L) = \psi(x)$. Generalizando para três dimensões, obtêm-se as condições fronteira cíclicas de Born-von Karmann:

$$\begin{cases} \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z) \end{cases} \quad (2.8)$$

Impondo estas condições às soluções 2.5 conclui-se que as componentes k_x , k_y , k_z tem de satisfazer as seguintes relações:

$$e^{i(k_x L)} = 1 = e^{i 2\pi n_x}; \quad e^{i(k_y L)} = 1 = e^{i 2\pi n_y}; \quad e^{i(k_z L)} = 1 = e^{i 2\pi n_z} \quad (2.9)$$

¹Note-se que $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ (teorema de Pitágoras)

ou seja:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z; \quad \text{sendo } n_x, n_y, n_z \text{ inteiros} \quad (2.10)$$

Num espaço tridimensional de eixos cartesianos k_x, k_y, k_z (espaço dos momentos ou espaço dos k , ou ainda, *espaço recíproco*, pelo facto de ter dimensões comprimento⁻¹), os vectores de onda (vectores $\mathbf{k}$) permitidos são definidos pelos pontos cujas coordenadas são múltiplos de $2\pi/L$. Para uma mais fácil visualização, representa-se na Fig.2.1, um conjunto desses pontos, num espaço a duas dimensões. O volume no espaço dos k , tridimensional, ocupado por cada estado permitido é $V_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$. O número

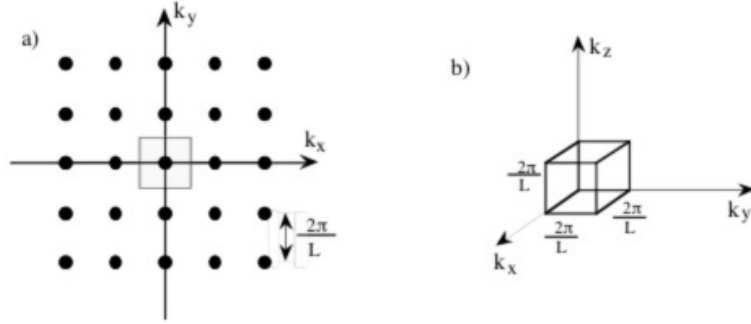


Figura 2.1: a) Pontos num espaço dos k a duas dimensões. b) O volume no espaço dos k (espaço recíproco), tridimensional, ocupado por cada estado permitido é $V_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$

de estados permitidos, por unidade de volume no espaço dos k , também chamada a densidade de estados no espaço dos k , é

$$D(\mathbf{k}) = \frac{dN}{d\mathbf{k}} = \frac{dN}{d^3k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (d_k^3 = d\mathbf{k}) \quad (2.11)$$

Partindo do princípio que os electrões são livres e independentes (não interactivam uns com os outros, nem com os núcleos), podemos obter o estado fundamental ($T = 0$) do gás de N electrões, preenchendo sucessivamente, os níveis de energia, começando pelo nível definido por $\mathbf{k} = 0$ e colocando 2 electrões por nível, até esgotar todos os electrões.

O último nível preenchido designa-se por nível de Fermi, de energia E_F (energia de Fermi) e vector de onda $\mathbf{k}_F$ (vector de onda de Fermi). E_F é determinado pelo requisito de que, a $T = 0$ K, todos os níveis com energia abaixo de E_F sejam completamente preenchidos com o número total de electrões. Note-se que num metal real, existem da

ordem de 10^{22} electrões por cm^3 . Atendendo ao princípio de exclusão de Pauli, e ao modo de preenchimento dos níveis com os electrões, será necessário considerar um número de níveis dessa mesma ordem de grandeza, implicando que as energias E_k , constituem um quase-contínuo, podendo escrever-se, para efeitos de cálculo, $E_k = E(k)$ como uma função contínua de k . Não devemos, no entanto, esquecer que k é discreto. Uma vez que N é muito grande, o volume do espaço dos k , ocupado, será essencialmente uma esfera, de raio $k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}$, (Fig.2.2). A superfície, no espaço dos k , que separa os estados ocupados dos estados vazios, designa-se por superfície de Fermi. A sua área é $4\pi k_F^2$.

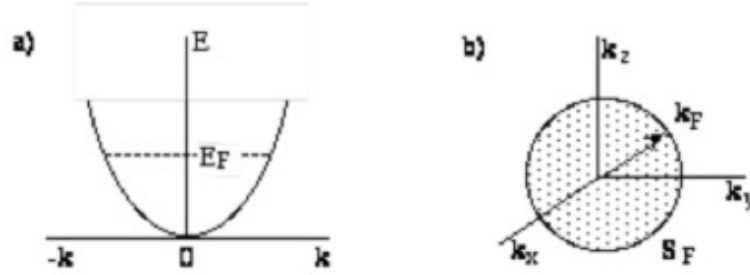


Figura 2.2: a) Representação da função $E(k)$ e da energia de Fermi, E_F . Notar que N electrões ocupam $N/2$ níveis (dois electrões por nível—princípio de exclusão de Pauli). b) Representação da esfera de Fermi, de raio k_F , delimitada pela superfície de Fermi, S_F , de área $4\pi k_F^2$.

Densidade Electrónica

A densidade electrónica, já definida anteriormente, no modelo de Drude, pode agora relacionar-se com k_F . Os n electrões por unidade de volume, (e.g., m^{-3} , cm^{-3} ou átomo, $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$) ocupam, no espaço recíproco, o volume da esfera de Fermi, de raio k_F . Temos então:

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \frac{V}{(2\pi)^3} = n V \quad (2.12)$$

O primeiro factor é o número de electrões em cada estado, o segundo factor é o volume da esfera de Fermi e o terceiro é dN/d^3k . O segundo membro da equação é o número total de electrões. Daqui podemos retirar o valor de k_F

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.13)$$

Podemos também relacionar k_F com o raio metálico, r_0 , fazendo $n = \frac{Z}{V_0} = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}$, donde vem

$$r_0 = \left(\frac{9\pi Z}{4} \right)^{1/3} / k_F \quad (2.14)$$

Neste modelo, é portanto muito simples calcular qualquer dos parâmetros, desde que seja por exemplo, conhecida a massa específica (densidade) e o peso atômico. Os valores de k_F e r_0 estão tabelados para todos os metais simples. Por ajustamento adequado dos parâmetros, é possível ter uma descrição coerente com os valores experimentais das observáveis bem definidas, nomeadamente n .

Densidade de estados

Chama-se densidade de estados, $D(E)$, ao número de estados por unidade de energia e por unidade de volume. O seu cálculo pode fazer-se, atendendo a que

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{d^3k} \frac{d^3k}{dE} \quad (2.15)$$

O valor de $\frac{dN}{d^3k}$ é a densidade de estados² no espaço dos k e é igual a $\frac{V}{(2\pi)^3}$. Para obter uma expressão geral para $D(E)$, é conveniente considerar o elemento de volume no espaço dos k , d^3k , como o produto de um integral de superfície, $\int_{S(E)} dS$, ao longo da superfície de energia constante, $S(E)$, pelo diferencial $dk_{\perp}$, normal à superfície, (Fig. 2.3):

$$d^3k = d\mathbf{k} = \int_{S(E)} dS dk_{\perp} \quad (2.16)$$

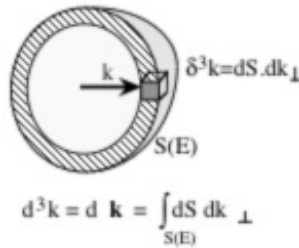


Figura 2.3: Elemento de volume d^3k na superfície de energia constante, $S(E)$

²A uma dimensão seria $D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{dE}$

Deste modo, e atendendo a que o gradiente em k , de $E(k)$, $\nabla_k E(\mathbf{k})$, é um vector normal à superfície, podemos escrever:

$$D(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} dS \frac{dk_{\perp}}{dE} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (2.17)$$

Nesta expressão, aparece o módulo de $\nabla_k E(\mathbf{k})$, para ter em conta que a densidade de estados tem necessariamente um valor positivo.

Introduzindo o factor 2, uma vez que cada estado contém 2 estados de spin, obtém-se:

$$D(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (2.18)$$

Esta expressão é geral para qualquer $E(k)$, mesmo que a superfície de Fermi não seja esférica. No modelo do gás de Fermi, o integral $\int_{S(E)} dS = 4\pi k^2$. Calculando $\nabla_k E = dE/dk = \hbar^2 k/m$ e fazendo $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, obtém-se para a densidade de estados:

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2}{\frac{dE}{dk}} = \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} k = \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.19)$$

Se fizermos $V = 1$, obtemos o número de estados por unidade de energia e por unidade de volume:

$$D(E) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.20)$$

É ainda usual tomar, como unidade de volume, o volume atómico, $V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$, em que r_0 é o raio metálico, definido anteriormente. Obtém-se, então, depois de um rearranjo:

$$D(E) = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{2m r_0^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.21)$$

que representa o número de estados por unidade de energia e por átomo³. É, por vezes, útil conhecer a densidade de estados na vizinhança do nível de Fermi, em termos de k_F ou de E_F :

$$D(E_F) = \frac{m k_F}{\hbar^2 \pi^2} \quad \text{ou} \quad D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (2.22)$$

expressões que se podem obter facilmente, recorrendo às relações (2.13) e (2.19).

³As unidades são o eV ($1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$) para a energia, o Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), para a unidade de comprimento e o volume do átomo para unidade de volume.

Velocidade de Fermi

Recorrendo à definição $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar = m\mathbf{v}/\hbar$, pode, calcular-se a velocidade de Fermi, $v_F = \frac{\hbar}{m} k_F$, que, para os valores de n típicos dos metais, é da ordem de 10^8 cm s^{-1} .

Energia cinética média por electrão

A energia cinética média por electrão será dada pela expressão:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{k_F} d\mathbf{k} E(k)}{\int_0^{k_F} d\mathbf{k}} = \frac{\int_0^{k_F} d\mathbf{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}{\int_0^{k_F} d\mathbf{k}} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{3}{5} E_F \quad (2.23)$$

valor que contrasta com o da teoria de Drude, na qual $\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$. Notar que a $T = 0 \text{ K}$, o valor previsto por Drude seria zero, enquanto que no modelo de Sommerfeld o valor é bastante grande, cerca de 100 vezes o valor de Drude para a temperatura ambiente.

2.3 Propriedades termodinâmicas do gás de Fermi

2.3.1 Distribuição de Fermi-Dirac

Como já vimos, Sommerfeld reconheceu que a distribuição de Maxwell-Boltzmann, não era adequada ao estudo do gás de electrões para $T > 0 \text{ K}$ (estados excitados), visto não ter em conta o princípio de exclusão de Pauli, devendo ser substituída pela distribuição de Fermi-Dirac (Fig. 2.4):

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (2.24)$$

na qual μ é o potencial químico (energia de Fermi termodinâmica), definido como a energia livre de Helmholtz de um electrão que fosse adicionado a um conjunto de N electrões, $\mu = F_{N+1} - F_N$ sendo ($F = U - TS$; U = energia interna, S = entropia). Note-se que quando $T \rightarrow 0$

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} f(E) = 1, & \text{para } E < \mu \\ \lim_{T \rightarrow 0} f(E) = 0, & \text{para } E > \mu \end{cases} \quad (2.25)$$

pelo que, por definição de nível de Fermi, como último nível preenchido a $T = 0 \text{ K}$, vem:

$$\lim_{T \rightarrow 0}$$

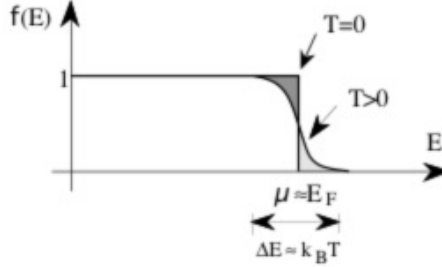


Figura 2.4: Função de distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$ e para $T > 0$. Para $T > 0$ a distribuição difere do caso $T = 0$ porque alguns electrões, imediatamente abaixo de E_F (região mais sombreada), foram excitados para níveis imediatamente acima de E_F (região menos sombreada).

Pode demonstrar-se que mesmo a temperaturas da ordem da ambiente, μ difere de E_F em apenas cerca de 0.01%, podendo quase sempre fazer-se a aproximação

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (2.27)$$

Aplicações da Distribuição de Fermi-Dirac

O cálculo das propriedades dos sólidos envolve normalmente o cálculo da densidade electrónica, $n = NV$, e da densidade de energia electrónica, $u = \frac{U}{V}$; (U = energia interna total), que são dados pelas expressões:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f(E) dE \quad (2.28)$$

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f(E) E dE \quad (2.29)$$

em que $D(E)$ é a densidade de estados e $f(E)$ é distribuição de Fermi-Dirac, Fig. 2.5. Devido à forma da distribuição de Fermi-Dirac, estes integrais são complicados, mesmo que tenhamos uma expressão analítica para a densidade de estados. Contudo, a energia $k_B T$ será pequena comparada com todas as outras energias de interesse, sendo assim possível obter expressões aproximadas por expansão em série de Taylor, em função da temperatura. De facto, os integrais do tipo $I = \int g(E) f(E) dE$, em que $g(E)$ é uma função da energia, E , podem ser expandidos sob a forma

$$I = \int g(E) f(E) dE \approx G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) + \dots \quad (2.30)$$

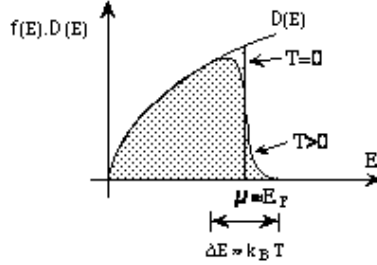


Figura 2.5: Representação gráfica do produto de $f(E)D(E)$ em função de E , para $T = 0$ e para $T > 0$. A sombreado, estão representados os respectivos integrais.

com

$$G(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} g(E) dE; \quad G''(\mu) = \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{E=\mu} \quad (2.31)$$

na qual retivemos apenas os dois primeiros termos, que são suficientes para a maior parte dos problemas. Esta expansão tem o nome de expansão de Sommerfeld.

Variação do potencial químico com a temperatura

Vamos primeiramente ver como varia o potencial químico, μ , com a temperatura. Isso vê-se fazendo com que a densidade electrónica, n , permaneça constante quando T varia. Escrevemos o integral correspondente a n e expande-se em ordem a T . Neste caso $g(E) = D(E)$, que é a densidade de estados por unidade de energia e por unidade de volume. Teremos

$$n = \int D(E) f(E) dE = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) \quad (2.32)$$

Agora a energia de Fermi difere do seu valor ao zero absoluto, μ_0 , por um termo de segunda ordem em T , como veremos. Podemos, então, escrever

$$G(\mu) = G(\mu_0) + G'(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \dots \quad (2.33)$$

e

$$n = G(\mu_0) + G'(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) \quad (2.34)$$

O primeiro termo é igual à densidade electrónica ao zero absoluto que por sua vez é igual a n , i.e., $G(\mu_0) = n$. Podemos portanto resolver a equação 2.34 em ordem a μ , (e fazendo $\mu \approx \mu_0$) de modo a obter o resultado de segunda ordem em T .

$$\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{G''(\mu_0)}{G'(\mu_0)} (k_B T)^2 = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{D'(\mu_0)}{D(\mu_0)} (k_B T)^2 \quad (2.35)$$

que para electrões livres (equação 2.22), e atendendo a que $\mu_0 = E_F$, dá

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 E_F} \right)^2 \right] \quad (2.36)$$

Poderia assim verifica-se, como dissemos, que μ difere de E_F em apenas cerca de 0.0%, mesmo à temperatura ambiente, devido à contribuição em T^2 .

Densidade energética do gás de Fermi

De modo semelhante, podemos calcular a densidade energética:

$$u = \int D(E) f(E) E dE = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} G''(\mu) (k_B T)^2 + \dots \quad (2.37)$$

podendo expandir-se $G(\mu) = G(\mu_0) + G'(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \dots$

Neste caso, $G(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} D(E) E dE$, dando portanto, quando se faz $\mu \approx \mu_0 = E_F$

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(E_F) \quad (2.38)$$

Calor específico do gás de Fermi

Podemos agora obter o calor específico electrónico, que é a derivada da energia electrónica em ordem a T e que pode ser calculado directamente, retendo apenas os termos de menor ordem em T e fazendo como anteriormente $\mu \approx \mu_0 = E_F$.

$$C_v = \frac{du}{dT} = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T \quad (2.39)$$

que é o resultado procurado. Note-se que só retivemos termos de primeira ordem em $k_B T$ e no resultado não há necessidade de distinguir entre μ e $\mu_0 = E_F$. No modelo do gás de Fermi, teremos, atendendo à expressão da densidade de estados (expressão 2.22):

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{E_F} n k_B \quad (2.40)$$

em que n é a densidade electrónica.

Nos metais simples, a densidade de estados é da ordem de $1/E_F$ e cada derivada de $D(E)$ contem um factor adicional da ordem de $1/E_F$. Assim o nosso termo de expansão foi

$k_B T/E_F$, que é da ordem de $1/200$. Note-se, em primeiro lugar (expressão 2.39), que a contribuição electrónica para o calor específico é directamente proporcional à densidade de estados na vizinhança do nível de Fermi. Em segundo lugar, note-se que essa contribuição é linear com a temperatura e portanto tende para zero quando $T \rightarrow 0$. Note-se ainda que o calor específico electrónico é da ordem de $k_B T$ multiplicado pela densidade de estados, tudo multiplicado pelo valor clássico por electrão. Fisicamente, isto significa que o calor específico electrónico envolve apenas os electrões com energias da ordem de $k_B T$ relativamente à energia de Fermi. Os electrões com energias muito abaixo do nível de Fermi estão impedidos de ser excitados porque os estados vizinhos estão ocupados. Verifica-se ainda que a contribuição electrónica para o calor específico é muito pequena comparada com o valor da contribuição das vibrações da rede cristalina, como veremos. No entanto, a muito baixas temperaturas a contribuição electrónica é dominante, uma vez que como veremos, o calor específico da rede varia com T^3 . A expressão (2.39) permite-nos calcular a densidade de estados no nível de Fermi a partir de resultados experimentais do calor específico a muito baixas temperaturas. Esta densidade de estados no nível de Fermi é de grande importância para a compreensão de muitas das propriedades dos metais.

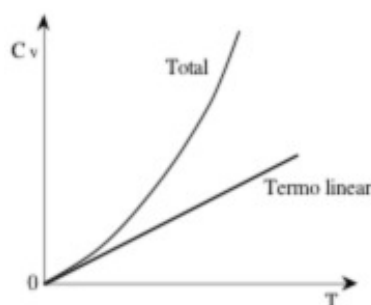


Figura 2.6: *Calor específico de um metal. O calor específico total contém também a contribuição devida às vibrações dos átomos em torno das posições de equilíbrio. Para um metal como o níquel, que tem um calor específico electrónico elevado devido à contribuição dos níveis d para a densidade de estados no nível de Fermi, a gama de temperaturas representada na figura é da ordem de 20 K.*

Livre percurso médio

A Fig. 2.5 dá uma estimativa qualitativa da dependência da energia cinética do gás de Fermi com a temperatura. Há uma transferência de alguns electrões junto e abaixo

do nível de Fermi de cerca de $k_B T$ para cima do nível de Fermi. Uma vez que o número de electrões que é transferido é da ordem de $k_B T D(E_F)$, a variação de energia é $k_B^2 T^2 D(E_F)$. Esta estimativa difere da avaliação rigorosa feita acima de um factor $\pi^2/6$. Os electrões longe do nível de Fermi não são afectados porque não existem estados vazios que possam ocupar.

Quando uma força é aplicada ao gás de electrões, a esfera de Fermi vai deslocar-se como indicado na Fig. 2.7 até atingir um estado estacionário em que a força aplicada e as colisões se equilibram dinamicamente. Por razões que serão claras quando estudarmos a equação de Boltzmann, apenas os electrões junto à superfície de Fermi são acelerados (uma vez que existem estados disponíveis para estes electrões aumentarem a sua energia cinética) e sofrem colisões. Por isso, no cálculo do livre percurso médio, deve agora utilizar-se a velocidade de Fermi, v_F .

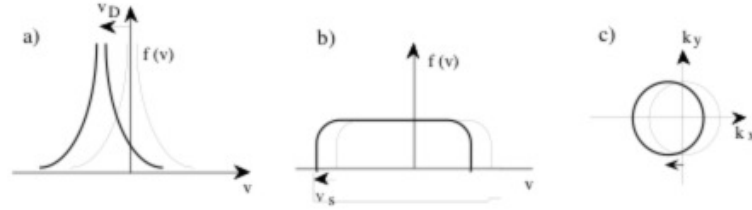


Figura 2.7: a) Distribuição de velocidades utilizando a estatística de Maxwell-Boltzmann para $v = 0$ e $v = v_D$. b) Distribuição de velocidades utilizando a estatística de Fermi, e c) correspondente imagem no espaço dos momentos.

Como vimos atrás, Sommerfeld alterou o modelo de Drude, substituindo a distribuição de velocidades de Boltzmann pela distribuição de Fermi-Dirac. Esta substituição necessita de alguns comentários. É possível descrever o movimento de um electrão classicamente se a sua posição e momento puderem ser especificados tão rigorosamente quanto for necessário.

Por outro lado, a utilização da distribuição de Fermi-Dirac, derivada usando mecânica quântica, implica que o princípio de incerteza de Heisenberg não seja violado. Uma vez que um electrão num metal tem um momento da ordem de $\hbar k_F$, então a incerteza do momento deve ser pequena comparada com $\hbar k_F$ para uma descrição clássica ser possível. Uma vez que k_F é da ordem de $1/r_0$, do princípio de incerteza resulta que Δx deve ser pelo menos da ordem de r_0 , isto é, da ordem de uma distância interatômica. Em conclusão, uma descrição clássica falha se os electrões estiverem localizados em distâncias da ordem do Å. Em muitos casos, não é necessário especificar a posição do electrão com uma precisão da ordem do Å. Deste modo, o modelo de Drude assume o conhecimento da

posição dum electrão quando, quer os campos electromagéticos ou gradientes de temperatura aplicados, variem significativamente, apenas para distâncias maiores do que cerca de 100 Å. Implicitamente, é preciso que o livre percurso médio seja maior do que cerca de 100 Å. O livre percurso médio pode ser avaliado através de $\ell = v_F \tau > 100$ Å, se considerarmos que só os electrões na vizinhança de E_F sofrem colisões.

Condutividade térmica e poder termoeléctrico

É possível calcular valores corrigidos para a condutividade térmica e poder termoeléctrico se substituirmos, nas fórmulas deduzidas para o modelo de Drude, quer o calor específico quer a velocidade pelas estimativas do modelo de Sommerfeld. A condutividade térmica continua a ser da mesma forma mas com v , substituído por v_F

$$\kappa = \frac{1}{3} v_F^2 \tau C_v \quad (2.41)$$

Uma vez que o calor específico calculado utilizando a estatística de Fermi-Dirac é mais pequeno do que o estimado classicamente por Drude de um factor da ordem de $k_B T / E_F$, e que a estimativa de Sommerfeld para v^2 é mais elevada do que o valor clássico de um factor da ordem de $E_F / k_B T$, é possível reescrever a lei de Wiedermann-Franz, eliminando τ : A lei de Wiedermann-Franz continua a verificar-se, sob a forma:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (2.42)$$

Verifica-se que obtemos o valor obtido fortuitamente por Drude, devido à compensação de duas correcções da ordem de $E_F / k_B T$.

O poder termoeléctrico, pode agora ser derivado introduzindo o calor específico de Sommerfeld:

$$S = -\frac{\pi^2}{6} \frac{\hbar}{e} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \quad (2.43)$$

O valor obtido é mais pequeno do que a estimativa de Drude de um factor da ordem de $k_B T / E_F$, cerca de 0.01 à temperatura ambiente.

De notar que as alterações feitas pelo modelo de Sommerfeld ao modelo clássico de Drude apenas afectam as grandezas em cujo cálculo entrava a forma da distribuição das velocidades. No caso de mantermos a aproximação de tempos de relaxação independentes da temperatura, as estimativas de Drude para a condutividade a.c, d.c., coeficiente de Hall e magnetorresistência não sofrem alteração com a introdução da distribuição de Fermi-Dirac.

2.3.2 Estados Excitados do Gás de Fermi — Representação do número de ocupação

No modelo do gás de Fermi, no qual se ignoram todas as interações, nomeadamente as interações electrão-electrão e electrão-ião, podemos resolver a equação de Schrödinger (eq. 2.3 para um electrão, obtendo-se as soluções $\psi_k(\mathbf{r})$ (eq.2.4). Como vimos, o estado fundamental do gás de Fermi, de N electrões, obtém-se preenchendo todos os níveis, com dois electrões cada, até ao nível de Fermi, E_F , Fig. 2.8 a₁. Os vários estados excitados

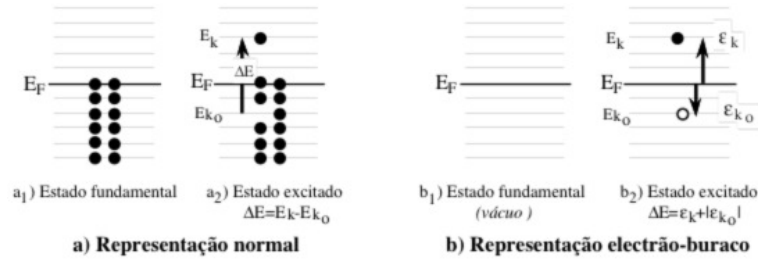


Figura 2.8: a) Representação normal do estado fundamental e de um estado excitado do gás de Fermi. b) Representação segundo a descrição do número de ocupação.

obtêm-se removendo electrões de estados abaixo do nível de Fermi e colocando-os em estados acima do nível de Fermi, como se mostra na Fig.2.8 a₂. Em vez de nos preocuparmos com todos os electrões do sistema, que num caso real serão da ordem de 10^{20} , incluindo os que foram transferidos, podemos preocupar-nos apenas com aqueles que foram transferidos, e com os estados vazios que eles deixaram. No caso em que desprezamos todas as interações, este ponto de vista é perfeitamente correcto. Aos estados que ficaram vazios chamamos *buracos*. Baseados neste ponto de vista, podemos construir um formalismo, a que chamamos, para já, descrição ou representação *electrão-buraco* ou do *número de ocupação*. A Fig. 2.8 b mostra, em esquema, como poderemos representar o estado fundamental e um estado excitado. Nessa representação, o estado fundamental é a ausência de partículas ou *vácuo de Fermi*, e o estado excitado, representado na Fig. 2.8 b₂, tem um electrão e um buraco, ou um par electrão-buraco. Os electrões só existem acima do nível de Fermi, e correspondem a estados excitados. Os buracos só existem abaixo do nível de Fermi. Deste modo só temos que ter em conta as mudanças relativamente ao estado fundamental. Interpretamos o buraco como uma quase-partícula, cujas propriedades serão caracterizadas em detalhe mais adiante.

Uma vez que um buraco no estado ψ_{k_0} corresponde realmente à remoção de um electrão do sistema, a criação do buraco corresponde à remoção de uma energia ϵ_{k_0} . A energia do buraco é portanto negativa:

$$\epsilon_{k_0}^b = -\epsilon_{k_0}$$

Mas para criar o buraco tenho de despende ε_{k_0} — tenho que gastar essa energia para remover o electrão.

A forma da função de onda do buraco é, no entanto, a mesma que a da função de onda do electrão que foi removido.

Em termos do espaço dos kk , no estado fundamental do gás de Fermi, (a $T = 0$), todos os estados estão preenchidos até k_F . Por outras palavras, a esfera de Fermi está completamente cheia com electrões. Devido à simetria esférica, o gás de Fermi no estado fundamental, tem momento resultante nulo, $\sum \hbar k = 0$. De facto, uma vez que a energia é proporcional a k^2 , cada nível de energia tem degenerescência 2, correspondendo aos valores k e $-k$.

O spin total do gás de Fermi, no estado fundamental, é também nulo, uma vez que para cada valor de k existem dois estados de spin, $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$, ou, de um modo mais geral, σ e $-\sigma$.

Se fornecermos energia e momento ao sistema, obtêm-se estados excitados. Alguns electrões são transferidos para fora da esfera de Fermi, Fig. 2.9. Se o estado inicial de um electrão que é transferido for k_0 e o estado final for k , o momento necessário para que se dê a transição é $\hbar \Delta k = \hbar(k - k_0)$. O momento fornecido ao sistema pode ser também obtido pela soma do momento do electrão no estado final, $\hbar k$, com o momento do buraco, $-\hbar k_0$. Como vimos atrás, podemos, então, considerar o estado fundamental do

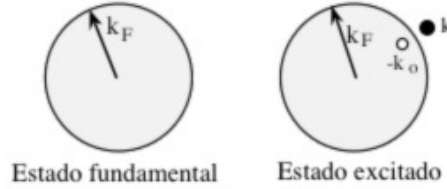


Figura 2.9: No estado excitado, alguns electrões saem para fora da esfera de Fermi.

gás de Fermi como o estado designado por “vácuo”, ignorando nesta descrição todos os electrões da esfera de Fermi totalmente preenchida. Uma *excitação* resulta na criação de um electrão fora da esfera de Fermi e de um buraco (estado não ocupado) dentro da esfera de Fermi. Este buraco pode ser considerado uma *quase-partícula*.

O balanço energético do processo de excitação conduz-nos a um formalismo apropriado à descrição deste conceito. A energia de excitação é dada por

$$\Delta E = E - E_0 = \sum_{k\sigma} E(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{k < k_F} E(\mathbf{k}) \quad \text{com } E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.44)$$

em que $n_{\mathbf{k}\sigma}$ toma os valores 0 se o estado não ficar ocupado e o valor 1 se o estado for ocupado—é o *número de ocupação*. Daqui resulta que não contamos estados vazios (ocupados por buracos). $\mathbf{k}$ é o índice associado ao momento ou vector de onda (ou número de onda) e σ é o spin. A primeira parcela da direita é a soma das energias de todos os estados ocupados dentro e fora da esfera de Fermi. A segunda parcela corresponde a E_0 , que é o valor da energia da esfera de Fermi completamente cheia, ou seja, a energia do estado fundamental ou vácuo. É fácil verificar que, através de um rearranjo da expressão acima, se obtém ΔE como a soma das energias dos electrões acima do nível de Fermi e dos buracos abaixo do nível de Fermi.

O balanço do momento $\mathbf{p}$ dá-nos, analogamente,

$$\mathbf{P} = \sum \hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}\sigma} = \hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} (-\hbar \mathbf{k}) (1 - n_{\mathbf{k}\sigma}) \quad (2.45)$$

cada buraco num estado $\mathbf{k}\sigma$ contribui com um momento $-\hbar \mathbf{k}$ para o balanço do momento.

Neste formalismo, fazemos como que uma contabilidade ou recenseamento dos electrões do sistema, somando apenas as energias dos estados ocupados, como é lógico.

2.4 Limitações do modelo do electrão livre

Três aproximações importantes formam a base dos modelos desenvolvidos até agora: a aproximação do electrão livre, a aproximação do electrão independente e a aproximação do tempo de relaxação. Na aproximação do electrão livre, ignora-se: i) o efeito dos átomos sobre os electrões entre colisões (esta constitui a aproximação do electrão livre num sentido restrito); ii) de que modo é que os electrões colidem com os iões; iii) o movimento iónico. Na aproximação do electrão independente, ignoram-se as interacções interelectrónicas. Finalmente, na aproximação do tempo de relaxação, assume-se que o tempo de relaxação τ é uma constante independente de qualquer outra grandeza (por exemplo, energia, temperatura, etc.), e também que o sistema perde a memória após cada colisão.

Procedemos agora a uma enumeração das falhas mais importantes dos modelos de electrão livre. Uma série de problemas encontrados será resolvido quando se levantar a aproximação do electrão livre no seu sentido restrito, isto é, quando se considerar a influência da rede cristalina nas propriedades electrónicas entre colisões. Entre estes problemas, encontram-se o do sinal do efeito de Hall e do poder termoeléctrico, o facto experimental de que a condutividade eléctrica é um tensor, a existência de contribuições adicionais para a condutividade a.c. além do termo de Drude, como determinar quais são os electrões de valência que contribuem para o gás de electrões, e, finalmente,

como explicar a existência de sólidos isoladores. Outros problemas, nomeadamente a existência dum termo em T^3 para o C_v a temperaturas elevadas, observação de desvios à lei de Wiedermann-Franz em várias gamas de temperatura, e correcções ao cálculo da compressibilidade implicam a consideração dos movimentos iónicos (fonões). Para o cálculo da variação da condutividade com a temperatura, é indispensável considerar os detalhes das colisões electrão-fonão, assim como para explicar alguns desvios à lei de Wiedermann-Franz.

O modelo do gás de Fermi ignorava a existência dos iões, no que dizia respeito às interacções coulombianas. Apenas admitia a sua existência como objectos com os quais os electrões colidiam. Embora bem sucedido em explicar muitas das propriedades dos metais, não explica porque é que alguns sólidos são metais e outros isoladores. Também não explica, por exemplo, porque é que alguns metais têm coeficientes de Hall positivos, indicando a presença de cargas móveis positivas.

Veremos mais tarde como a introdução de um potencial periódico, criado pelos iões nas suas posições de equilíbrio, afecta o comportamento dos electrões, explicando assim muitas outras propriedades dos sólidos.

Veremos que a simetria da rede de iões, e consequentemente do potencial, torna o problema susceptível de ser resolvido no âmbito de aproximações relativamente simples.

Podemos encarar o problema de dois pontos de vista:

Podemos partir do modelo do gás de electrões sem interacções e introduzir o potencial coulombiano da rede de iões. Veremos que o potencial periódico, mesmo fraco, provoca reflexões das ondas associadas ao movimento dos electrões para determinados valores do vector de onda, ($k = 2\pi/\lambda$). Essas reflexões têm o nome de reflexões de Bragg. Implicam, em particular, como veremos, que o espectro de energia dos electrões apresenta descontinuidades (hiatos de energia), para os correspondentes valores do vector de onda.

Podemos, numa outra perspectiva, partir dos átomos livres, aproximá-los até às posições de equilíbrio num cristal e vêr como os níveis atómicos se separam em grupos de níveis que formam bandas de energia.

Seja qual for o ponto de partida, constata-se que a consideração de um potencial periódico implica a existência de bandas de energia permitidas, separadas por hiatos de energia ou bandas proibidas. A esta descrição da estrutura electrónica dos sólidos, dá-se o nome de estrutura de bandas. Ela é crucial para a compreensão das propriedades dos sólidos, tal como a estrutura electrónica dos átomos isolados é determinante das suas propriedades físicas e químicas.

No capítulo seguinte faremos uma breve análise da simetria translacional, dos tipos de estruturas cristalinas e dos conceitos de espaço recíproco e de zonas de Brillouin, que permitem compreender as reflexões de Bragg.

Em capítulos posteriores, discutiremos os estados dos electrões num potencial periódico—electrões de Bloch , e analisaremos as consequências da invariância translacional.

Descrevem-se, então, alguns modelos de cálculo de bandas de energia em sólidos.

PROBLEMAS

1. Bla bla ...
2. Bla bla ...
3. ...

TIPOS DE SÓLIDOS E SIMETRIA

3.1 INTRODUÇÃO

Estruturas dos Sólidos Simples

Olhemos para uma tabela periódica dos sólidos¹ (3.1) e comecemos por considerar os gases raros—o hélio (He), o néon (Ne), o argon (Ar), o cripton (Kr), etc. Estes elementos têm estruturas electrónicas muito estáveis. Os seus níveis de energia ocupados estão totalmente preenchidos. As forças entre átomos do mesmo elemento são necessariamente fracas. São forças de van der Waals, devidas apenas a flutuações na simetria das suas densidades electrónicas. Por isso são muito pouco reactivos e são gases nas condições normais de pressão e temperatura. A baixas temperaturas, solidificam, formando estruturas compactas, cúbicas de faces centradas (Fig.??), ou hexagonal (Fig.??). Note-se que

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
							H	He	Li		
		Be	B	C	N	O	F	Ne	Na		
		Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K		
Trans- ition Metals	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Ca	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	f-Shell Metals
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	
Type B Metals				Nonmetals				Type A Metals			

Figura 3.1: Tabela periódica dos sólidos.

estes são tipos de estruturas compactas. São o resultado do empacotamento de esferas, de modo a ocupar o menor volume possível. À direita dos gases raros estão os chamados metais simples: o lítio (Li), o sódio (Na), o potássio (K), o rubídio (Rb), etc. Estes elementos têm um electrão a mais, relativamente aos gases raros da coluna anterior, isto é, têm um electrão na última camada, que tendem a perder, ficando ionizados. Estes electrões constituem então um gás de electrões, tendo os seus elementos carácter metálico e com ligação química dita metálica. Têm estruturas cristalinas normalmente simples e compactas, em geral cúbicas de faces centradas, com excepção do hidrogénio que tem estrutura hexagonal compacta.

¹Esta versão da tabela periódica, agrupando os elementos de acordo com as propriedades no estado sólido é devida a Harrison, (ver p. ex.: Walter Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, 1980).

INTRODUÇÃO

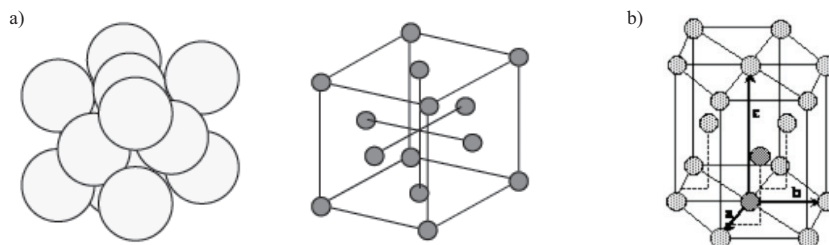


Figura 3.2: a) Arranjo dos átomos numa estrutura cúbica de faces centradas. b) Estrutura hexagonal compacta.

Continuando para a direita, na tabela periódica, encontramos os metais divalentes como o magnésio (Mg), o cálcio (Ca), o estrôncio (Sr), etc. O seu comportamento é em tudo semelhante aos metais monovalentes, com a diferença de que nos metais divalentes a última camada tem dois electrões, que ao serem libertos, formam um gás de electrões os quais lhe dão também um carácter metálico, deixando a estrutura iónica fixa.

Passando agora para a coluna à esquerda da dos gases raros, encontramos o hidrogénio (H), o flúor (F), o cloro (Cl), o bromo (Br), o iodo (I), etc. A estes elementos falta um electrão na última camada para terem a estrutura electrónica de um gás raro. Nestas condições, a tendência é para formarem uma ligação química na qual partilham os electrões com os átomos vizinhos formando moléculas diatómicas, como o F_2 , o Cl_2 , etc. No estado sólido estas moléculas geram forças de van der Waals, fracas, dando origem a sólidos de muito baixo ponto de fusão.

O hidrogénio também poderia estar por cima da lítio, na medida em que tem um electrão na orbital $1s$. Nesse caso deveria ser um metal, como o lítio. E é a pressões superiores a 260 GPa e à temperatura de 30 K.

Consideremos agora sólidos como o cloreto de sódio (NaCl) ou o cloreto de potássio (KCl), nos quais os elementos estão, respectivamente, à esquerda e à direita da coluna dos gases raros.

Nestes sólidos, a tendência é que o elemento que está à direita perca um electrão, tomando a estrutura de gás raro, e que o elemento que está à esquerda receba esse electrão, tomando também a estrutura de gás raro. Forma-se assim uma ligação iónica, como no caso do cloreto de sódio, Na^+Cl^- . Este é um tipo de ligação onde a coesão é mantida pelas forças de atracção electrostática. As suas estruturas cristalinas são, em geral, descritas como a combinação de duas estruturas cúbicas idênticas, interpenetradas, de modo a satisfazer a neutralidade eléctrica. Sendo esta uma estrutura típica, diz-se que os sólidos que têm este tipo de estrutura, têm a estrutura do cloreto de sódio.

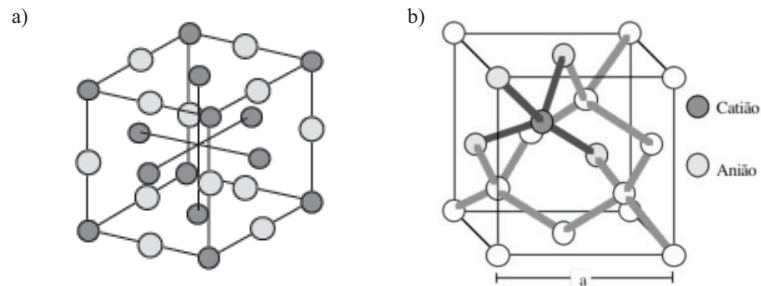


Figura 3.3: a) Estrutura do cloreto de sódio. b) Estrutura da blenda de zinco (ZnS). O diamante tem a mesma estrutura, com o átomo de C a assumir tanto o papel de anião como o de catião

Um tipo de sólidos completamente diferente é o dos chamados sólidos covalentes, como o diamante (carbono) (C), o silício (Si) e o germânio (Ge).

Estes elementos têm estruturas electrónicas do tipo $[...ns^2 np^2]$. A tendência é a de distribuir os 4 electrões de valência, por 4 orbitais híbridas, sp^3 , dirigidas simetricamente do centro para os vértices de um tetraedro. A coalescência de orbitais sp^3 entre átomos vizinhos dá origem a uma ligação covalente típica, muito forte e dirigida, como é o caso do diamante, que é o sólido elementar com maior dureza e ponto de fusão mais elevado. Assim, tanto o carbono como o silício, o germânio e uma das fases do estanho, têm este tipo de estrutura. Note-se, desde já, que o carácter covalente e a coesão vão diminuindo à medida que se desce nessa coluna, em resultado do aumento da distância entre átomos.

Consideremos agora um sólido como o arseneto de gálio (GaAs), que é formado por um elemento à esquerda, o gálio, e um à direita, o arsénio, relativamente ao germânio que é um sólido covalente típico. Este sólido tem o mesmo tipo de estrutura que o germânio. Acontece, porém, que o gálio recebeu um electrão do arsénio, ficando com uma ligação parcialmente iónica. O mesmo raciocínio poderia ser aplicado a sólidos, como o sulfureto de cádmio (CdS), onde dois electrões transitam do enxofre para o cádmio formando uma ligação mista, isto é, com carácter simultaneamente iónico e covalente. A estrutura típica destes sólidos com ligação mista é a da blenda de zinco (ZnS) (ver Fig.??). São exemplos, os semicondutores III-V (GaAs, etc.) e os semicondutores II-IV (CdS, etc), que, tal como o silício e o germânio são materiais de grande importância na indústria electrónica, sendo os semicondutores III-V e II-IV, particularmente importantes para a chamada electrónica rápida e lasers de estado sólido. As suas estruturas cristalinas consistem em duas redes de Bravais cúbicas de faces centradas, interpenetradas e deslocadas ao longo da diagonal da célula cúbica ($1/4$ do comprimento da diagonal).

O diamante tem estrutura idêntica, na qual os átomos designados na figura por "anião" e "catião" são átomos idênticos de carbono (C). Neste tipo de estruturas, a célula primitiva tem dois átomos e cada átomo está ligado a 4 vizinhos que ocupam os vértices de um tetraedro (ligação covalente por coalescência de orbitais híbridos sp^3).

É importante considerar ainda os metais de transição d e f , nos quais há níveis parcialmente preenchidos. Examinemos a coluna à qual corresponde o cobre (Cu), a prata (Ag) e o ouro (Au). Estes elementos têm estruturas electrónicas $d^{10}s^1$, isto é, têm a camada d completamente preenchida, além de um electrão numa orbital s . Estes elementos têm tendência a comportar-se como metais simples, uma vez que esse electrão s pode formar um gás de electrões, dando os iões origem a uma estrutura do tipo metálico, à semelhança do que acontece nos metais simples como o sódio e o potássio.

Poderíamos elaborar um pouco mais estas considerações introdutórias mas deixemos isso para mais tarde. Por agora consideremos a importância da simetria nos cristais.

3.2 SIMETRIA NOS CRISTAIS

A ordem característica do estado cristalino consiste na repetição periódica da sua estrutura, i.e., no arranjo periódico dos átomos ou moléculas. A unidade estrutural mais pequena que se pode conceber, e que se repete periodicamente, preenchendo todo o espaço, tem o nome de *célula primitiva*. O arranjo periódico é especificado pela noção de *simetria translacional* e pelo conceito de *rede de Bravais*:

Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos discretos, no espaço (um por cada célula primitiva), com simetria translacional.

Os pontos da rede de Bravais podem ser definidos por vectores de translação, $\mathbf{T}$, da forma

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (3.1)$$

em que os *vectores base* $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ são quaisquer três vectores de translação, não complanares e n_1 , n_2 , n_3 são números inteiros. $\mathbf{T}$ representa uma translação, tal que, quaisquer dois pontos, $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$, numa rede, estão relacionados por uma expressão da forma $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}$, como se mostra na figura 3.4 para uma rede a duas dimensões, em que $\mathbf{T} = 2\mathbf{a} + \mathbf{b}$ é um vector de translação. Todos os pontos da rede são definidos por combinações lineares destes vectores, com coeficientes inteiros. Note-se que pode ser escolhido, como base, qualquer conjunto de vectores cujas combinações lineares com coeficientes inteiros definam a mesma rede.

Os vectores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, definem uma célula que se pode tomar como *célula unitária*. A célula unitária é, assim, um volume que, por aplicação sucessiva de translações, preenche todo

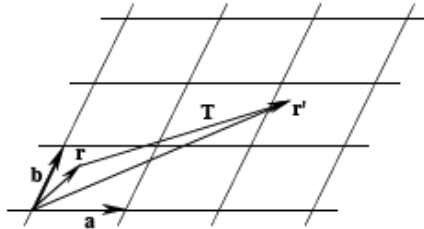


Figura 3.4: Rede de Bravais a 2 dimensões. $\mathbf{T} = 2\mathbf{a} + \mathbf{b}$ é um vector translação ($\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}$).

o espaço, sem sobreposição. Note-se, que, para uma dada rede de Bravais, há vários conjuntos de vectores base possíveis e por conseguinte várias células unitárias possíveis.

A *célula primitiva* é a célula unitária de menor volume e contem apenas um ponto da rede de Bravais.

Por conveniência, pode optar-se por uma célula unitária *convencional*, escolhida de modo a ser mais intuitiva e evidenciar melhor as simetrias. Essa célula pode ser maior do que a célula primitiva, e conter portanto mais do que um ponto (nó) da rede de Bravais.

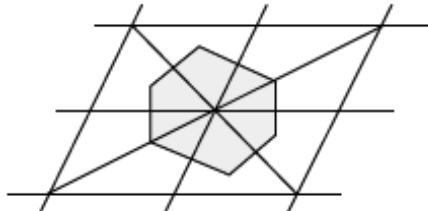


Figura 3.5: Célula de Wigner-Seitz de uma rede 2D.

Pode ainda optar-se por colocar cada ponto da rede de Bravais no meio de cada célula primitiva, Fig.3.5. A célula assim definida contem as posições do espaço que são mais próximas do nó da rede considerado do que quaisquer outras. Essa célula tem o nome de *célula de Wigner-Seitz*. Pode construir-se do seguinte modo:

1. Traçar os segmentos de recta, que partindo de um ponto da rede, o ligam a todos os seus vizinhos próximos.
2. Desenhar os planos perpendiculares bissetores desses segmentos de recta.

3. O volume circunscrito por esses planos, e que contem o nó da rede, é a *célula de Wigner-Seitz*.

Os 6 lados da célula bissectam as linhas que unem o ponto da rede aos seus vizinhos próximos

O número possível de tipos de redes de Bravais é limitado. A duas dimensões há cinco tipos de redes de Bravais, (Fig. 3.6) definidas pelos módulos dos vectores $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$, respectivamente, $a = |\mathbf{a}|$ e $b = |\mathbf{b}|$, e pelo ângulo α entre eles. As possibilidades são as seguintes: i) $a = b$, $\alpha = 90^\circ$; ii) $a = b$, $\alpha = 60^\circ$ (ou 120°); iii) $a = b$, $\alpha = \text{qualquer}$; iv) $a \neq b$, $\alpha = 90^\circ$; v) $a \neq b$, $\alpha = \text{qualquer}$.

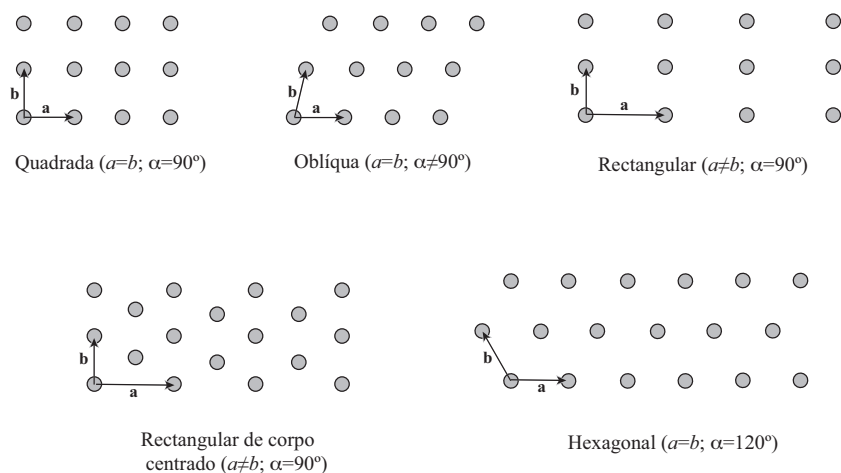


Figura 3.6: As 5 redes de Bravais a 2 dimensões.

A três dimensões há 14 tipos diferentes de redes de Bravais (Fig.3.7). As 14 redes de Bravais contêm apenas eixos de simetria rotacional² de ordem 1, 2, 3, 4 e 6.

Estruturas cristalinas

A rede de Bravais, juntamente com os átomos ou moléculas nas suas posições de equilíbrio (*base de átomos*) constituem a *estrutura cristalina*.

$$\text{Rede de Bravais} + \text{base de átomos} = \text{estrutura cristalina}$$

²Entende-se por eixo de simetria rotacional de ordem n quando uma rotação de $2\pi/n$, em torno desse eixo, conduz o sistema a uma configuração idêntica à configuração inicial.

TIPOS DE SÓLIDOS E SIMETRIA

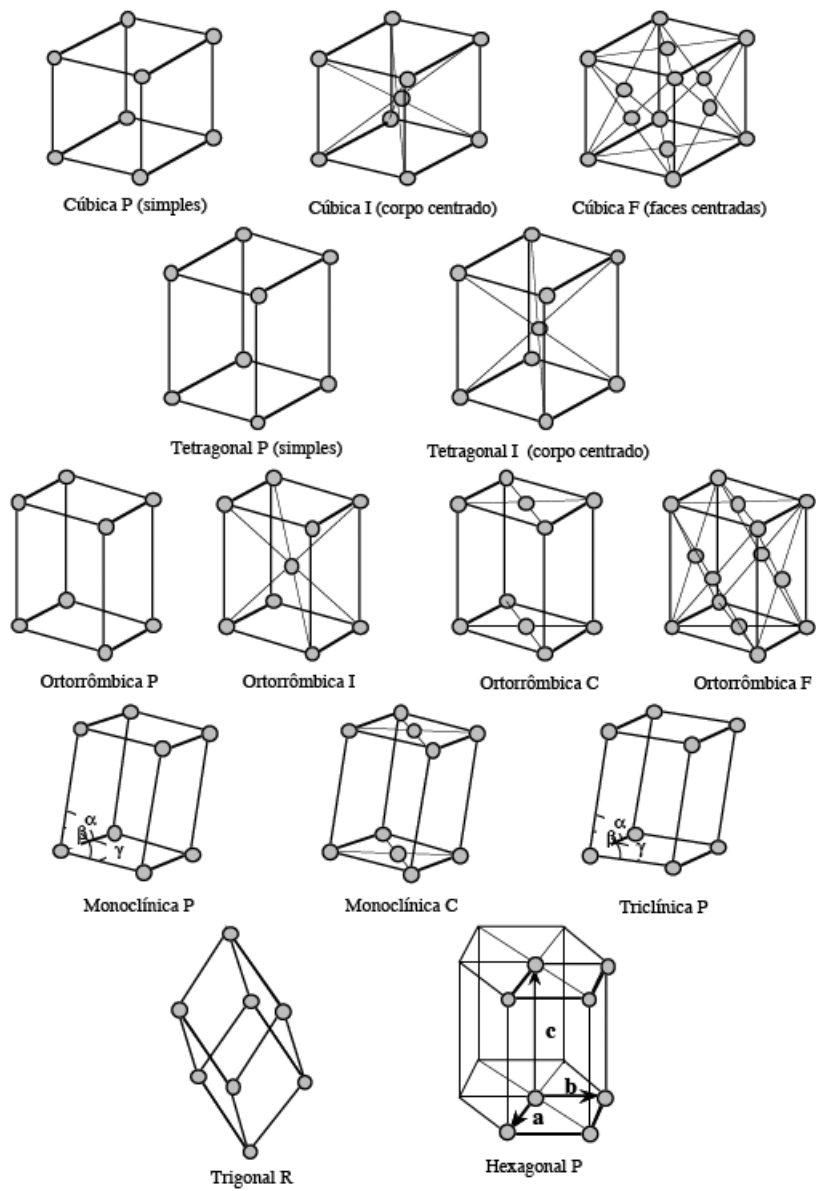


Figura 3.7: As 14 redes de Bravais a 3 dimensões.

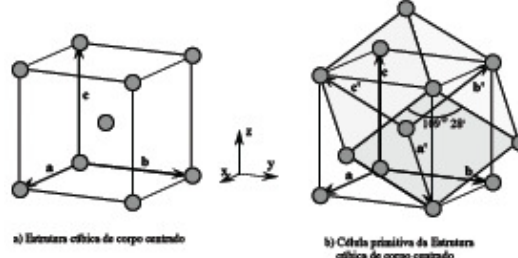


Figura 3.8: *Estrutura cúbica de corpo centrado ou cúbica I.*

As figuras 3.8, 3.9, bem como a figura ?? mostram alguns tipos de estruturas cristalinas comuns. Na estrutura cúbica de corpo centrado ou cúbica I, os vectores base são da forma: $\mathbf{a} = a \mathbf{e}_x$, $\mathbf{b} = a \mathbf{e}_y$, $\mathbf{c} = a \mathbf{e}_z$. Alguns metais elementares como o ferro ($a=2.87 \text{ \AA}$), o cério ($a=6.05 \text{ \AA}$) e o crómio ($a=2.88 \text{ \AA}$) têm este tipo de estrutura. O cubo é a célula convencional, e tem 2 átomos com coordenadas $(0,0,0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$ em termos de a . A célula primitiva tem apenas um átomo. A célula primitiva é um romboedro de lado igual a $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$ e pode ser definida pelos vectores: $\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z)$; $\mathbf{b}' = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)$; $\mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)$.

Na estrutura cúbica de faces centradas ou cúbica F, característica da maior parte dos metais elementares, da qual são exemplos, o Au ($a=4.08 \text{ \AA}$), o Cu ($a=3.61 \text{ \AA}$), a célula convencional (cubo) tem 4 átomos com coordenadas $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ e $(0, 1/2, 1/2)$ em termos de a . Um modo seguro de visualizar o número de átomos por célula consiste em somar todas as fracções de átomo que estão contidas no cubo. Neste caso, em cada vértice está $1/8$ de átomo e em cada face $1/2$. Somamos portanto $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$. A célula primitiva tem apenas um átomo e está representada à direita. Tem $1/4$ do volume do cubo. Os vectores $\mathbf{a}'$, $\mathbf{b}'$, $\mathbf{c}'$, que definem a célula primitiva são $\mathbf{a}' = (1/2)a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$; $\mathbf{b}' = (1/2)a(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)$ e $\mathbf{c}' = (1/2)a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z)$.

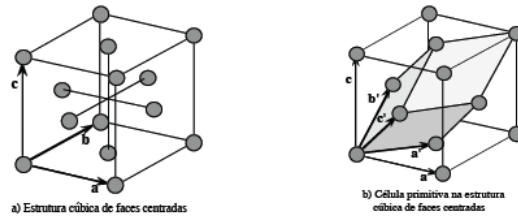


Figura 3.9: *Estrutura cúbica de faces centradas ou cúbica F.*

A estrutura hexagonal compacta (Fig. ??) pode ser vista como a sobreposição de duas redes hexagonais simples, uma das quais foi rodada de 60° relativamente à primeira. Na rede hexagonal simples $a = b \neq c$. $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ formam um ângulo de 60° e $\mathbf{c}$ é perpendicular ao plano $\mathbf{ab}$. Os vectores base são: $\mathbf{a} = a\mathbf{e}_x$, $\mathbf{b} = \frac{a}{2}\mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\mathbf{e}_y$ e $\mathbf{c} = c\mathbf{e}_z$. Na estrutura hexagonal compacta as coordenadas dos 2 átomos da célula primitiva (definida pelos vectores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$) são $(0\ 0\ 0)$ e $(2/3, 1/3, 1/2)$.

As 14 redes de Bravais possíveis no espaço tridimensional agrupam-se em 32 classes de simetria e 7 sistemas cristalográficos: *cúbico*, *hexagonal*, *tetragonal*, *ortorrômbico*, *trigonal*, *monoclínico* e *triclínico*.

Operações de Simetria em Cristais

As operações de simetria em cristais levam o cristal à mesma configuração. As translações são também operações de simetria. Uma inversão de uma rede relativamente a um nó de uma rede de Bravais conduz à mesma rede de Bravais e pode conduzir o cristal à mesma configuração. O mesmo se pode dizer relativamente a rotações e reflexões. O conjunto das operações de simetria de um cristal, incluindo as translações, constitui um grupo no sentido da teoria de grupos da matemática, chamado *grupo espacial* que inclui o *grupo pontual* (das operações relativamente a elementos de simetria que se cruzam num ponto do espaço). Além das operações de translação, que não existem nas moléculas, há outras operações do grupo espacial. Um dos elementos de simetria que pode existir em cristais é o *plano de simetria deslizante* (*glide plane*) que inclui uma translação parcial combinada com uma reflexão. Há também eixos *parafuso* (*screw axis*) que consistem em rotações combinadas com translações parciais ao longo do eixo de rotação.

As operações dos grupos pontuais em cristais são menos do que as que existem em moléculas, porque num cristal todo o espaço deve ser preenchido. Por exemplo, só existem rotações de 60° e 90° ou múltiplos desses valores. Estas limitações reduzem os grupos pontuais para cristais a 32 grupos distintos e todas as estruturas cristalinas podem ser classificadas como tendo uma dessas simetrias. Também se podem classificar os cristais de acordo com os grupos espaciais, havendo 230 grupos espaciais diferentes. O estudo destes grupos constitui a *cristalografia*.

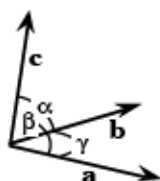
Tensores Físicos

Muitas propriedades macroscópicas de cristais podem ser descritas em termos de *tensores*. A condutividade eléctrica é um exemplo. Para um material isotrópico, constituído por

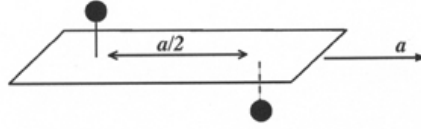
SIMETRIA NOS CRISTAIS

As 14 redes de Bravais e os 7 sistemas cristalográficos:

Sistema	Número de redes	Símbolos da rede	Eixos e ângulos da célula unitária convencional
Cúbico	3	P ou cs (cúbica simples) I ou ccc (cúbica de corpo centrado) F ou cfc (cúbica de faces centradas)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrômbico	4	P, C, I, F	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Trigonal	1	R	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma<120^\circ, \neq 90^\circ$
Monoclínico	2	P, C	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
Triclinico	1	P	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$



Eixos **a**, **b**, **c** e ângulos α , β , γ , que definem o tipo de rede. Note-se que os ângulos são designados pelas letras gregas correspondentes aos eixos a que se opõem. Assim, por exemplo o ângulo α é o ângulo entre os eixos **b** e **c** e oposto ao eixo **a**.


 Figura 3.10: *Exemplo de um plano de deslizamento.*

muitas cristalites, ou pequenos domínios cristalinos, a condutividade é um escalar, na medida em que não depende da direcção do campo eléctrico aplicado. Em sistemas mais complicados, como em cristais macroscópicos, a condutividade pode ser anisotrópica, dependendo da direcção do campo aplicado relativamente à orientação do cristal. Nestes casos, podemos considerar um referencial (sistema de eixos) no laboratório e orientar o cristal relativamente a esse referencial. As componentes da corrente eléctrica estão relacionadas com o campo eléctrico aplicado pela relação

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$$

em que i e j são índices de entre x, y, z . Também se pode escrever

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}$$

sendo $\boldsymbol{\sigma}$ o tensor, que não é mais do que uma matriz de componentes σ_{ij} que representa a condutividade do cristal. Qualquer operação de simetria que deixe o cristal invariante, deixa também o tensor da condutividade invariante.

Pode demonstrar-se que, em cristais com certos tipos de simetria, como nas estruturas cúbicas, o tensor da condutividade se reduz a um escalar, implicando que a condutividade é isotrópica. Para tal, teremos de aplicar as operações do grupo de simetria do cristal ao tensor e ver como ele se comporta.

O efeito da aplicação de uma operação de simetria representada por uma matriz S a um tensor, pode ser visto como uma mudança de eixos de uma matriz, e é também chamada *transformação de semelhança* (ver Apêndice).

$$\boldsymbol{\sigma}' = S \boldsymbol{\sigma} S^{-1}$$

Outra propriedade interessante de alguns cristais é o efeito *piezoeléctrico* que é descrito por um tensor de terceira ordem (com três índices), o qual especifica a polarização do cristal quando sujeito a uma *tensão de deformação* (strain). A polarização (criação de um dipolo eléctrico induzido) está relacionada com as deformações do cristal pelo tensor piezoeléctrico. Note-se que se o cristal tiver um centro de simetria (i) as componentes do

ESPAÇO RECÍPROCO

tensor piezoelétrico resultantes da aplicação da operação de inversão relativamente a i são antissimétricas, i.e., $c'_{ijk} = -c_{ijk}$, pelo que a resultante de todas as componentes do tensor é nula e o cristal não tem efeito piezoelétrico. O quartzo é um exemplo de cristal que apresenta efeito piezoelétrico, sendo, por isso usado em microbalaças, e osciladores. De facto, o quartzo pertence à classe trapezoédrica trigonal (32) que corresponde ao grupo de simetria pontual D_3 , o qual não tem centro de simetria.

3.3 ESPAÇO RECÍPROCO

Uma vez que os electrões se comportam como ondas, eles podem sofrer reflexões devido à periodicidade da rede cristalina. Essas reflexões chamam-se reflexões de Bragg. A sua discussão vai conduzir-nos às noções de espaço recíproco e de zonas de Brillouin.

Rede Recíproca e Zonas de Brillouin

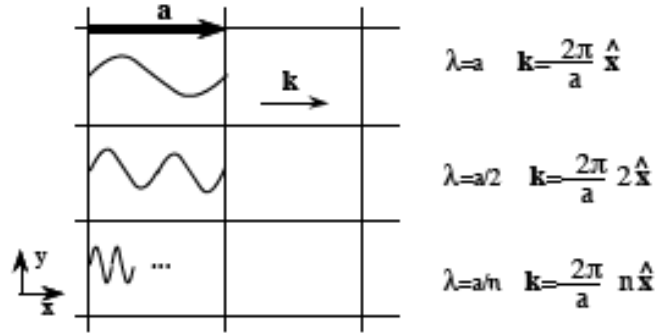


Figura 3.11: Ondas planas com a periodicidade da rede.

Consideremos um conjunto de planos de uma rede cristalina, com parâmetro de rede a , Fig.3.11 e uma onda plana, $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$, com incidência normal ($\theta = 90^\circ$). Para um dado valor de $k = 2\pi/\lambda$, arbitrário, a onda plana não terá, em geral, a periodicidade da rede, mas poderá tê-la para certos valores. De facto, todas as ondas planas com comprimentos de onda iguais ao parâmetro de rede, a , dividido por um número inteiro, têm a periodicidade da rede.

No caso simples de uma rede bidimensional, de vectores base ortogonais, as ondas planas com a periodicidade da rede e que se propagam na direcção de $\mathbf{a}$, têm vectores de onda da forma $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} n_1 \mathbf{e}_x$, sendo n_1 , um número inteiro, como se pode ver na figura 3.11.

Extrapolando para três dimensões, as ondas planas, com a periodicidade da rede e que se propaguem na direcção dos outros vectores base terão forma correspondente, nomeadamente, $\mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{b}n_2\mathbf{e}_y$ e $\mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{c}n_3\mathbf{e}_z$. Esta forma sugere a definição de um espaço, chamado *espaço recíproco*, com vectores base da forma:

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{e}_x$$

$$\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{b}\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{c}\mathbf{e}_z$$

Estes vectores base e as suas translações, da forma

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3$$

com h, k, l inteiros, geram uma nova rede de Bravais, chamada *rede recíproca*. Se os vectores base $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, não forem ortogonais, os vectores base do espaço recíproco terão, no entanto, uma forma mais complexa, como veremos.

Note-se que, mesmo no caso geral, de vectores base não ortogonais, teremos sempre

$$e^{i[\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T})]} = e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} \quad (3.2)$$

uma vez que as ondas planas da forma $e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}$ têm a periodicidade da rede.

Eliminando $e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}$ em ambos os membros da equação, podemos caracterizar a rede recíproca como definida pelo conjunto de vectores de onda, $\mathbf{G}$, que satisfazem a condição

$$\boxed{e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{T})} = 1} \quad (3.3)$$

Note-se que uma rede recíproca é definida relativamente a uma rede de Bravais particular. A rede de Bravais que determina uma dada rede recíproca pode chamar-se *rede directa*, quando considerada em relação à sua recíproca.

A expressão 3.2 pode ser generalizada para qualquer função periódica com a periodicidade da rede de Bravais. De facto, a simetria translacional implica, para qualquer função $f(\mathbf{r})$

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = f(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

para todos os pontos $\mathbf{r}$ do espaço e para todos os vectores $\mathbf{T}$. Nessas circunstâncias pode escrever-se $f(\mathbf{r})$ sob a forma de série de Fourier:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} \\ A_{\mathbf{G}} &= \frac{1}{V_c} \int_{clula} f(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.5)$$

sendo V_c o volume da célula e $d\mathbf{r}$ o elemento de volume (que também é usual escrever como d^3r ou $d\tau$). Note-se que as componentes da série de Fourier são ondas planas. Note-se também, que, substituindo a primeira equação de (3.5) em (3.4) se obtém a condição (3.3).

O estudo de funções periódicas com a periodicidade de uma rede de Bravais é de importância fundamental na física do estado sólido. De facto, muitas grandezas físicas, como o potencial e a densidade de carga, têm a periodicidade da rede cristalina. Por outro lado, o uso de transformadas de Fourier, aplicável a qualquer função periódica, possibilita o estudo de muitos problemas da física do estado sólido.

Atendendo às formas de $\mathbf{G}$ e de $\mathbf{T}$, apresentadas anteriormente, em particular, no caso de eixos ortogonais,

$$\mathbf{G} = h \mathbf{g}_1 + k \mathbf{g}_2 + l \mathbf{g}_3 = h \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_x + k \frac{2\pi}{b} \mathbf{e}_y + l \frac{2\pi}{c} \mathbf{e}_z \quad (3.6)$$

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} = n_1 a \mathbf{e}_x + n_2 b \mathbf{e}_y + n_3 c \mathbf{e}_z \quad (3.7)$$

conclui-se que o produto interno, $(\mathbf{G} \cdot \mathbf{T})$, é

$$(\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = (h n_1 + k n_2 + l n_3) 2\pi = 2\pi m \quad (m=\text{inteiro})$$

pelo que

$$\begin{aligned} (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}) &= 2\pi & (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{b}) &= 0 & (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{a}) &= 0 & (\mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{a}) &= 0 \\ (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{b}) &= 2\pi & (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{c}) &= 0 & (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{c}) &= 0 & (\mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{b}) &= 0 \\ (\mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{c}) &= 2\pi \end{aligned}$$

ou seja

$$(\mathbf{g}_i \cdot \boldsymbol{\tau}_j) = 2\pi \delta_{ij} ; \quad \boldsymbol{\tau}_j = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} ; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j, \\ 0 & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (3.8)$$

Relações que também devem ser válidas para eixos não ortogonais.

Da relação $(\mathbf{g}_i \cdot \boldsymbol{\tau}_j) = 0$ com $(j \neq i)$, conclui-se que os $\mathbf{g}_i$ são normais aos $\boldsymbol{\tau}_j$ quando $j \neq i$, e consequentemente,

$$\mathbf{g}_1 = \text{constante} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$$

$$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{g}_1) = \mathbf{a} \cdot \text{constante} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = 2\pi.$$

E identicamente para os outros $\mathbf{g}$ e $\boldsymbol{\tau}$, donde se conclui que os vectores $\mathbf{g}_i$ podem ser da

forma

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{g}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{g}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \end{aligned} \quad (3.9)$$

que se pode tomar como definição. $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = V_c$ é o volume da célula unitária.

Pode verificar-se que esta definição, de facto, satisfaz a definição de rede recíproca (expressão 3.3).

Os vectores $\mathbf{G}$ que geram a rede recíproca, são translações dessa rede e podem portanto escrever-se sob a forma

$$\mathbf{G} = h \mathbf{g}_1 + k \mathbf{g}_2 + l \mathbf{g}_3 \quad (h, k, l) \text{ números inteiros} \quad (3.10)$$

À célula de Wigner-Seitz da rede recíproca chama-se *primeira zona de Brillouin* ou simplesmente *zona de Brillouin*. O seu volume é

$$|\mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{|\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})|} = \frac{8\pi^3}{V_c} \quad (3.11)$$

Podem definir-se zonas de Brillouin de ordem superior, como veremos.

Na figura 3.12. estão representadas as zonas de Brillouin para as estruturas cúbicas de faces centradas e de corpo centrado.

Notar que as unidades do espaço recíproco são L^{-1} (m^{-1} , cm^{-1} , $\text{\AA}^{-1}$, etc.). Os parâmetros de rede (módulos dos vectores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$) para uma rede cristalina real são da ordem do $\text{\AA}$ ($10^{-10} m$) pelo que os valores dos módulos de $\mathbf{G}$ são da ordem do $\text{\AA}^{-1}$ ($10^{10} m^{-1}$).

Propriedades da rede recíproca

i) Qualquer $\mathbf{G}$ é perpendicular a uma família de planos da rede directa. Atendendo a que, (ver Fig.3.13), a projecção de $\mathbf{T}$ sobre $\mathbf{G}$ é

$$(\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = |\mathbf{G}| \cdot |\mathbf{T}| \cos \theta \quad (3.12)$$

e atendendo a que a distância à origem do plano normal a $\mathbf{G}$ e passando por $\mathbf{r}'$ é $d = |\mathbf{T}| \cos \theta$, vem

$$d = \frac{(\mathbf{G} \cdot \mathbf{T})}{|\mathbf{G}|} \quad (3.13)$$

ESPAÇO RECÍPROCO

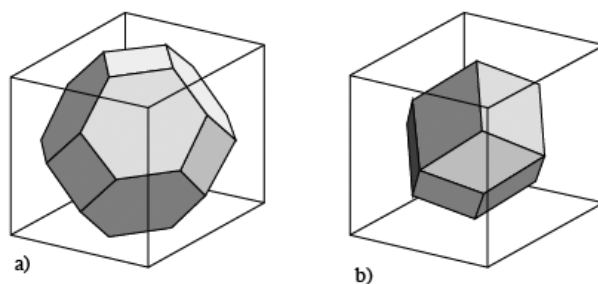


Figura 3.12: Zonas de Brillouin para a) estrutura cúbica de faces centradas e b) estrutura cúbica de corpo centrado. Cada poliedro está inscrito num cubo de aresta $4\pi/a$, em que a é a aresta do cubo da rede directa. Na estrutura cúbica de faces centradas, o volume da zona é metade do volume do cubo. Na estrutura cúbica de corpo centrado, o volume da zona é $1/4$ do volume do cubo. Estes poliedros obtêm-se do seguinte modo: i) calcular os vectores $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ a partir dos vectores $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ da célula primitiva; ii) construir com eles o conjunto dos menores $\mathbf{G}$; iii) construir a célula de Wigner-Seitz do espaço recíproco (construindo os planos bissectores e normais a cada $\mathbf{G}$).

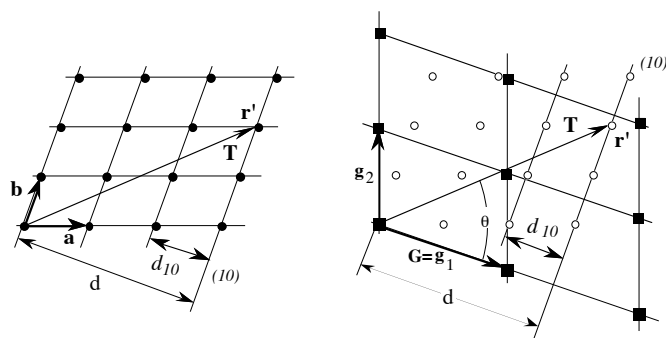


Figura 3.13: À esquerda está representada uma rede bidimensional, um ponto de coordenadas $\mathbf{r}'$, a distância à origem do plano normal a $\mathbf{G}$ e passando por $\mathbf{r}'$ e a distância entre dois planos consecutivos de índices de Miller (10) (ver adiante). À direita está representada a rede recíproca. Os nós da rede recíproca estão representados por quadrados a cheio e os da rede directa pelos círculos. $\mathbf{G}$ é normal aos planos (10) .

Das expressões (3.1) e (3.10) conclui-se que

$$\begin{aligned} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) &= (h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3) \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) \\ &= (h n_1 + k n_2 + l n_3) 2\pi \\ &= 2\pi n \end{aligned} \quad (3.14)$$

e portanto

$$d = \frac{2\pi n}{|\mathbf{G}|} \quad (3.15)$$

Se considerarmos um $\mathbf{T}'$ de componentes n'_1, n'_2, n'_3 e um número inteiro qualquer m , e fizermos por exemplo $n'_1 = n_1 - ml; n'_2 = n_2 - ml; n'_3 = n_3 + m(h + k)$, vem

$$\begin{aligned} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}') &= \{(n_1 - ml)h + (n_2 - ml)k + [(n_3 + m(h + k))l] \} 2\pi \\ &= (n_1 h + n_2 k + n_3 l) 2\pi \\ &= 2\pi n \\ &= (\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) \end{aligned}$$

concluindo-se assim que existe uma infinidade de vectores $\mathbf{T}'$ (correspondentes a todo o conjunto dos números inteiros, m) com a mesma projecção sobre $\mathbf{G}$ e terminando necessariamente num mesmo plano perpendicular a $\mathbf{G}$, à distância d da origem. Então, se houver um átomo numa posição $\mathbf{r}'$ desse plano, haverá uma infinidade deles. Construámos assim um plano da rede cristalina cujo *director* (normal) é o vector $\mathbf{G}_{hkl}$.

Por outro lado, todos os planos idênticos correspondendo a valores diferentes de n na expressão (3.14) são paralelos a este e têm o mesmo director, pelo que a família destes planos pode ser identificada pelo seu $\mathbf{G}_{hkl}$ ou simplesmente pelos índices hkl . Os índices hkl são chamados os *índices de Miller*.

Por outras palavras, todos os vectores $\mathbf{T}$ que, para um dado $\mathbf{G}$ satisfazem a equação 3.14, terminam num plano normal a $\mathbf{G}$. Então cada vector $\mathbf{G}$, isto é, os seus índices hkl , podem ser usados para indicar um conjunto de planos da rede directa. Uma vez que só a direcção de $\mathbf{G}$ interessa, os hkl são definidos a menos de um factor comum. Se este factor for escolhido de modo a que os hkl sejam os menores inteiros possíveis, $\mathbf{G}$ é (para uma dada direcção) a mais curta translação na rede recíproca.

ii) A distância entre planos consecutivos da família (hkl) é dada por

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (3.16)$$

De facto, é fácil verificar (ver Fig. 3.13) que n e n' relativos a planos adjacentes, diferem apenas de uma unidade, pelo que

$$d_{hkl} = d - d' = \frac{2\pi(n - n')}{|\mathbf{G}|}$$

A Fig.3.14. poderá ajudar a visualizar estas relações entre a rede directa e a rede

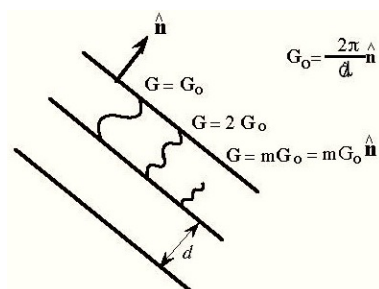


Figura 3.14: Relação entre a rede directa e a rede recíproca.

recíproca.

Para qualquer $\mathbf{G}$ há uma família de planos perpendiculares a ele e espaçados de d , sendo o mais curto dos $\mathbf{G}$ s, $\mathbf{G}_0 = \frac{2\pi}{d} \mathbf{n}$, e portanto, $d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_0|}$. A família de planos (paralelos), espaçados de d , tem uma infinidade de $\mathbf{G}$ s, da forma $\mathbf{G} = m\mathbf{G}_0$ (m , inteiro), paralelos, podendo ser representada pelo menor deles: $\mathbf{G}_0 = \frac{2\pi}{d} \mathbf{n}$.

iii) Os índices de Miller, hkl , são os inversos das intersecções dos respectivos planos com as direcções $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, depois de suprimidos factores comuns, (Fig.3.15a). Note-se que a equação de um plano pode ser escrita como $\frac{x}{x_0} + \frac{y}{y_0} + \frac{z}{z_0} = 1$, sendo x_0 , y_0 , z_0 as intersecções com os respectivos eixos. Portanto a equação do plano (hkl) pode escrever-se: $hx + ky + lz = 1$. Se considerarmos a direcção $\mathbf{a}$, teremos na expressão

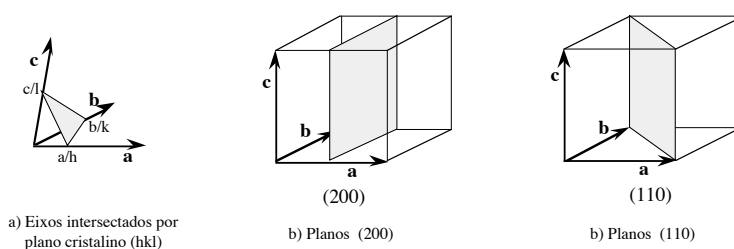


Figura 3.15: Os planos cristalinos são definidos pelos inversos das intersecções com os eixos cristalinos (a/h , b/k , c/l) e designados por (hkl) . Na figura estão representados os planos (200) e (110) . Note-se por exemplo que um plano (200) corta os eixos $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ para os valores $a/2$, ∞ e ∞ , respectivamente, sendo portanto os seus inversos 2 , 0 , 0 .

(3.14), $n_2 = n_3 = 0$ e portanto $n_1 = n/h$. A distância à origem, da intersecção do plano que corta **a** nestas condições é dada, em unidades de $a = |\mathbf{a}|$, por $d_1 = n/h$. Do mesmo modo, considerando as outras direcções, teremos $d_2 = n/k$ e $d_3 = n/l$. Os seus inversos, depois de suprimir o factor comum n , são hkl . Na Fig. 3.15 representa-se um plano (hkl) e as suas intersecções com os eixos, e os planos (200) e (110) , como exemplo.

Os índices negativos são representados com o sinal menos sobre o índice. Na Fig. 3.16 representa-se o plano $(1\bar{1}1)$ e o vector $\mathbf{G} = \mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2 + \mathbf{g}_3$ que lhe é normal.

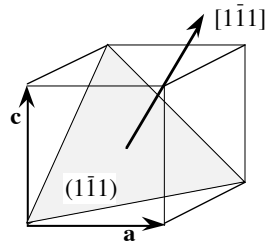


Figura 3.16: Representação da direcção $[1\bar{1}1]$ e do plano $(1\bar{1}1)$. Os índices negativos são representados com o sinal menos sobre o índice. Para os planos usam-se parêntesis curvos, (hkl) e para as direcções normais a esses planos usam-se parêntesis rectos $[hkl]$.

3.4 DIFRACÇÃO

Em 1913, W.H. e W. L. Bragg³ observaram que os cristais produziam padrões de difracção da radiação X notáveis⁴. Interpretaram essas observações, admitindo que os cristais eram formados por planos de átomos a distâncias regulares uns dos outros. O feixe de raios-X era reflectido especularmente por esses planos, reflectindo cada plano apenas uma pequena fracção da radiação incidente, como se fosse um espelho semitransparente. Os raios assim reflectidos interferiam construtivamente, quando a diferença de percurso, $2d \sin \theta$, entre os raios reflectidos por planos consecutivos era um múltiplo do comprimento de onda, λ , pois só assim as ondas podem estar em fase. No esquema da figura 3.17 a) mostra-se que uma onda plana (e.g. feixe de raios-X) será reflectida pela família de

³W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc., 17,43 (1913).

⁴Os raios-X tinham sido descobertos em 1895, por Wilhelm Roentgen. A descoberta deve ter sido surpreendente: ver

<http://dererummundi.blogspot.com/2007/11/viso-de-esprito-ou-esprito-de-viso.html>

DIFRAÇÃO

planos (de átomos) à distância d uns dos outros, se a diferença de percurso entre dois raios paralelos for um múltiplo do comprimento de onda de ($2d \sin \theta = n\lambda$).

A condição de Bragg é, portanto:

$$\boxed{2d \sin \theta = n \lambda} \quad (3.17)$$

sendo $n = 1$ para a reflexão de primeira ordem. O comprimento de onda dos raios-X é

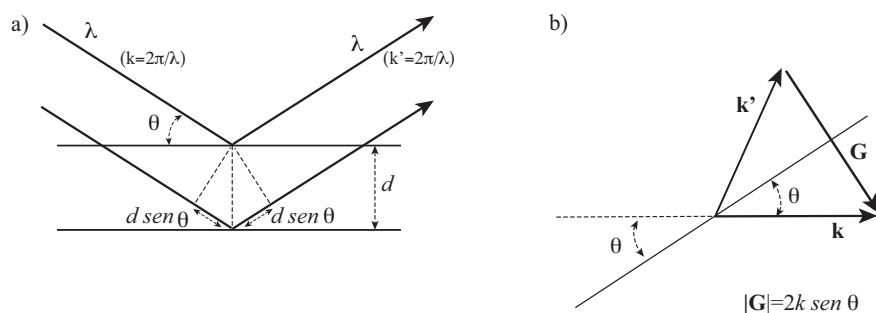


Figura 3.17: a) Uma onda plana (e.g. feixe de raios-X) será reflectida pela família de planos (de átomos) à distância d uns dos outros, se a diferença de percurso entre dois raios paralelos for um múltiplo do comprimento de onda ($2d \sin \theta = n\lambda$). É a conhecida lei de Bragg. b) A condição de Laue implica que sempre que é satisfeita a condição $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ existe interferência construtiva. E como se pode ver na figura, $|\mathbf{G}| = 2k \sin \theta$, e $d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$, as duas relações são equivalentes.

tipicamente da ordem do Å, comparável à distância interatômica em sólidos. Isto significa que um cristal actua como uma rede de difracção para os raios-X. Um feixe de raios-X que incida sobre um cristal é difractado segundo os vários ângulos que correspondem à condição de Bragg, para os vários planos cristalinos.

No contexto da difracção de raios-X, uma reflexão correspondente a um valor de n (na lei de Bragg, eq.3.17) pode ser interpretada como sendo a reflexão de ordem n dos planos (hkl). Em vez disso, a reflexão pode ser descrita como a reflexão relativa aos planos ($nhnknl$). Reescrevendo a lei de Bragg como $2\left(\frac{d}{n}\right) \sin \theta = \lambda$ faz com que a reflexão de ordem n dos planos (hkl) espaçados de d pareça uma reflexão de primeira ordem de planos espaçados de d/n . Planos com este espaçamento teriam índices ($nhnknl$).

Embora a difracção possa ser usada para a determinação de estruturas cristalinas, o seu fundamento é relevante para muitos fenómenos da física do estado sólido, e pode ser generalizado para muitas situações em que há interacção da radiação electromagnética com a matéria no estado sólido, nomeadamente com cristais.

Consideremos um cristal com os átomos fixos nas suas posições de equilíbrio, o que gera, naturalmente, um potencial periódico. Se fizermos incidir sobre o cristal um feixe de partículas ou ondas (e.g., electrões, neutrões, raios-X) em que cada uma delas se propaga com vector de onda $\mathbf{k}$, temos que a probabilidade de difracção, ou reflexão, que provoca a transição para um estado de vector de onda $\mathbf{k}'$ é proporcional ao momento de transição

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

sendo $d\mathbf{r}$, o elemento de volume. Podemos expandir $V(\mathbf{r})$ em série de Fourier, de acordo com 3.5, $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}$ em que $\mathbf{G}$ é um vector da rede recíproca. Considerando que a onda incidente é da forma $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ e que a onda difractada ou reflectida é da forma $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})}$, que é a situação de, por exemplo, radiação electromagnética, ou electrões livres (gás de Fermi), a probabilidade da transição é proporcional ao momento de transição, que será da forma

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \int e^{i[(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]} d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

que só será não nulo se⁵ $\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{k}' = 0$, ou seja, se

$$\boxed{\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}} \quad (3.19)$$

sendo $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$, os vectores da onda incidente e difractada, respectivamente. Esta condição é conhecida como *condição de Laue*.

Atendendo a 3.16 e 3.19, que implica $|\mathbf{G}| = 2k \sin \theta$, como se pode ver na figura 3.17 b), e a que $k = 2\pi/\lambda$, chega-se inevitavelmente à lei de Bragg, $2d \sin \theta = n\lambda$.

Factor de Estrutura e Factor de Forma

Vejamos qual a contribuição dos vários átomos da célula unitária para a intensidade da difracção, ou de um modo geral, da probabilidade da transição de um estado $\mathbf{k}$ para um estado $\mathbf{k}'$ de qualquer partícula/onda, que se propague no seio de um cristal. É natural que qualquer partícula/onda que se propague no interior de um cristal interactue com os electrões dos átomos, uma vez que os núcleos estão blindados pela distribuição electrónica. A partícula/onda irá sentir o potencial periódico $V(\mathbf{r})$ devido às núvens electrónicas envolventes dos núcleos, que nesta primeira aproximação, consideramos fixos, nas suas posições de equilíbrio. Esse potencial periódico no ponto $\mathbf{r}$ será naturalmente

⁵As funções de onda, como as $\psi_{\mathbf{k}}$ constituem conjuntos completos de funções ortonormadas, e consequentemente os integrais da forma $\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r}$ são nulos a menos que $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. Aliás também se pode fazer o cálculo de um destes integrais e verificar que é nulo.

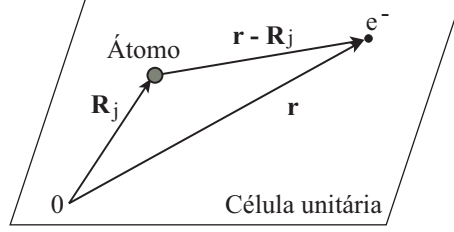


Figura 3.18: Célula unitária onde se indica a posição de um átomo, $\mathbf{R}_j$, bem como a posição de um electrão pertencente a esse átomo, relativamente à origem $\mathbf{r}$, e relativamente à posição do átomo, $\mathbf{r} - \mathbf{R}_j$, considerado pontual.

a sobreposição dos potenciais centrados nos vários átomos em posições $\mathbf{R}_j$. $V(\mathbf{r})$ será portanto da forma (ver Fig.3.18)

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

em que N é o número de átomos no cristal.

Se usarmos ondas planas como base de expansão das funções de onda, o elemento matricial $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ será dado por

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{V_{\text{cristal}}} \int e^{-i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})} \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

sendo V_{cristal} o volume do cristal e $d\mathbf{r} = d\tau$, o elemento de volume.

Trocando a ordem do somatório pelo integral e multiplicando e dividindo cada termo por $e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j}$ e se considerarmos ainda que o volume do cristal é o número de células, N_c , vezes o volume da célula, V_c , ($V = N_c V_c$), vem

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^N e^{-i[(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j]} \frac{1}{V_c} \int e^{-i[(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)]} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}$$

Considerando que existem s átomos por célula, o primeiro somatório pode ser factorizado numa soma sobre as s posições em cada célula primitiva e numa soma estendida a todas as translações:

$$\sum_{j=1}^N e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j} = \left[\sum_{j=1}^s e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j} \right] \left[\sum_{\mathbf{T}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{T}} \right]$$

Se $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, isto é, se for satisfeita a condição de Laue, cada termo da segunda soma é igual a um e a soma é igual ao número de células, N_c . Se $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ não for um vector da rede recíproca, a soma torna-se no produto de três factores, em que pelo menos um deles é nulo⁶.

Deste modo, factorizámos $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ em dois termos:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{j=1}^s e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j} \\ B &= \frac{1}{V_c} \int_{clula} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.20)$$

tais que $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = A B$.

De acordo com 3.18 e 3.19 (condição de Laue) o momento da transição só será não nulo se $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, só havendo difracção ou reflexões de Bragg se essa condição for satisfeita.

Nessas condições, podemos escrever $A = S_{\mathbf{G}}$:

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (3.21)$$

que se chama *factor de estrutura geométrico*.

Se em B (equação 3.20) considerarmos que $\mathbf{r} - \mathbf{R}_j$ é a posição $\mathbf{r}'$ do electrão relativamente ao átomo na posição $\mathbf{R}_j$ (Fig. 3.18), e satisfazendo a condição de Laue, podemos escrever $B = f_{\mathbf{G}j}$

$$f_{\mathbf{G}j} = \frac{1}{V_c} \int_{clula} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.22)$$

A $f_{\mathbf{G}j}$ chama-se *factor de forma*.

O factor de forma $f_{\mathbf{G}j}$ depende do vector $\mathbf{G}$ do espaço recíproco da estrutura cristalina e da natureza dos átomos, nomeadamente, dos detalhes da densidade electrónica do átomo que ocupa a posição $\mathbf{R}_j$ na célula. E como a densidade electrónica depende do número de electrões do átomo, o factor de forma é, em princípio, tanto maior quanto maior for o seu número atómico.

⁶É fácil demonstrar, usando uma expressão (2.97(?)), que vem adiante, para $\mathbf{k}$. Teremos, a uma dimensão: $\sum_m^N e^{-i \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} m a} = \sum_{m'}^N e^{-i \frac{m'}{N} 2\pi} = \sum_{m'}^N \sqrt[N]{1} = 0$ (a soma das raízes de índice N de 1 é nula).

DIFRAÇÃO

Combinando $S_{\mathbf{G}}$ com $f_{\mathbf{G}_j}$ obtém-se o *factor de estrutura* (total) ($S_{\mathbf{G}}$ é apenas a componente geométrica). Poderíamos escrever para o factor de estrutura total,

$$V_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s f_{\mathbf{G}_j} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (3.23)$$

A intensidade da reflexão de Bragg é proporcional a $|V_{\mathbf{G}}|^2$, uma vez que a probabilidade das transições entre os estados k e k' é proporcional ao quadrado de $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ (ver equação 3.18). Na maior parte dos processos só um $V_{\mathbf{G}}$ é relevante (processos normais).

A título de exemplo determinemos o factor de estrutura para uma rede cúbica de corpo centrado. Existem dois átomos por célula unitária (cubo de aresta a) com coordenadas em termos do parâmetro a ($u_j \ v_j \ w_j$), respectivamente $(0 \ 0 \ 0)$ para $j = 1$ e $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ para $j = 2$. Usando a expressão do factor de estrutura, e atendendo a que só existe um tipo de átomos cujo factor de forma supomos f , vem:

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{G}} &= \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{G}) e^{-i2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)} \\ &= f \left[1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right] \\ &= 2f \quad \text{se } h+k+l = \text{par} \\ &= 0 \quad \text{se } h+k+l = \text{ímpar} \end{aligned}$$

Vê-se assim que, para uma estrutura cúbica de corpo centrado, só os planos cujos índices de Miller somam um número par, dão origem a picos de difracção.

Determinação de Estruturas

A difracção constitui a base de vários métodos para a determinação de estruturas, fazendo uso da lei de Bragg (expressão 3.17) ou da condição de Laue (expressão 3.19) e do factor de estrutura (expressão 3.23) que, como vimos, determina a intensidade dos feixes difractados.

As ondas electromagnéticas são difractadas por objectos com dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação. Assim, os raios X, que têm comprimentos de onda da ordem das distâncias entre átomos nos cristais (0.1 nm, ou seja 1 Å) são difractados pelas redes cristalinas. A partir dos ângulos de difracção e das intensidades dos feixes difractados, é possível obter as posições relativas dos átomos em moléculas e em cristais e em principio em qualquer material. É mesmo possível determinar as distribuições das densidades electrónicas em ligações individuais.

Por seu turno, feixes de electrões com velocidades da ordem de $2 \times 10^7 m s^{-1}$, (acelerados por uma diferença de potencial da ordem de 4 kV) têm comprimentos de onda da ordem de 0.04 nm (0.4 Å) podendo ser também utilizados para análise de estruturas. Existem também métodos baseados em feixes de neutrões térmicos (moderados) que têm comprimentos de onda idênticos.

Os métodos mais utilizados para a determinação de estruturas baseiam-se na difracção de raios-X produzidos por bombardeamento de metais com feixes de electrões de alta energia.

A radiação $CuK\alpha$, por exemplo tem um comprimento de onda de 154.1 pm.

O conhecimento dos ângulos de difracção, que se pode obter a partir das posições dos picos de difracção num alvo (película fotográfica ou detector) dá-nos informação sobre as distâncias entre os planos de cada família. As intensidades dos picos de difracção contêm os factores de estrutura ($I = |V_G|^2$) pelo que é possível, por métodos iterativos, obter informação sobre a posição (coordenadas) dos átomos.

Um feixe de raios X com vector de onda $\mathbf{k}$ (comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$) dará origem a um pico de difracção (ou reflexão de Bragg) se e só se for satisfeita a lei de Bragg (ou a condição de Laue). Deste modo, para um dado comprimento de onda fixo e para uma dada direcção de incidência fixa, não se observarão, em geral, picos de difracção. Se quisermos procurar experimentalmente as posições dos picos de difracção, temos que fazer uma de duas coisas: ou variar o comprimento de onda do feixe incidente, ou variar a sua direcção (na prática, variar a orientação do cristal relativamente à direcção do feixe incidente).

Os vários métodos de determinação de estruturas baseiam-se nessas opções.

Construção de Ewald

A construção da esfera de Ewald (Fig.3.19) é um método gráfico de "resolver" a equação de difracção. É de grande utilidade para visualizar os vários métodos de difracção e deduzir a estrutura cristalina a partir dos picos observados.

Em geral, a esfera, no espaço dos $\mathbf{k}$, com a origem na sua superfície, não terá outros pontos na superfície. A construção de Ewald confirma assim, que, para um feixe incidente com vector de onda arbitrário, não haverá picos de Bragg. Podemos, no entanto, assegurar o seu aparecimento usando várias configurações experimentais.

DIFRAÇÃO

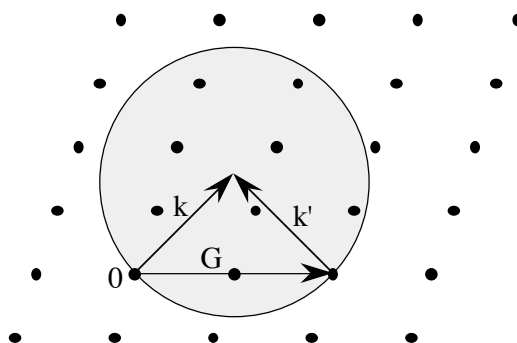


Figura 3.19: *Construção de Ewald. Em primeiro lugar, desenha-se a rede recíproca. Depois, toma-se um ponto qualquer da rede recíproca e desenha-se $\mathbf{k}$ (vector de onda do feixe incidente). Usa-se a extremidade do vector $\mathbf{k}$ para desenharmos uma esfera de raio $|\mathbf{k}|$. Se esta superfície passa por um ponto da rede recíproca, então a condição $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ é satisfeita e $\mathbf{G}$ dá origem a um feixe difractado, $\mathbf{k}'$.*

Método de Laue ou do cristal fixo

Neste método, o cristal está fixo e utiliza-se um feixe de raios X policromático, i.e. com uma larga gama de comprimentos de onda. Os comprimentos de onda que satisfazem a condição de Bragg para as várias famílias de planos cristalográficos darão origem a picos de difracção, a menos que o factor de estrutura seja nulo. Este método é sobretudo utilizado para determinar a orientação de cristais com estrutura conhecida. Se a direcção incidente for a de um eixo de simetria do cristal, os picos de difracção estarão dispostos com a mesma simetria.

Método do cristal rotativo

Este método utiliza radiação monocromática. O cristal roda em torno de um eixo fixo, $\mathbf{c}$, expondo as várias famílias de planos de modo a satisfazer a condição de Bragg com a película fotográfica disposta cilindricamente à volta do eixo de rotação. Um processo alternativo para resolver reflexões individuais consiste em mover também o filme em concordância com a rotação do cristal. Numa das variantes deste método, chamado o método de precessão de Buerger, é possível obter uma imagem não distorcida da rede recíproca e atribuir índices a cada uma das reflexões (Fig. 3.20).

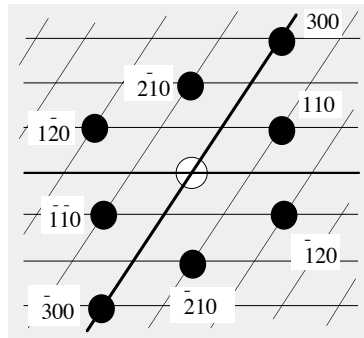


Figura 3.20: Fotografia com câmara de precessão, da rede recíproca de um cristal de $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com algumas das reflexões identificadas.

Método dos pó ou de Debye-Scherrer

No método de Debye-Scherrer é usada uma amostra policristalina ou pó, na qual os grãos ainda são muito grandes comparados com as dimensões atômicas. Uma vez que os eixos cristalográficos dos grãos individuais estão orientados ao acaso, o diagrama de difração produzido por um pó é o que seria obtido combinando os diagramas de difração de todas as orientações possíveis de um monocristal. O diagrama é determinado, fixando

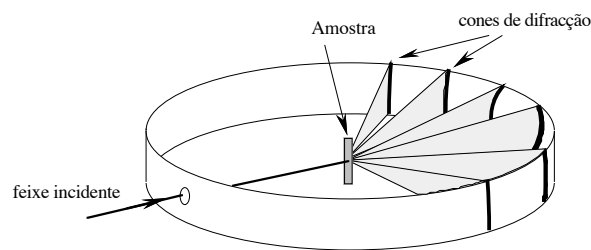


Figura 3.21: Esquema do método de Debye-Scherrer.

o comprimento de onda da radiação incidente e coletando as imagens das reflexões cujos ângulos satisfazem a condição de Bragg. Uma vez que existe sempre um número considerável de grãos cujos planos de uma dada família estão orientados de modo a satisfazer a condição de Bragg, obtêm-se riscas na película fotográfica (ou num registro dos picos no detector) cuja distância à origem pode facilmente ser identificada com o ângulo de difração ($2\theta = d/r$, sendo 2θ , o ângulo de difração em radianos, r , o raio da

câmara e d , a distância das riscas à origem) Figs. 3.21.

Na figura 3.22 mostram-se diagramas de pós para estruturas cúbicas. Note-se a ausência de riscas de acordo com os factores de estrutura. A determinação completa de uma estru-

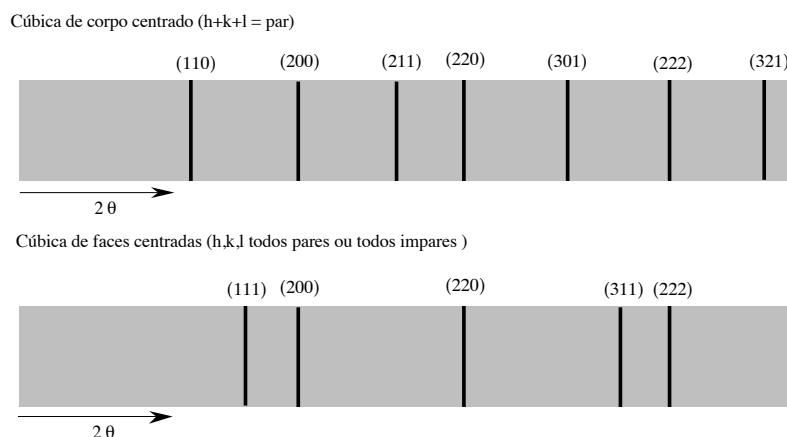


Figura 3.22: *Diagramas de pós para vários tipos de estruturas cúbicas. Notar a ausência de riscas de acordo com os factores de estrutura.*

tura cristalina pode conseguir-se, no caso de dispormos de monocristais, pelo método de precessão e atendendo a que as intensidades dos picos de difração são proporcionais aos quadrados dos factores de estrutura. Uma vez que uma dada intensidade não determina univocamente as coordenadas dos átomos, torna-se necessário proceder por processos iterativos e por aproximações ou refinações sucessivas. Existem pacotes de software bastante sofisticados, através dos quais é possível obter imagens estereoscópicas de células unitárias relativamente complexas.

Nos casos, bastante comuns, em que não se dispõe de um monocristal é em muitos casos possível proceder à determinação de estruturas a partir de diagramas de pós, recorrendo a processos sofisticados de computação.

Dispersão dos Electrões Devido a Reflexões de Bragg

Vimos com algum detalhe como a propagação de ondas num cristal é afectada pela periodicidade da rede.

A terminar esta secção, façamos um breve resumo sobre as consequências da periodicidade da rede no comportamento ondulatório dos electrões.

Se for $\mathbf{k}$ a direcção de propagação de um electrão, a sua onda poderá ser reflectida pelos planos (hkl) , definidos pelo vector $\mathbf{G}$ se for possível uma transição para um estado $\mathbf{k}'$, que satisfaça a condição de Laue, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}$, ou por outras palavras, se for satisfeita a condição de Bragg, i.e., se a diferença de percurso entre as ondas incidente e reflectida for um múltiplo do comprimento de onda de de Broglie, $\lambda = 2\pi/k$. E isso é verdade se $2d \sin \theta = n\lambda$, em que n é um inteiro e d , a distância entre planos adjacentes de índice (hkl) .

Da condição de Laue, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}$, e uma vez que para dispersão elástica $|\mathbf{k}|^2 = |\mathbf{k}'|^2$:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}'^2 &= (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2 = \mathbf{k}^2 \\ &= \mathbf{k}^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{G}_{hkl}^2 = \mathbf{k}^2 \end{aligned}$$

Eliminando $\mathbf{k}^2$ em ambos os membros, vem

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{G}_{hkl}^2 = 0$$

Pelas definições de rede recíproca, é fácil de ver que, se $\mathbf{G}$ é um vetor da rede recíproca, então $-\mathbf{G}$ também é. Isso faz com que seja possível escrever a condição acima como

$$\boxed{\mathbf{k} \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G} = \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right)^2} \quad (3.24)$$

Esta expressão é uma outra versão da lei da difracção.

Consideremos dois exemplos. Um primeiro muito simples de uma rede a uma dimensão. Os vectores $\mathbf{G}$ são da forma $\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1$ com $\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}$ e a zona de Brillouin vai de

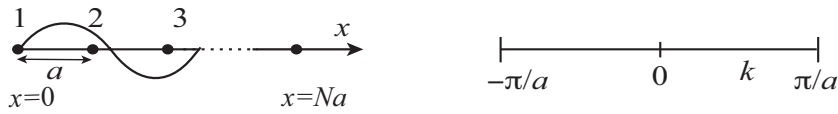


Figura 3.23: Rede cristalina unidimensional com N células primitivas (e.g., um átomo por célula) e onda que se propaga nessa rede. À direita está representada a primeira zona de Brillouin, cujos limites são os planos que cortam o eixo k a $k = \pm \frac{\pi}{a}$.

$-\frac{\pi}{a}$ a $\frac{\pi}{a}$. A condição 3.24 implica que as ondas/partículas com vector de onda $k = \frac{\pi}{a}$ sejam reflectidas. De facto, verifica-se que $\frac{\pi}{a} \cdot \frac{1}{2} \frac{2\pi}{a} = \left(\frac{1}{2} \frac{2\pi}{a}\right)^2$. O mesmo aconteceria para ondas/partículas com vector de onda $k = -\frac{\pi}{a}$. Isto significa que as ondas se reflectem nos limites de zona.

Consideremos, agora o exemplo de uma rede quadrada e desenhemos a sua recíproca, (Fig.3.24). Partindo de um ponto dessa rede como origem, imaginemos linhas para os pontos vizinhos da rede e desenhemos os planos que bissectam essas linhas. Esses planos, que satisfazem (3.24), são os planos de Bragg. As regiões delimitadas pelos planos

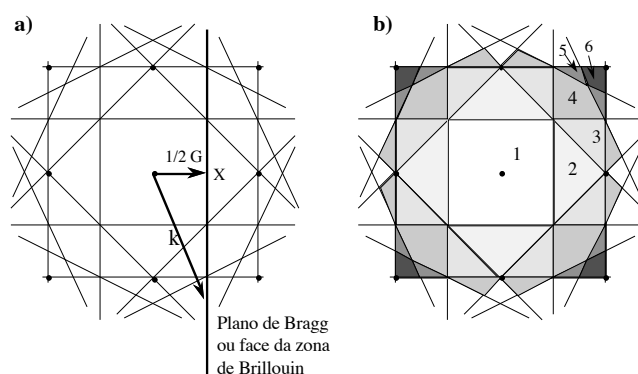


Figura 3.24: Zonas de Brillouin para uma rede quadrada. Partindo de um ponto da rede recíproca, imaginemos linhas para os pontos vizinhos da rede e desenhemos os planos que bissectam essas linhas. Esses planos, que satisfazem (3.24), são os planos de Bragg. b) As regiões delimitadas pelos planos de Bragg são as zonas de Brillouin. Os números indicam a sua ordem.

de Bragg são as zonas de Brillouin. Pode ver-se na Fig 3.24 que os quatro triângulos adjacentes ao quadrado central, que constitui a *primeira zona de Brillouin*, têm no seu conjunto a mesma área. Podemos “rebatê-los” (ou deslocá-los de vectores $\mathbf{G}$ apropriados) e colocá-los sobre o quadrado. Chama-se a esta operação, *redução à primeira zona de Brillouin*.

Os 8 triângulos seguintes têm também a mesma área e podem igualmente ser rebatidos sobre a primeira zona. Estas áreas (volumes a 3 dimensões) que podem ser reduzidas do modo descrito, à primeira zona de Brillouin constituem as zonas de Brillouin de ordem superior: 2ª, 3ª, 4ª, etc.

A primeira zona de Brillouin é, assim, o conjunto de pontos no espaço $\mathbf{k}$ aos quais se pode chegar a partir da origem ($\mathbf{k} = 0$) sem atravessar nenhum plano de Bragg. A segunda zona de Brillouin é o conjunto de pontos aos quais se pode chegar a partir da primeira zona, atravessando apenas um plano de Bragg. A zona de Brillouin de ordem $n + 1$ é o conjunto de pontos aos quais se pode chegar a partir da zona de ordem n , atravessando apenas um plano de Bragg.

Os electrões, cujos vectores de onda, $\mathbf{k}$, terminam nos limites de zona são dispersos por reflexões de Bragg. O grau de dispersão depende da probabilidade da transição do estado $\mathbf{k}$, para o estado $\mathbf{k}'$, ou seja, do elemento da matriz de transição, $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$. Apliquemos

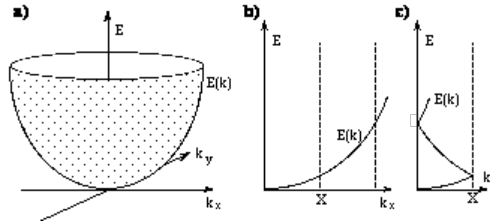


Figura 3.25: a) Superfície $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$. b) Representação de $E(\mathbf{k})$ ao longo de k_x . c) Redução à primeira zona de Brillouin.

estas ideias à análise da superfície $E(\mathbf{k})$, que no caso de electrões livres a duas dimensões tem a forma $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$. Obtém-se uma superfície de energia parabólica, como a representada na figura 3.25.a. Na Fig. 3.25.b) representa-se $E(\mathbf{k})$ ao longo de k_x . Na Fig. 3.25.c) faz-se a redução à primeira zona de Brillouin. As curvas $E(\mathbf{k})$ surgem como funções contínuas nos limites de zona mas com derivadas descontínuas. Mais adiante identificaremos cada uma das superfícies de energia, $E(\mathbf{k})$, como uma banda de energia. Veremos também, que as reflexões de Bragg dão origem a descontinuidades (hiatos) nas bandas de energia, quando se considera um potencial não nulo.

PROBLEMAS

- Considere uma rede linear de átomos $ABAB...AB$ com uma ligação $A - B$ de comprimento $a/2$ (a = parâmetro da rede). Os factores de forma são f_A e f_B para os átomos A e B , respectivamente. O feixe de raios-X incidente é perpendicular à linha de átomos.
 - Mostre que a condição de interferência é dada por $n\lambda = a \cos \theta$, onde θ é o ângulo entre o feixe difractado e a linha de átomos.
 - Mostre que a intensidade do feixe difractado é proporcional a $|f_A - f_B|^2$ para n ímpar e $|f_A + f_B|^2$ para n par.
 - Explique o que acontece quando $f_A = f_B$.
- Desenhe uma rede quadrada no papel (bidimensional).
 - Indique a direcção $[\bar{1}0]$ na sua figura.

DIFRACÇÃO

- (b) Indique a direcção $[3\ 2]$
 - (c) Indique os planos $(\bar{1}, 2)$
 - (d) Indique os planos $(4, 1)$
3. Assuma que temos uma rede linear de dispersores idênticos espaçados de d . Calcule a forma da figura de difracção assumindo uma rede finita de n partículas (isto é, calcule como é que a intensidade difractada varia com o vector de onda). A soma finita pode ser feita analiticamente.
4. (a) Qual é o factor de estrutura duma célula unitária e como é que está relacionado com os factores de forma atômicos dos átomos na base?
- (b) Assuma uma rede cúbica simples com constante de rede a e uma base de dois átomos. O átomo A está situado num nó da rede e o átomo B em $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$. Assuma também que o factor de estrutura pode ser adequadamente construído a partir dos factores de forma atômicos $(f_{A(G)}, f_{B(G)})$. Se $f_{B(G)} = -f_{A(G)}$, qual é o factor de estrutura e o que é que isto implica para a dispersão de raios-X.
- (c) O mesmo que na parte (b) mas com $f_{B(G)} = (-1)^{|G|/(2\pi/ao)} f_{A(G)}$.
5. Numa experiência de difracção, usando radiação $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.54$), um cristal de estrutura tetragonal simples ($a = b = 3.08, c = 4.62$) roda em torno do eixo de simetria quaternária. O filme está disposto numa superfície cilíndrica cujo eixo coincide com o eixo c do cristal.
- (a) Determine a que ângulos, 2θ , surgem as várias reflexões (todas) de índices $(h\ k\ 0)$ e qual a sua disposição no filme.
- (b) E as reflexões $(00l)$? Justifique.
6. Foi feito um diagrama de pó do CsCl, usando a radiação CuK? ($\lambda = 1.54$). As primeiras riscas de difracção foram obtidas para $\theta = 10.72^\circ, 15.31^\circ, 18.88^\circ, 20.91^\circ, 24.69^\circ$ e 27.24° . Diga a que índices de Miller correspondem as riscas e diga qual o valor do parâmetro de rede, a . (A estrutura do CsCl é cúbica simples).
7. Suponha um cristal com uma estrutura definida por uma rede de Bravais cuja célula unitária tem vectores base $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.
- (a) Demonstre que $e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{T})} = 1$, sendo $\mathbf{G}$ um vector do espaço recíproco e $\mathbf{T}$ um vector translação da rede directa.
- (b) Mostre que o factor de estrutura calculado, estendendo o somatório a todos os átomos do cristal, é o produto do número de células do cristal pelo factor de estrutura calculado para a célula unitária.

8. No seu livro "Raios-X e Estruturas Cristalinas" (que começa "Faz agora dois anos que o Dr. Laue concebeu a ideia....."), os Bragg dão alguns exemplos de análises de raios-X. Num dos exemplos referem que a reflexão (100) do KCl ocorre a $5^{\circ} 23'$, mas que a mesma reflexão ocorre a $6^{\circ} 0'$ no NaCl, usando o mesmo comprimento de onda.
 - (a) Sabendo que o parâmetro de rede do NaCl é 564 pm, determine esse mesmo parâmetro para o KCl.
 - (b) Sabendo que as massas específicas do KCl e do NaCl são respectivamente 1.99 g cm^{-3} e 2.17 g cm^{-3} , diga se os valores referidos acima estão correctos.
9.
 - (a) Determine os vectores base da rede recíproca de uma estrutura hexagonal.
 - (b) Numa dada experiência é necessário orientar, com precisão, um cristal de estrutura cristalina conhecida. Descreva (justificando) um método adequado para conseguir a orientação do cristal.
 - (c) Numa experiência de dispersão inelástica de neutrões, utilizam-se neutrões provenientes de um reactor nuclear, fazendo-os passar por um cristal monocromador. Como imagina que funciona esse monocromador?
10. Numa experiência de difracção de raios-X, um cristal de estrutura tetragonal simples é rodado em torno do eixo de simetria quaternária (direcção $[001]$) e irradiado com raios-X de comprimento de onda $\lambda = 1.542$. A câmara é cilíndrica com um raio de 30 mm e está disposta em torno da direcção $[001]$ do cristal, estando o cristal no centro. Nestas condições, os picos de difracção devidos aos planos $(hk0)$ estão dispostos ao longo de uma linha equatorial e os planos (hkl) com $l \neq 0$ situam-se ao longo de linhas paralelas à linha equatorial e a distâncias desta, proporcionais aos vectores do espaço recíproco, G_{00l} .
 - (a) Explique por que razão os picos de difracção estão dispostos deste modo.
 - (b) As distâncias da linha equatorial até às 3 primeiras linhas acima e abaixo dessa linha equatorial foram medidas, obtendo-se valores médios de 8.50, 18.80 e 35.0 mm. Calcule o parâmetro de rede c .

4.1 INTRODUÇÃO

Os métodos de cálculo da estrutura electrónica de átomos, moléculas e sólidos, baseiam-se, em geral, no conceito de orbitais, de electrões independentes, que se movem num campo médio $V(\mathbf{r})$ (Fig. 4.1). A teoria pressupõe que os electrões se movem independentemente uns dos outros no campo do(s) núcleo(s), considerado(s) fixo(s) (aproximação de Born-Oppenheimer), e num campo médio, das interacções com os outros electrões. A

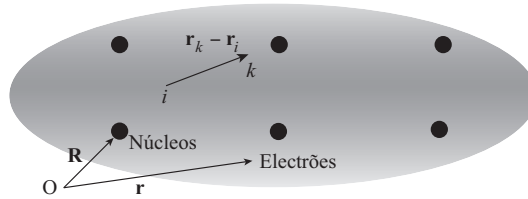


Figura 4.1: Na aproximação de Hartree-Fock, as interacções de cada electrão com os outros $N - 1$ são reduzidas a um potencial $V(\mathbf{r})$, que depende só das suas próprias coordenadas. Na figura, $\mathbf{r}$ são as coordenadas dos electrões, e $\mathbf{R}$, as coordenadas dos núcleos. Mostram-se o electrões de coordenadas $\mathbf{r}_k$ e $\mathbf{r}_i$ que interactuam.

equação de Schrödinger para os electrões tem a forma geral

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

em que as coordenadas dos núcleos $\mathbf{R}$ são consideradas como parâmetros. Note-se que $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ contém todas as interacções, em particular as interacções electrões-núcleos, e as interacções electrão-electrão que são de dois tipos: interacções de Coulomb (repulsão) e interacções de permuta ou escambo, e não inclui outras interacções de natureza quântica chamadas de *correlação*.

Os modelos da teoria de bandas postulam a existência de bandas de energia para explicar o comportamento dos electrões em sólidos, nomeadamente as suas propriedades físicas como a resistividade e as propriedades ópticas. As bandas de energia podem ser encaradas como uma extensão da teoria de orbitais moleculares estendidas a todo o sólido, e têm origem na teoria da difracção de ondas numa rede periódica com uma estrutura cristalina específica e a sua rede de Bravais.

Os métodos de cálculo da estrutura de bandas em sólidos são essencialmente os mesmos que para o estudo dos níveis de energia de átomos e moléculas, podendo ser do tipo *ab initio* como os baseados na aproximação de Hartree-Fock ou na teoria do funcional

da densidade (DFT), que calculam a estrutura electrónica a partir dos princípios da teoria quântica, i.e., sem recorrer a parâmetros empíricos. Esses métodos baseiam-se no princípio variacional para calcular a energia do estado fundamental do sistema de muitos electrões.

Em contraste com os métodos *ab initio*, os métodos empíricos envolvem parâmetros que podem ser determinados experimentalmente, como por exemplo, a partir de dados espectroscópicos.

Actualmente, a grande maioria dos cálculos *ab initio* de estruturas de bandas, tal como aliás, da estrutura electrónica de moléculas, baseiam-se na *teoria do funcional da densidade* (DFT). Esta teoria usa a densidade electrónica como variável fundamental (em vez da função de onda). A teoria é baseada na noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interacções (permuta e correlação), é um funcional único da densidade electrónica, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental.

Nas equações de Kohn-Sham, da DFT, equivalentes às equações de Hartree-Fock que têm de ser resolvidas por métodos iterativos semelhantes, o potencial, que é um *potencial efectivo*, denominado potencial de Kohn-Sham, é um funcional da densidade electrónica e contém, além do termo de interacção de Coulomb (de repulsão electrostática electrão-electrão) um termo *de permuta-correlação* que inclui as contribuições de permuta e as correlações, havendo (na literatura) mais de uma centena de funcionais aproximados, por onde escolher.

As energias de Kohn-Sham não são, de facto, energias dos estados de um electrão num sólido. É contudo, comum, interpretar as soluções das equações de Kohn-Sham como estados monoelectrónicos.

Os cálculos de bandas por DFT dão, em geral, boa conta dos resultados experimentais, sendo a forma das bandas fidedigna, embora com alguns erros sistemáticos, sobretudo no que respeita aos valores do hiato em semicondutores. A teoria DFT é, em princípio boa para cálculos do estado fundamental, mas não é adequada para o cálculo de propriedades de estados excitados. A estrutura electrónica calculada por DFT não tem um significado físico tão realista e o teorema de Koopman relativo às energias das orbitais de Kohn-Sham não tem o verdadeiro significado das energias de Hartree-Fock. A utilização de DFT para cálculo de bandas deve portanto ser encarada com especial atenção.

O nosso objectivo neste curso não é, no entanto, discutir os métodos computacionais para o cálculo de bandas de energia em cristais, e mesmo que fosse seria necessário começar por descrever algumas das ideias básicas que constituem os seus fundamentos, para que fosse possível interpretá-las. Essas ideias tem a ver com a existência de um potencial periódico resultante da simetria translacional da rede cristalina.

Para além das implicações da simetria translacional da rede cristalina na estrutura de bandas, faremos uma breve digressão pelos princípios fundamentais em que se baseiam os métodos de cálculo, com a preocupação de dar uma interpretação física á noção de bandas de energia, e, em geral à estrutura de bandas de um sólido cristalino.

Vimos já que a existência de um potencial periódico implica dispersão dos electrões devido às reflexões de Bragg. Vamos ver ainda outra consequência da periodicidade do potencial. A simetria translacional das redes cristalinas finitas impõe algumas condições aos estados dos electrões que nelas se movem. Na aproximação do electrão independente, que vamos seguir, essas interacções são englobadas num potencial monoelectrónico efectivo $V(\mathbf{r})$, de simetria esférica. A escolha de $V(\mathbf{r})$ é um problema complexo a que voltaremos. Nesta fase, vamos apenas ter em conta que, qualquer que seja a forma detalhada desse potencial monoelectrónico efectivo, numa rede cristalina perfeita, ele deverá satisfazer a condição de simetria translacional

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

para qualquer translação $\mathbf{T}$, da rede cristalina. A partir deste facto, podem desde já tirar-se conclusões importantes.

Qualitativamente, um potencial cristalino típico terá a forma representada na Fig. 4.2. A periodicidade do potencial cristalino leva-nos a examinar as propriedades gerais da

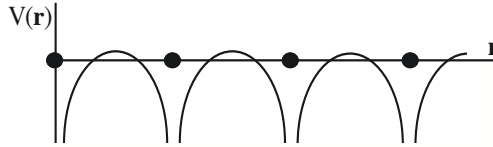


Figura 4.2: *Forma de um potencial cristalino típico, representada ao longo de uma linha de iões.*

equação de Schrödinger para um electrão,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Os electrões independentes, cada um dos quais satisfaz a equação de Schrödinger monoelectrónica (4.2), com um potencial periódico, chamam-se electrões de Bloch, em contraste com os electrões livres, para os quais $V(\mathbf{r}) = 0$.

Vamos demonstrar que as funções de onda dos electrões de Bloch poderão ser escolhidas de modo a ter a forma do produto de uma onda plana, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, por uma função $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$,

com a periodicidade da rede de Bravais¹ (Fig. 4.3):

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.3)$$

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

As funções $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, também designadas por $|\mathbf{k}\rangle$, da equação 4.3 chamam-se *funções de Bloch*².

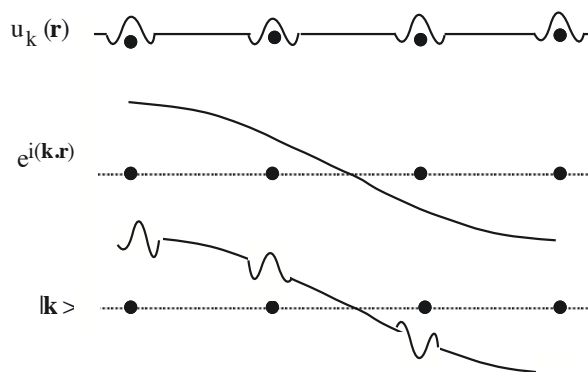


Figura 4.3: Representação das funções $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, onda plana, $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ e função de onda cristalina, $\psi(\mathbf{r}) = |\mathbf{k}\rangle$. Um electrão de Bloch é representado por uma onda plana modulada pela periodicidade da rede.

4.1.1 Condições Fronteiras de Born-von Karman

Comecemos por examinar quais são os valores de $\mathbf{k}$ permitidos.

Imaginemos uma rede cristalina unidimensional com N células primitivas (p. ex. uma cadeia linear de átomos) de parâmetro de rede a .

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

em que ψ_0 é a amplitude da onda de comprimento de onda λ tal que $k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

¹F. Bloch, Z. Physik, 52, 555 (1928).

²O índice n aparece, porque para um dado $\mathbf{k}$, há muitas soluções da equação de Schrödinger, como veremos

A função $\psi(\mathbf{x})$ está sujeita às condições aos limites de Born-von Karman—condições de ciclicidade ou seja

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+N\mathbf{a})}$$

pelo que $e^{i\mathbf{k}\cdot N\mathbf{a}} = e^{ikNa} = 1$, o que implica que kNa seja um múltiplo de 2π , i.e., $kNa = 2\pi m$, ou $k = \frac{2\pi m}{Na}$, sendo m um número inteiro (positivo ou negativo incluindo zero)³. O maior comprimento de onda compatível com esta rede será $\lambda = Na$, sendo portanto o vector de onda de menor módulo não nulo⁴, $k = \pm \frac{2\pi}{Na}$ (i.e. $m = \pm 1$). Por outro lado, os valores de $|m| > N/2$ são redundantes⁵, pelo que os valores de $\mathbf{k}$ ficam circunscritos ao intervalo $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$. Ora este intervalo é nem mais nem menos do que a primeira zona de Brillouin a uma dimensão. Os valores de m são números inteiros (zero incluído) no intervalo $[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}]$.

Quer isto dizer que os vectores de onda se circunscrevem à primeira zona de Brillouin e que os seus valores são da forma $k = \frac{2\pi m}{Na}$ ou $\mathbf{k} = \frac{m}{N}\mathbf{g}_1$, em que $\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{e}_x$.

Esta ideia pode generalizar-se ao caso de uma rede cristalina tridimensional, pelo que se pode concluir que os vectores de onda independentes, numa rede cristalina tridimensional, se circunscrevem à primeira zona de Brillouin e são da forma

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1}\mathbf{g}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{g}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{g}_3 \quad (4.5)$$

sendo $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ os vectores base da rede recíproca e m_1, m_2, m_3 são números inteiros (zero incluído) no intervalo $[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}]$. A primeira zona de Brillouin (ou simplesmente zona de Brillouin) conterá N estados (N =número de células primitivas), cada um dos quais ocupará um volume no espaço recíproco

$$\delta\mathbf{k} = \delta^3k = \frac{1}{N_1}\mathbf{g}_1 \cdot \left(\frac{1}{N_2}\mathbf{g}_2 \times \frac{1}{N_3}\mathbf{g}_3 \right) = \frac{1}{N}\mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)$$

Como $\mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)$ é o volume da célula primitiva no espaço recíproco e atendendo à definição de $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$, vê-se que

$$\delta\mathbf{k} = \delta^3k = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (4.6)$$

em que V é o volume do cristal.

³Atendendo a que $\mathbf{k}$ é o vector de onda, interessa considerar valores de $\mathbf{k}$ negativos os quais representam ondas que se deslocam no sentido negativo do eixo dos xx .

⁴Se $k = 0$, a amplitude da onda seria constante em qualquer posição no cristal.

⁵O intervalo $[-\pi, +\pi]$ cobre todos os valores independentes da função $\psi(\mathbf{x})$. Se tomarmos como valor máximo do argumento de $\psi(\mathbf{x})$, o valor $k'x = \pi$, e atendendo a que $k = \frac{2\pi m}{Na}$, vem para o valor máximo de m , $m' = \frac{Na}{2x}$. Podemos escrever x em termos de a , sob a forma $x = x'a$, pelo que $m' = \frac{N}{2x'}$. Se atendermos a que m' tem que ser inteiro, o maior valor de m' corresponderá a $x' = 1$ se N for par, sendo então o maior valor de m possível, $m' = \frac{N}{2}$. Como num cristal real N é um número grande (pelo menos da ordem de 10^8 , num cristal real a uma dimensão), é irrelevante se N é par ou ímpar, pois o maior valor possível de m, m' , será sempre aproximadamente igual a $\frac{N}{2}$.

4.1.2 Teorema de Bloch

Enunciado:

As soluções não degeneradas da equação de Schrödinger 4.2, $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, e as combinações lineares adequadas das soluções degeneradas são simultaneamente funções próprias do operador $\mathbf{T}$ (que representa as translações da rede) com valores próprios $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}$.

Por outras palavras, os estados próprios do hamiltoniano $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ em que $V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{r})$ para todos os $\mathbf{T}$ pertencentes a uma rede de Bravais, podem ser escolhidos sob a forma do produto de uma onda plana por uma função com a periodicidade da rede, dadas pelas equações 4.3 e 4.4.

Note-se que essas expressões implicam que

$$\mathbf{T} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

que está de acordo com o enunciado anterior.

Demonstração:

Para cada translação $\mathbf{T}$ de uma rede de Bravais, define-se um operador linear T , que ao actuar sobre uma função qualquer $f(\mathbf{r})$, transforma o seu argumento em $\mathbf{r} + \mathbf{T}$, i.e.,

$$T f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{T})$$

Uma vez que o hamiltoniano, H , tem a periodicidade da rede de Bravais, teremos

$$T H \psi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{T})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = H T \psi(\mathbf{r})$$

pelo que

$$T H = H T$$

Além disso, a aplicação sucessiva de duas translações não depende da ordem pela qual são aplicadas, uma vez que para qualquer $\psi(\mathbf{r})$

$$T T' \psi(\mathbf{r}) = T' T \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T} + \mathbf{T}') \quad (4.7)$$

e portanto T e T' também comutam, i.e., $T T' = T' T$.

Isto significa que o hamiltoniano H e os operadores T para todas as translações da rede de Bravais, constituem um conjunto de operadores que comutam, e em consequência, os

estados próprios do hamiltoniano podem ser escolhidos de modo a serem simultaneamente estados próprios de todas as translações.

$$\begin{aligned} H \psi(\mathbf{r}) &= E \psi(\mathbf{r}) \\ T \psi(\mathbf{r}) &= c(\mathbf{T}) \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.8)$$

sendo $c(\mathbf{T})$ os valores próprios de T , os quais estão relacionados uns com os outros, porque a condição $T T' = T' T$, por um lado, implica

$$T' T \psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{T}) T' \psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{T}) c(\mathbf{T}') \psi(\mathbf{r})$$

e por outro lado, de acordo com 4.7

$$T' T \psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{T} + \mathbf{T}') \psi(\mathbf{r})$$

concluindo-se que os valores próprios dos operadores translação satisfazem a condição $c(\mathbf{T} + \mathbf{T}') = c(\mathbf{T}).c(\mathbf{T}')$.

Se agora considerarmos uma rede de Bravais cúbica, por exemplo, e uma translação, $\mathbf{T} = n\mathbf{a}$, teremos

$$T \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + n\mathbf{a}) = c^n(\mathbf{a}) \psi(\mathbf{r})$$

Se aplicarmos uma translação $\mathbf{T}' = N_1 \mathbf{a}$, em que N_1 seja o número total de células primitivas do cristal na direcção de $\mathbf{a}$, podemos satisfazer a condição aos limites, de Born-von Karman (condição de ciclicidade), se fizermos

$$T \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_1 \mathbf{a}) = c^{N_1}(\mathbf{a}) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$$

pelo que $c^{N_1}(\mathbf{a}) = 1$, ou $c(\mathbf{a}) = \sqrt[N_1]{1}$ que é da forma $c(\mathbf{a}) = e^{2\pi i m_1 / N_1}$ sendo m_1 inteiro.

Se fizermos $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \frac{m_1}{N_1}$, então os valores próprios dos operadores T são da forma

$$c(\mathbf{T}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \quad (4.9)$$

Note-se que $2\pi/a$ é o módulo do vector base da rede recíproca, $\mathbf{g}_1$, pelo que podemos escrever para a componente segundo $\mathbf{a}$

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{g}_1$$

Generalizando para uma rede tridimensional qualquer, temos:

$$T \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi(\mathbf{r}) \quad (4.10)$$

com

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{g}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{g}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{g}_3 \quad (4.11)$$

que é equivalente ao enunciado do teorema de Bloch. Recorde-se que $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ são os vectores base da rede recíproca; N_1, N_2, N_3 , o número de células primitivas segundo os três eixos $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, respectivamente; e m_1, m_2, m_3 são números inteiros do intervalo $[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}]$.

INTRODUÇÃO

Demonstração alternativa do teorema de Bloch:

Se estivermos em presença de um potencial periódico, $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, é possível expandi-lo em série de Fourier, em termos dos vectores da rede recíproca,

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ V_{\mathbf{G}} &= \frac{1}{V_c} \int_{\text{célula}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Uma vez que a energia potencial pode ser escolhida a menos de uma constante, podemos impor a condição $\int_{\text{célula}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) = 0$.

Uma função que satisfaz as condições fronteiras de Born-von Karman pode ser da forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.13)$$

onde $\mathbf{q}$ satisfazem as propriedades de $\mathbf{k}$ (4.5). Para $V(\mathbf{r})$ ser real, $V_{-\mathbf{G}} = V_{\mathbf{G}}^*$. Vamos também assumir $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$, ou seja, simetria de inversão. Esta condição implica que $V_{-\mathbf{G}} = V_{\mathbf{G}} = V_{\mathbf{G}}^*$ ou seja, que $V_{\mathbf{G}}$ é real. Substituindo $\psi(\mathbf{r})$ e $V(\mathbf{r})$ na equação de Schrödinger, obtemos para o termo de energia cinética

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

e para o termo de energia potencial

$$V\psi(\mathbf{r}) = \left(\sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right) \left(\sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right) = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{q}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{q}'} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}'-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}}$$

Este último passo foi dado fazendo $\mathbf{q}' = \mathbf{G} + \mathbf{q}$. Mudando os índices da soma $\mathbf{q}'$ para $\mathbf{q}$ e $\mathbf{G}$ para $\mathbf{G}'$ e fazendo $(H - E)\psi = 0$, obtemos

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} \right] = 0$$

Multiplicando por $\frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{\text{volume}}$, integrando em $\mathbf{r}$ sobre o volume do cristal, e substituindo $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$, de modo que $\mathbf{k}$ esteja na primeira zona de Brillouin, e $\mathbf{G}$ é o vector de onda apropriado para isso acontecer, obtemos, trocando os índices $\mathbf{G}'$ e $\mathbf{G}' - \mathbf{G}$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - E \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (4.14)$$

Esta é a equação de Schrödinger no espaço dos momentos para um sistema periódico. É importante notar que esta equação envolve apenas $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ e não $\mathbf{k} - \Delta\mathbf{k}$, isto é, temos uma equação separada para cada $\mathbf{k}$ na primeira zona de Brillouin, i.e., no total N equações a resolver, uma para cada valor de $\mathbf{k}$. É interessante notar que, sabendo que $\psi_{\mathbf{k}}$ depende apenas de $\mathbf{k}$, $\mathbf{k} - \mathbf{G}$, etc., i.e., outras frequências especiais estão misturadas, mas apenas algumas em particular, então podemos reescrever

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

ou seja

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

que é a forma de Bloch.

Em conclusão, o teorema de Bloch mostra que os estados de um electrão numa rede cristalina finita, podem ser descritos por funções de onda da forma

$$\boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} \quad (4.16)$$

que são as *funções de Bloch* e em que $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede e $\mathbf{k}$ é da forma

$$\boxed{\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{g}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{g}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{g}_3} \quad (4.17)$$

O número de estados $\mathbf{k}$ independentes é igual ao número de células primitivas e estão todos contidos na primeira zona de Brillouin.

Considerações sobre o teorema de Bloch:

1. O teorema de Bloch introduz um vector de onda $\mathbf{k}$, que tem um papel semelhante no problema de um electrão num potencial periódico, ao do vector de onda do electrão livre, da teoria de Sommerfeld. Note-se que embora o vector de onda de um electrão livre seja simplesmente $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$, sendo $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, no caso de estados definidos por funções de Bloch (electrão num potencial periódico), $\mathbf{k}$ não é proporcional a $\mathbf{p}$. Isso deve-se ao facto de que os valores próprios do hamiltoniano não são simultaneamente valores próprios do operador momento, que é $p = \frac{\hbar}{i} \nabla$. De facto, o operador momento, p actuando sobre $\psi_{n\mathbf{k}}$ dá

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

que não é, em geral, apenas o produto de uma constante por $\psi_{n\mathbf{k}}$, isto é, $\psi_{n\mathbf{k}}$, não é um estado próprio do operador momento. No entanto, em muitos aspectos $\hbar\mathbf{k}$ é uma extensão natural de $\mathbf{p}$ para o caso de um potencial periódico. É conhecido pelo nome de *momento cristalino* da partícula, para evidenciar essa semelhança, mas não devemos ser levados a concluir que $\hbar\mathbf{k}$ é um momento ($m\mathbf{v}$). Só se pode ter uma compreensão do significado dinâmico do vector de onda $\mathbf{k}$ quando se considera a resposta de electrões de Bloch a campos magnéticos aplicados. Por agora, $\mathbf{k}$ deve encarar-se como um *índice* característico da simetria translacional de um potencial periódico, associado aos números quânticos m_1, m_2, m_3 .

2. O vector de onda $\mathbf{k}$ pode sempre confinar-se à primeira zona de Brillouin, porque qualquer $\mathbf{k}'$ que não pertença à primeira zona de Brillouin pode ser escrito sob a forma $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, em que $\mathbf{G}$ é um vector da rede recíproca e $\mathbf{k}$ fica na primeira zona de Brillouin. Uma vez que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = 1$ para qualquer vector da rede recíproca, se a forma de Bloch é válida para $\mathbf{k}'$, também o será para $\mathbf{k}$.

3. O índice n aparece no teorema de Bloch porque para um dado $\mathbf{k}$ há muitas soluções da equação de Schrödinger. De facto, se tomarmos $\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ em que $\mathbf{k}$ é fixo e $u(\mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede de Bravais, e substituirmos na equação de Schrödinger, verificamos que $u(\mathbf{r})$ é determinado pela equação de valores próprios

$$H_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

com a condição $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$.

Devido às condições de periodicidade, podemos encarar (4.18) como uma equação de valores próprios relativa a uma única célula primitiva do cristal. Uma vez que esta equação se refere a um volume finito fixo, é de esperar um conjunto infinito de soluções com valores próprios de $E_{\mathbf{k}}$ discretos⁶, que se identificam com o índice n .

Note-se que em termos da equação de valores próprios (4.18), o vector de onda $\mathbf{k}$ aparece apenas como um parâmetro no hamiltoniano $H_{\mathbf{k}}$. Espera-se portanto que, para um dado $\mathbf{k}$, cada um dos níveis de energia $E_{\mathbf{k}}$ varie continuamente com $\mathbf{k}$. Deste modo, chega-se a uma descrição dos níveis de energia para um electrão num potencial periódico, em termos de uma família de funções contínuas $E_n(\mathbf{k})$. O facto de que as condições aos limites de Born-von Karman impõem valores discretos a $\mathbf{k}$, da forma 4.17 com m_1, m_2, m_3 inteiros no intervalo $[-\frac{N_1}{2}, \frac{N_1}{2}]$ para m_1 , etc. não influencia a continuidade de $E_n(\mathbf{k})$ como uma função contínua de uma variável contínua $\mathbf{k}$, pois a equação de valores próprios (4.18) não faz referência ao tamanho do cristal e é bem definida para qualquer valor de $\mathbf{k}$. Deve

⁶Tal como a equação de valores próprios de uma partícula livre numa caixa de dimensões finitas tem um conjunto de níveis de energia discretos.

notar-se também que o conjunto dos $\mathbf{k}$ se torna denso no espaço dos $\mathbf{k}$, no limite de um cristal infinito⁷.

4. Embora o conjunto completo de níveis de energia possa ser descrito em termos de $\mathbf{k}$ restrito à célula primitiva do espaço recíproco (zona de Brillouin), é por vezes útil considerar $\mathbf{k}$ estendido a todo o espaço recíproco, sendo essa descrição, no entanto, redundante. Uma vez que o conjunto de todas as funções de onda e níveis de energia serão idênticos para dois valores de $\mathbf{k}$ que difiram um do outro por um vector $\mathbf{G}$ (translação do espaço recíproco), podemos atribuir o índice n aos vários níveis, de tal modo que, para um dado n , as funções próprias e os valores próprios são funções periódicas de $\mathbf{k}$ no espaço recíproco:

Se em 4.14, substituirmos $\mathbf{k}$ por $\mathbf{k} + \mathbf{G}_0$, obtemos

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_0 - \mathbf{G})^2 - E \right] c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_0-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'+\mathbf{G}_0-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_0-\mathbf{G}'} = 0 \quad (4.19)$$

Se agora substituirmos $\mathbf{G} - \mathbf{G}_0$ por $\mathbf{G}$, obtemos

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - E \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'+\mathbf{G}_0-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_0-\mathbf{G}'} = 0 \quad (4.20)$$

Deslocando V e c de $\mathbf{G}_0$ não altera o somatório. Obtemos a mesma equação. Deste modo, temos apenas N soluções distintas, i.e., N $\mathbf{k}$'s distintos. O teorema de Bloch ilustra esta afirmação:

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$$

$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ transforma-se do mesmo modo que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ou seja, não são distintos! Do mesmo modo, se $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$, então $E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$.

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E_{n,\mathbf{k}}$$

Chega-se assim a uma descrição dos níveis de energia de um electrão num potencial periódico em termos de uma família de funções contínuas $E_{n,\mathbf{k}}$ ou $E_n(\mathbf{k})$. A informação contida nestas funções é denominada como *estrutura de bandas* do sólido.

Para cada valor de n , o conjunto dos níveis especificados por $E_n(\mathbf{k})$ chama-se *banda de energia*.

A energia de cada estado, $E_{n\mathbf{k}}$, pode ser, em princípio, calculada pela expressão

$$E_{n\mathbf{k}} = \frac{\langle n\mathbf{k} | H | n\mathbf{k} \rangle}{\langle n\mathbf{k} | n\mathbf{k} \rangle} \quad (4.21)$$

⁷um cristal real tem da ordem de 10^{23} átomos, o que para este efeito é como se fosse infinito.

Na Fig. 4.4a) representam-se $E_{1,\mathbf{k}}$, $E_{1,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, $E_{1,\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ e $E_{2,\mathbf{k}}$, segundo o esquema da zona estendida (todos os valores de $\mathbf{k}$). Pode verificar-se que $E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E_{n,\mathbf{k}}$. Em b) faz-se a redução à primeira zona de Brillouin. Uma vez que $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, podemos representar a banda só para valores de $\mathbf{k}$ positivos.

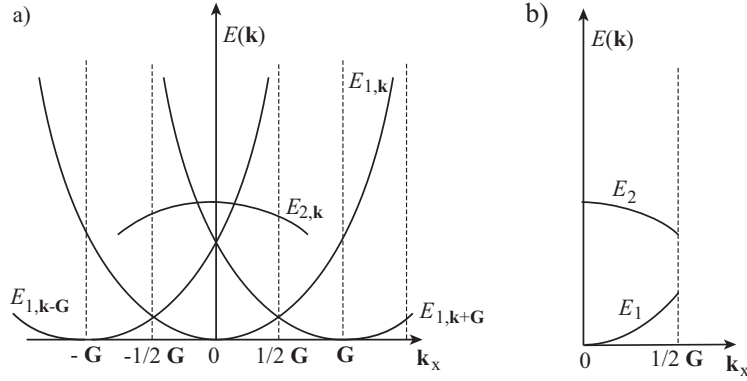


Figura 4.4: Representação das bandas de energia de um cristal. As diferentes bandas de energia, $E_n(\mathbf{k})$ podem ser identificadas pelo índice n . a) Representação de $E_n(\mathbf{k})$ segundo o esquema da zona estendida ao longo de $\mathbf{k}_x$. Na figura representam-se $E_{1,\mathbf{k}}$, $E_{1,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, $E_{1,\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ e $E_{2,\mathbf{k}}$. Pode verificar-se que $E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E_{n,\mathbf{k}}$. b) Redução à primeira zona de Brillouin. Uma vez que $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, podemos representar a banda só para valores de $\mathbf{k}$ positivos.

5. Pode demonstrar-se que, em geral, um electrão num nível especificado pelo índice de banda n e vector de onda $\mathbf{k}$ tem uma velocidade média dada por

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad (4.22)$$

Para chegar a este resultado, consideremos uma função de onda de Bloch

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Para descrever o movimento de um electrão, o melhor é construir um grupo de ondas, com distribuição Gaussiana de $\mathbf{k}$ na vizinhança de $\mathbf{k}_0$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)^2} = e^{i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i (\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)^2}$$

Para obter a dependência de $\psi(\mathbf{r})$ no tempo, multiplica-se pelo factor de fase apropriado, $e^{-(i/\hbar) E(\mathbf{k})t}$, que resulta da equação de Schrödinger dependente do tempo (ou $e^{-i\omega(\mathbf{k})t}$,

uma vez que $E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$, Se expandirmos $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + \dots$, vem

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= e^{i[\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - E(\mathbf{k}_0)t/\hbar]} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{r} - \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} t]} \\ \psi(\mathbf{r}) &= e^{i[\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - E(\mathbf{k}_0)t/\hbar]} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{v}_g t]}\end{aligned}$$

em que $\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} = \frac{\partial\omega(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}}$ é a velocidade de grupo:

$$\boxed{\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})} \quad (4.23)$$

Esta é uma conclusão notável. Mostra que há estados estacionários (independentes do tempo) para um electrão num potencial periódico, nos quais a partícula se move indefinidamente sem alteração da sua velocidade média, apesar da interacção da partícula com a rede "fixa" de átomos. Esta conclusão está em desacordo com a ideia de Drude de que as colisões (responsáveis pela resistência eléctrica) eram simplesmente colisões dos electrões com os iões estáticos. As implicações de 4.22 são de importância fundamental como veremos quando estudarmos as propriedades de transporte que dependem sobretudo da dinâmica da rede cristalina.

De um modo muito aproximado, podemos sugerir uma lei de Newton para um electrão num cristal, se considerarmos um electrão sujeito a uma força exterior, por exemplo, a resultante de um campo eléctrico, $\mathbf{E}$: $\mathbf{F}_{ext} = -e\mathbf{E}$. A variação de energia após um intervalo de tempo Δt é $\Delta E = (\mathbf{F}_{ext} \cdot \mathbf{v}) \Delta t$. Escrevendo $\Delta E = \frac{dE}{d\mathbf{k}} \Delta \mathbf{k}$ e usando a aproximação a 4.22, $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} \approx \frac{1}{\hbar} \frac{\Delta E}{\Delta \mathbf{k}}$ vem $\Delta E = \hbar \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{k}$, ou seja $\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{F}_{ext}}{\hbar} \Delta t$, e, finalmente,

$$\boxed{\mathbf{F}_{ext} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}} \quad (4.24)$$

Embora derivada de um modo não rigoroso, esta expressão é uma expressão de aplicação geral.

Aqui ficava bem revisitar o conceito de massa efectiva e de buraco — ver Galperin

4.1.3 Colisões. Processos Normais e Processos "Umklapp"

No estudo das propriedades dos sólidos, como por exemplo a condutividade eléctrica e a condutividade térmica, é importante considerar processos colisionais envolvendo duas ou mais partículas (fonões no caso da condutividade térmica e electrões e fonões no caso da condutividade eléctrica). Em todos estes processos colisionais se considera que a energia total e o momento cristalino total se conservam. Atendendo a que todos os valores

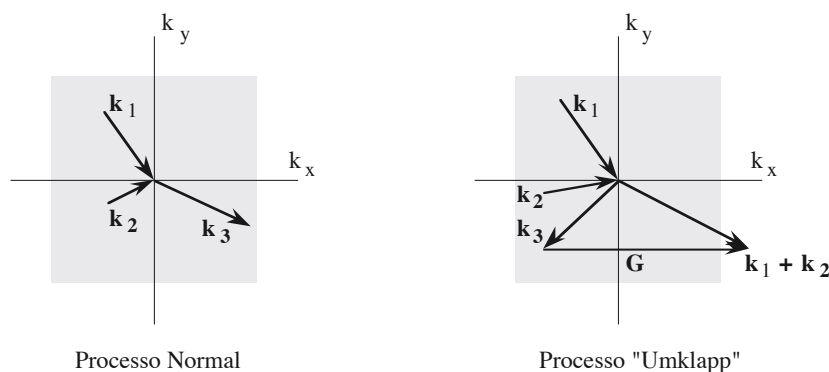


Figura 4.5: *Processos de colisão entre duas partículas (fonão-fonão, electrão-fonão, etc) numa rede bidimensional quadrada. O quadrado sombreado representa a primeira zona de Brillouin. No processo normal, o momento resultante cai dentro da primeira zona de Brillouin. Em processos envolvendo partículas de energia elevada, o momento resultante pode sair da primeira zona de Brillouin. A estes processos chamam-se processos umklapp (dobrados ou revirados, do alemão).*

do momento cristalino $\mathbf{k}$ podem ser especificados na primeira zona de Brillouin, pode surgir uma dificuldade aparente no caso de colisões entre duas partículas cujo momento cristalino resultante saia fora da zona de Brillouin. Essa dificuldade é apenas aparente, na medida em que cada valor de $\mathbf{k}$ é bem determinado e consequentemente qualquer resultante. A estes processos chamam-se processos "umklapp" (dobrados ou revirados, em alemão).

Nos processos normais será $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$. Nos processos "umklapp", $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$, sendo $\mathbf{G}$ um vector da rede recíproca. Em todos os processos, normais ou "umklapp", a energia deve ser conservada ($E_1 + E_2 = E_3$, ou $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$). Note-se que o momento cristalino $\mathbf{k}$ também se conserva, embora no caso dos processos "umklapp" a distinção entre $\mathbf{k}_3$ e $\mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$ seja redundante (Fig. 4.5).

4.1.4 Comparação entre estados de Bloch e estados de Sommerfeld

Na Tab. 4.1.4. faz-se um resumo comparativo dos estados de Bloch com os estados no modelo de Sommerfeld.

TEORIA DE BANDAS

Tabela 4.1: *Comparação entre estados de Bloch e estados de Sommerfeld*

	Sommerfeld (electrão livre)	Bloch (electrão num potencial periódico)
Números quânticos	$\mathbf{k}$ $\hbar\mathbf{k}$ é o momento, $m\mathbf{v}$	$n, \mathbf{k}$ $\hbar\mathbf{k}$ é o momento cristalino n é o índice de banda
Gama de números quânticos	$\mathbf{k}$ estende-se a todo o espaço recíproco consistente com as condições de Born-von Karman	i) para cada n , $\mathbf{k}$ estende-se a toda a zona de Brillouin ii) $n \in \mathbb{Z}$ ($\mathbb{Z}$: conjunto dos números inteiros)
Energia	$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ $E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}mv^2$	$E_n(\mathbf{k})$ sem forma explícita simples. Periódica na rede recíproca: $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k})$
Velocidade média de um electrão	Velocidade média de um electrão num estado com vector de onda $\mathbf{k}$ $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$	Velocidade média de um electrão num estado com vector de onda $\mathbf{k}$ $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$
Função de onda	Função de onda de electrão num estado $\mathbf{k}$: $\psi_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}\rangle = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (V =volume do cristal)	Função de onda de electrão com índice de banda n e vector de onda $\mathbf{k}$: $\psi_{n,\mathbf{k}} = \mathbf{k}\rangle = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ $u_{n,\mathbf{k}}$ sem forma explícita simples. Periódica na rede directa $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

4.2 ONDAS QUASE PLANAS

O modelo do gás de Fermi pode ser consideravelmente melhorado introduzindo um potencial periódico fraco da forma

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (4.25)$$

que pode incluir repulsões e escambo e mesmo outras interacções e recorrendo a um método variacional. O índice j corresponde a cada átomo do cristal. A aproximação do electrão livre introduzida anteriormente e utilizada para desenvolver os modelos de Drude e Sommerfeld, é agora levantada. O resto do capítulo consiste em estimar como é que os estados electrónicos são calculados na presença dum potencial periódico da rede.

Pode tomar-se a função de onda monoelectrónica como uma combinação linear de ondas planas:

$$\psi(\mathbf{r}) = |\mathbf{k}\rangle = \sum_k a_k |\mathbf{k}\rangle \quad (4.26)$$

e substitui-se (4.26) na equação de valores próprios

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

Multiplicando à esquerda pelos vários $\langle \mathbf{k}' |$, obtém-se um sistema de N equações (1 para cada $\mathbf{k}$):

$$\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = E \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle$$

Atendendo a que $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} | \mathbf{k} \rangle$ e $\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ e fazendo $V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$, vem o sistema de N equações—uma para cada valor de $\mathbf{k}'$:

$$\left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = 0 \quad (4.27)$$

Vimos já que, devido à simetria translacional da rede, é possível escrever

$$V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \frac{1}{V_c} \int e^{-i[\Delta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)]} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau \quad (4.28)$$

Note-se que o primeiro factor de $V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ é o factor de estrutura geométrico, S_{hkl} , e que, $\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle \neq 0$ só quando $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$. Deste modo, o sistema de equações (4.27) pode ser simplificado tomando apenas os $V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ em que $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, e atendendo ainda ao facto de que $V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \rightarrow 0$ quando $\mathbf{G} \rightarrow \infty$, podemos fazer a aproximação de truncar o somatório $\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$, tomando apenas um conjunto razoável de $V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$.

Se tomarmos, por exemplo os primeiros 100 $V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$, obtemos um sistema de 100 equações homogêneas cujo determinante secular dá as 100 primeiras bandas de energia.

Notar que também se pode expandir $V(\mathbf{r})$ em série de Fourier

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

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\tau$$

o que de resto é equivalente a (4.28): $V_{\mathbf{G}} = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' - \mathbf{G} \rangle$

Para visualizar o efeito de $V(\mathbf{r})$ sobre as bandas de energia $E(\mathbf{k})$, vamos resolver o sistema (4.27), tomando apenas a componente de Fourier maior, $V_{\mathbf{G}(\text{mínimo})}$. Note-se que $V_{\mathbf{G}}$ é pequeno comparado com as outras energias em jogo. (Fazer $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ e $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$):

$$\begin{cases} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\mathbf{k}) \right] a_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \\ V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}} + \left[\frac{\hbar^2 (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2}{2m} - E(\mathbf{k}) \right] a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \end{cases} \quad (4.29)$$

Fazendo $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_{\mathbf{k}}^0$ e $\frac{\hbar^2 (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2}{2m} = E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$, obtém-se o determinante secular:

$$\begin{vmatrix} E_{\mathbf{k}}^0 - E(\mathbf{k}) & V_{\mathbf{G}} \\ V_{\mathbf{G}} & E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0$$

que dá as soluções

$$E(\mathbf{k})^{\pm} = \frac{1}{2} (E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0)^2 + 4|V_{\mathbf{G}}|^2} \quad (4.30)$$

Obtêm-se assim as duas primeiras bandas de energia. Se atribuirmos valores a $\mathbf{k}$ entre 0 e o limite de zona, $LZ = \frac{1}{2}\mathbf{G}$, pode obter-se a representação dessas primeiras duas bandas de energia.

Vejamos o efeito de $V_{\mathbf{G}}$ nos limites $\mathbf{k} = 0$ e $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{G}$:

Para $\mathbf{k} = 0$ vem $E_{\mathbf{k}}^0 = 0$; $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{G}^2}{2m}$; sendo $V_{\mathbf{G}}$ pequeno comparado com $(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0)$ pode desprezar-se o termo $4|V_{\mathbf{G}}|^2$ na expressão (4.30). As duas soluções de $E(0)$ são então, notando que $V_{\mathbf{G}} = V_{-\mathbf{G}}$:

$$\begin{cases} E^+(0) = E_{\mathbf{G}}^0 = \frac{\hbar^2 G^2}{2m} \\ E^-(0) = 0 \end{cases} \quad (4.31)$$

para $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{G}$, vem $E^{\pm}(\frac{1}{2}\mathbf{G}) = E_{\frac{1}{2}\mathbf{G}} \pm |V_{\mathbf{G}}|$ uma vez que $E_{\frac{1}{2}\mathbf{G}}^0 = E_{-\frac{1}{2}\mathbf{G}}^0$. Verifica-se assim

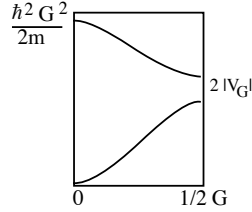


Figura 4.6: Bandas de energia no modelo das ondas quase planas. Notar a abertura de um hiato ("gap") no limite da zona de Brillouin, $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{G}$. O valor desse hiato é $2|V_{\mathbf{G}}|$.

que o efeito de $V_{\mathbf{G}}$ é o de abrir um hiato para $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{G}$ (limite de zona) separando as duas primeiras bandas de energia. O seu valor é $2|V_{\mathbf{G}}|$.

Se atendermos a que nos metais simples, pelo menos nos monovalentes ($Z = 1$), $\mathbf{k}_F \ll \frac{1}{2}\mathbf{G}$, a curva $E^-(\mathbf{k})$ correspondente à primeira banda coincide com a curva $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Esse facto explica o sucesso do modelo do electrão livre ($V(\mathbf{r}) = 0$) para interpretar as propriedades dos metais simples.

Vamos agora tentar justificar algumas das aproximações feitas acima. Consideremos o potencial como uma perturbação dos estados do electrão livre. Podemos escrever então

$$E(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k}')}.$$

em que $E^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Uma vez que $V(\mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede cristalina, os seus elementos de matriz são nulos a não ser que $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ seja igual a um vector da rede recíproca, $\mathbf{G}$. Vem então

$$E(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) + V_0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k} - \mathbf{G})}$$

em que $V_{\mathbf{G}}$ é a componente de Fourier de $V(\mathbf{r})$ para o vector da rede recíproca $\mathbf{G}$. Para esta expansão ser válida, as duas condições seguintes devem ser satisfeitas: (i) as componentes de Fourier $V_{\mathbf{G}}$ devem tender para zero à medida que $\mathbf{G}$ aumenta; (ii) não deve haver degenerescência (que de facto há) do tipo $E^0(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ entre estados não perturbados que são misturados pela perturbação.

Concentremo-nos por enquanto sobre a condição (ii) (a qual é equivalente a escrever $\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$, e que nos diz que a expansão perturbacional simples (para níveis não degenerados)

não é válida quando $\mathbf{k}$ estiver numa (ou perto duma) fronteira da zona de Brillouin. Se considerarmos a função de onda monoelectrónica (expandindo $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em série de Fourier)

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_m u(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}}$$

e substituírmos na equação de Schrödinger, vem

$$\frac{1}{V_g} \sum_m \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_m)^2 - E(\mathbf{k}) + \sum_j V(\mathbf{G}_j) e^{i\mathbf{G}_j\cdot\mathbf{r}}(\mathbf{G}_m) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} \right] = 0$$

Multiplicando por $\frac{1}{V_g} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}}$ e integrando sobre V_g (notar que $\frac{1}{V_g} \int e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G},0}$), vem

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 - E(\mathbf{k}) \right] u(\mathbf{G}_n) + \sum_m V(\mathbf{G}_n - \mathbf{G}_m) u(\mathbf{G}_m) = 0 \quad (4.32)$$

para todos os valores de $\mathbf{G}$ (incluindo $\mathbf{G}_n$ e $\mathbf{G}_m$ iguais a zero). A fórmula simples da teoria das perturbações apresentada acima pode ser reproduzida assumindo que todos os $u(\mathbf{G})$ são pequenos, excepto $u(0)$. Esta aproximação é equivalente a tomar

$$u(\mathbf{G}_m) \approx \frac{V_{\mathbf{G}}}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k} - \mathbf{G})}$$

Como vimos atrás, é esta aproximação que falha quando $\mathbf{k}$ está próximo da fronteira de zona. Como primeira aproximação equacionemos $E = E(\mathbf{k})$ em (4.32) à solução não perturbada e façamos o somatório apenas para o termo $u(0) \approx 1$, considerando todos os outros $u(\mathbf{G})$ pequenos comparados com $u(0)$. Vem então

$$u(\mathbf{G}_m) \approx \frac{V_{\mathbf{G}_n}}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 - k^2]}$$

Vemos que os $u(\mathbf{G}_n)$ são grandes quando $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 = k^2$, o que corresponde às regiões perto das reflexões de Bragg. Se escrevermos $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_p)^2 = k^2$, para um dado $\mathbf{G}_p$, ou seja, se estivermos junto à fronteira da zona de Brillouin, então em (4.32) ambos os coeficientes $u(0)$ e $u(\mathbf{G}_p)$ são grandes. Para encontrar a solução na vizinhança duma fronteira da zona temos de considerar então as equações da perturbação explicitamente⁸, obtendo duas equações:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\mathbf{k}) \right] u(0) + V(-\mathbf{G}_p) u(\mathbf{G}_p) &= 0 \\ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_p)^2 - E(\mathbf{k}) \right] u(\mathbf{G}_p) + V(\mathbf{G}_p) u(0) &= 0 \end{aligned} \quad (4.33)$$

⁸O que é equivalente a usar teoria das perturbações para estados degenerados.

sendo $V(-\mathbf{G}_p) = V^*(\mathbf{G}_p)$ e $\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_p)^2$, vem

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(\mathbf{G}_p)| \quad (4.34)$$

Em conclusão, para vectores $\mathbf{k}$ que satisfazem a condição de difracção de Bragg, a energia separa-se em proporção da correspondente componente de Fourier do potencial.

Vimos que para o método dos electrões quase livres a série das componentes de Fourier $V_{\mathbf{G}}$ deve convergir rapidamente. $V(\mathbf{r})$ é o potencial duma rede de iões. Sabemos que o campo perto do núcleo de um ião é muito forte, ou seja, que $V(\mathbf{r})$ tem um poço de potencial profundo e estreito em cada ponto da rede. Isto significa que tem componentes de Fourier de muito pequeno comprimento de onda, de modo que $V_{\mathbf{G}}$ pode ser elevado para valores de $\mathbf{G}$ que são muito grandes comparados com as dimensões da 1ª zona de Brillouin. Este argumento levaria provavelmente ao abandono deste método para cálculos de estrutura de bandas. No entanto, veremos que este método pode ser tornado formalmente válido pela introdução da ideia de pseudo-potencial.

4.3 ESTRUTURA DE BANDAS DOS METAIS E SUPERFÍCIES DE FERMI

O conhecimento da estrutura de bandas de um sólido permite-nos determinar a distribuição dos electrões em função da sua energia e o seu comportamento na presença de campos externos. O conceito de densidade de estados, quer no espaço $\mathbf{k}$, quer em função da energia é aqui de grande importância. As suas expressões gerais já foram introduzidas no segundo capítulo, mas recordam-se aqui:

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}) &= \frac{dN}{d\mathbf{k}} = \frac{dN}{d^3k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \\ D(E) &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \end{aligned} \quad (4.35)$$

A segunda expressão permite-nos calcular a densidade de estados por unidade de energia, desde que se conheça a estrutura de bandas $E_n(\mathbf{k})$.

As bandas de energia podem eventualmente sobrepor-se, i.e., uma parte dos estados de uma dada banda, $E_n(\mathbf{k})$, pode ficar acima dos estados de menor energia da banda $E_{n+1}(\mathbf{k})$. Neste caso, os estados com a mesma energia somam-se e a densidade de estados total é o somatório em $\mathbf{k}$ estendido a todas as bandas $E_n(\mathbf{k})$.

Na Fig. 4.7 representa-se esquematicamente esta situação. A partir da densidade de estados e usando a distribuição de Fermi-Dirac podemos determinar a distribuição dos electrões no sólido, $n(E)dE = D(E)f(E)dE$, e a densidade electrónica, $n = \int D(E)f(E)dE$.

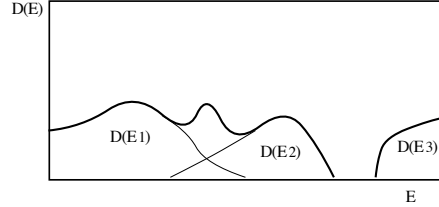


Figura 4.7: Esquema da densidade de estados com as bandas $E_1(\mathbf{k})$ e $E_2(\mathbf{k})$ sobrepostas e um hiato entre $E_2(\mathbf{k})$ e $E_3(\mathbf{k})$.

Como já vimos, o estado fundamental de N electrões livres constrói-se ocupando (com dois electrões por nível) todos os níveis monoelétrónicos, $\mathbf{k}$, com energias $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, até E_F , sendo E_F determinado pelo requisito de que todos os níveis com energia abaixo de E_F sejam completamente preenchidos com o número total de electrões, a $T = 0$ K. Na presença dum potencial periódico, é necessário considerar a energia potencial dos electrões, em adição à energia cinética considerada no modelo do electrão livre.

O estado fundamental de N electrões de Bloch constrói-se de modo idêntico, com a excepção de que os níveis monoelétrónicos são agora indexados pelos números quânticos n e $\mathbf{k}$. $E_n(\mathbf{k})$ já não tem a forma explícita de electrões livres e $\mathbf{k}$ é confinado à zona de Brillouin. Quando os níveis de menor energia estão preenchidos com um dado número de electrões podem resultar duas configurações completamente distintas:

1. Há um certo número de bandas completamente preenchidas ficando as restantes vazias. À diferença de energia entre o último nível preenchido e o primeiro nível vazio (i.e. entre o "topo" da última banda ocupada e a "base" da primeira banda vazia) chama-se hiato ou banda proibida ("gap"). Os sólidos em que o hiato é maior do que $k_B T$ (T na vizinhança da temperatura ambiente) têm comportamento isolador. Se o hiato for da ordem de $k_B T$ o sólido será um semiconductor intrínseco. Uma vez que o número de níveis numa banda é igual ao número de células primitivas e que cada nível pode conter dois electrões (um para cada estado de spin) a configuração com hiato ocorre, em princípio, quando o número de electrões por célula primitiva é par.

2. Quando existem bandas parcialmente preenchidas, a energia do último nível ocupado, designado por nível de Fermi, E_F , fica no interior de uma ou mais bandas. Para cada banda parcialmente preenchida, haverá superfícies no espaço dos $\mathbf{k}$, separando os níveis ocupados dos não ocupados. O conjunto de todas essas superfícies tem o nome de superfície de Fermi. No caso de electrões livres, a superfície de Fermi é uma esfera.

A condição para que um sólido tenha propriedades metálicas é a existência de uma

superfície de Fermi não nula. Analiticamente, o ramo da superfície de Fermi na banda de índice n é a superfície no espaço dos $\mathbf{k}$ determinada por

$$E_n(\mathbf{k}) = E_F \quad (4.36)$$

A superfície de Fermi é assim a superfície (ou conjunto de superfícies) no espaço dos $\mathbf{k}$, de energia constante, E_F .

Uma vez que $E_n(\mathbf{k})$ é periódica na rede recíproca, a solução completa da equação (4.36) para cada valor de n é uma superfície no espaço $\mathbf{k}$, com a periodicidade da rede recíproca. Quando um ramo da superfície de Fermi é representado pela sua estrutura periódica completa, diz-se que é descrita num esquema de zona estendida. Em certos casos é útil representar repetidamente a primeira zona de Brillouin—esquema de zona repetida, (ver p. ex. Fig.

Na Fig. 4.8 mostra-se esquematicamente como se constroem superfícies de Fermi para um sólido bidimensional de rede quadrada. Se retomarmos a (Fig 3-24) e nela desenharmos uma superfície de Fermi de raio k_F , que vai até à 4ª zona de Brillouin, (Fig.4.8.a), podemos ver quais as porções das varias zonas de Brillouin ocupadas (Fig. 4.8.c). A primeira zona está totalmente cheia. As zonas 2, 3, e 4 estão parcialmente ocupadas. As partes ocupadas obtêm-se transferindo (mediante translações $\mathbf{G}$) as partes ocupadas dessas zonas para a primeira zona. Um processo, porventura mais simples, devido a Harrison, para obter o mesmo resultado, consiste em desenhar repetidamente a zona de Brillouin, à volta de um ponto do espaço recíproco tomado como origem (Fig.4.8.b), traçar esferas de raio k_F centradas em cada um dos pontos da rede recíproca e contar o número de esferas a que cada região pertence simultaneamente. Assim, se, por exemplo, considerarmos as regiões que pertencem simultaneamente a três esferas, obtemos a figura da terceira zona — a superfície de Fermi na terceira zona é a superfície de separação entre os estados ocupados, (a sombreado na Fig.) e os estados vazios (a branco) A superfície de Fermi é um conceito de grande importância na interpretação das propriedades dos sólidos. No caso do modelo do gás de Fermi, a superfície de Fermi é uma esfera de raio k_F . Se considerarmos a existência de um potencial fraco e k_F for muito menor do que o limite de zona, a superfície de Fermi continua a ser uma esfera. No entanto, como vimos, na vizinhança do limite de zona faz-se sentir o efeito do potencial, de modo que, se a esfera de raio k_F se aproximar ou cortar o limite de zona surge uma descontinuidade na superfície de Fermi. Essa descontinuidade na superfície de Fermi é equivalente ao hiato no diagrama de bandas de energia, Fig. 4.9. Mesmo nos metais monovalentes, como o cobre, embora a banda esteja apenas preenchida até meio e portanto k_F é muito menor do que o limite de zona, o efeito do potencial faz-se sentir, deformando a superfície de Fermi, como é indicado na Fig. 4.10. Nessa Fig. representam-se esquematicamente, cortes na superfície de Fermi do cobre (estrutura cúbica de faces centradas). A superfície de Fermi é o que resta da superfície esférica no interior da zona de Brillouin. Em b) representa-

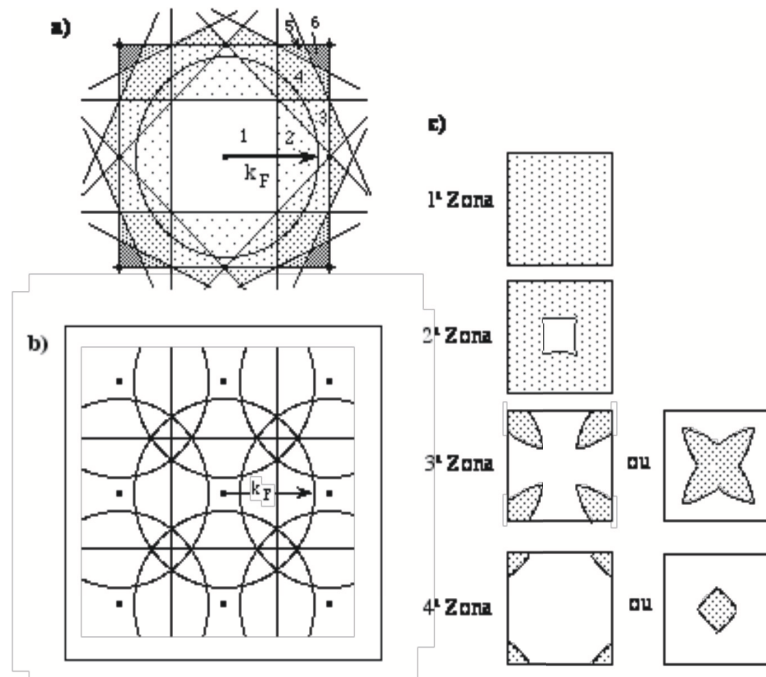


Figura 4.8: Construção da superfície de Fermi para uma rede quadrada. a) Desenhamos uma superfície de Fermi de raio k_F , que vai até à 4ª zona, como exemplo. Podemos ver quais as porções das várias zonas de Brillouin ocupadas (em c): a primeira zona está totalmente cheia. As zonas 2, 3, e 4 estão parcialmente ocupadas. As partes ocupadas obtêm-se transferindo (mediante translações $\mathbf{G}$) as partes ocupadas dessas zonas para a primeira zona. b) Método de Harrison: traça-se uma esfera de Fermi com centro em cada nó da rede recíproca. A superfície de Fermi nas quatro primeiras zonas, é identificada contando o número de esferas a que simultaneamente pertencem os estados ocupados. c) Aqui estão representados os estados ocupados nas primeiras quatro zonas de Brillouin. A superfície de Fermi em cada zona é a superfície de separação entre os estados ocupados, (a sombreado) e os estados vazios.

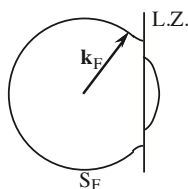


Figura 4.9: Efeito do limite de zona de Brillouin quando esta corta ou se aproxima da superfície de Fermi. A descontinuidade na superfície de Fermi é equivalente ao hiato no diagrama de bandas de energia.

se a superfície de Fermi, em corte, num esquema de zona repetida. Esta representação evidencia, por exemplo, que a superfície de Fermi tem duas secções extremas: um máximo (barriga), que corresponde ao diâmetro da esfera, e um mínimo que corresponde ao pescoço ou região de ligação entre duas esferas consecutivas. Estas secções extremas da superfície de Fermi têm muita importância para a interpretação das propriedades dos sólidos sob a acção de campos magnéticos aplicados, com vamos ver. O efeito dos hiatos na estrutura das bandas reflecte-se marcadamente nas propriedades de transporte. Se os portadores não puderem saltar o hiato, as Fig. 4.11, Fig. 4.12(a,c,e) indicam que uma banda completamente preenchida não pode transportar corrente eléctrica.

As superfícies de Fermi podem ser obtidas experimentalmente medindo directamente as órbitas dos electrões na presença de campos magnéticos. A forma e tamanho das órbitas permitem construir imagens da superfície de Fermi. Essas medidas só são possíveis se os electrões puderem completar as suas órbitas antes de serem difundidos por colisões com defeitos ou impurezas do cristal⁹. Por essa razão, estas experiências só são possíveis em cristais muito puros e a muito baixas temperaturas (da ordem de alguns kelvin) às quais as vibrações da rede cristalina são minimizadas. O método mais preciso para medir a superfície de Fermi baseia-se no efeito de Haas-van Alphen, que consiste na observação de flutuações periódicas da susceptibilidade magnética à medida que se varia o campo magnético. É um efeito quântico devido à quantificação das órbitas dos electrões na presença de um campo magnético. As órbitas ocorrem em incrementos de área igualmente espaçados, $\Delta A = 2\pi eB/\hbar$ e áreas das órbitas são da forma $A_n = (n + 1/2)(2\pi eB/\hbar)$. Em consequência, a densidade de estados apresenta flutuações. Assim, à medida que aumentamos o campo magnético, a secção de cada tubo de Landau aumenta continua-

Dar aqui exemplos ou pôr no capítulo 2 (Electrões livres na presença de campos **E** e **B**)

⁹Para o alumínio, por exemplo: $k_F = 1.75 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Para obter a dimensão de uma órbita máxima (de electrão livre) no espaço real (rede directa), multiplica-se por $\hbar/eB$, dando $1.15 \times 10^{-4} \text{ m}$, para $B = 0.1 \text{ T}$, (1 kGauss), valor que é várias ordens de grandeza superior às distâncias entre átomos. A frequência ciclotrónica é $\omega_c = 2.8 \times 10^9 \text{ Hz}$; $v_F = 2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$.

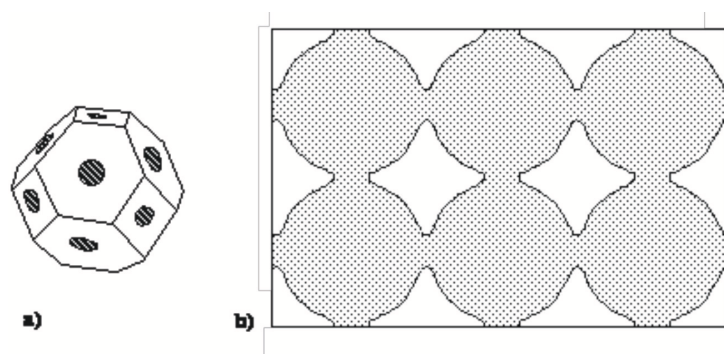


Figura 4.10: a) Cortes na superfície de Fermi para o cobre (estrutura cúbica de faces centradas). A superfície de Fermi é o que resta da superfície esférica no interior da zona de Brillouin. b) Representação da superfície de Fermi, em corte, num esquema de zona repetida. Esta representação evidencia, por exemplo, que a superfície de Fermi tem duas secções extremas: um máximo, que corresponde ao diâmetro da esfera, e um mínimo que corresponde ao pescoço ou região de ligação entre duas esferas consecutivas.

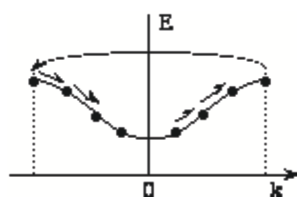


Figura 4.11: Numa banda de energia completamente preenchida, as únicas transições possíveis são as indicadas pelas setas na Fig. Um electrão que esteja no topo da banda, (com $k = k_F$), só pode ir substituir outro que tenha sido removido (do estado $-k_F$).

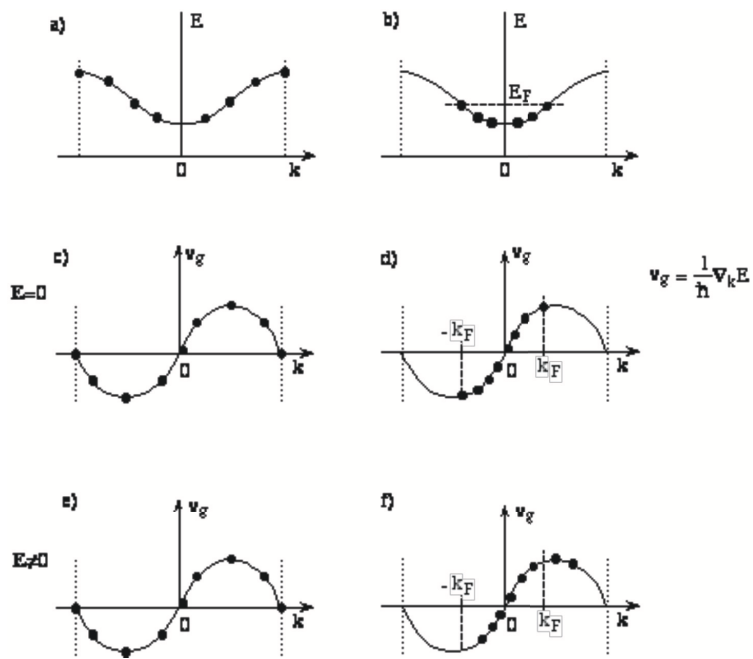


Figura 4.12: Nesta Fig. representam-se em a) e b) bandas, respectivamente, completa e parcialmente preenchida. Em c), d), e) e f), representa-se $v_g = \frac{1}{h} \nabla_k E(k)$, em função de k , na presença de um campo eléctrico, $\mathbf{E}$, nulo em c) e d) e não nulo em e) e f). Vê-se assim que um campo eléctrico só faz mover os electrões que estejam numa banda parcialmente preenchida (caso f).

mente, e estes vão deixando a superfície de Fermi, que é pouco afectada. As flutuações na densidade de estados poderão ser detectadas, por exemplo, medindo a susceptibilidade magnética em função do campo. O período das oscilações de Haas-van Alphen é determinado pelas secções extremas (máximos e mínimos) da superfície de Fermi, normais ao campo magnético. Por exemplo, no caso do cobre, Fig. 4.10, vemos que há secções extremas na superfície de Fermi, consoante as direcções (a barriga e o pescoço). Medindo essas oscilações para várias orientações do campo magnético é possível reconstruir a superfície de Fermi.

4.4 SIMETRIA DAS BANDAS DE ENERGIA

Antes de prosseguir com outros modelos, convém referir algumas propriedades das bandas de energia devidas à simetria.

Seja S uma das operações de simetria pertencentes ao grupo de simetria pontual, (i.e., rotações, reflexões,...) que convertem o cristal em configurações idênticas e consequentemente deixam o hamiltoniano invariante. As operações de simetria, S , (representadas pelos operadores S) também convertem $|\mathbf{k}\rangle$ em $S|\mathbf{k}\rangle$, i.e.

$$\begin{aligned} S\psi_{\mathbf{k}} &= \psi_{S\mathbf{k}} \\ E_n(\mathbf{k}) &= E_n(S\mathbf{k}) \end{aligned}$$

Isto implica que a função $E_n(\mathbf{k})$ na zona de Brillouin possui a simetria completa do grupo pontual e que a todos os vectores $\mathbf{k}' = S\mathbf{k}$ corresponde o mesmo valor da energia, i.e., as bandas de energia convertem-se em si próprias por acção de qualquer das operações de simetria pontual do cristal.

Aplicando todas as operações de simetria do grupo à função $\psi_{\mathbf{k}}$ ou ao seu vector de onda $\mathbf{k}$, pode obter-se a estrela do vector $\mathbf{k}$ que é o conjunto de vectores a que corresponde o mesmo valor da energia. Por exemplo, no caso de uma estrutura cúbica de corpo centrado, a estrela do vector $\mathbf{k}(L)$, (i.e., o vector que termina no ponto designado por L na zona de Brillouin), ver Fig. 4.13, é o conjunto dos 8 vectores que vão desde a origem, ponto Γ , até aos centros das 8 faces hexagonais da zona de Brillouin. Daqui resulta que, por esta razão, a energia $E(L)$ tem grau de degenerescência 8, que é o número de vectores idênticos da estrela, podendo haver degenerescências adicionais por outras razões.

As operações de simetria do vector $\mathbf{k}$ constituem o grupo de simetria do vector $\mathbf{k}$ que é um subgrupo do grupo de simetria do cristal. Desde que se conheça o grupo de $\mathbf{k}$ conhecem-se as degenerescências e podemos designar os estados (bandas) pelas representações irredutíveis a que pertencem.

Se considerarmos, por exemplo, num cristal cúbico, um estado com $\mathbf{k}$ na direcção $[111]$, na zona de Brillouin, o grupo desse $\mathbf{k}$ é o grupo de simetria do triângulo equilátero, C_{3v} , que tem três classes de simetria e três representações irredutíveis, Λ_1 , Λ_2 , Λ_3 . De acordo com a teoria de grupos, podemos esperar ao longo da direcção $[111]$, bandas não degeneradas ($\Lambda_1 = A_1$, $\Lambda_2 = A_2$) e bandas duplamente degeneradas ($\Lambda_3 = E$).

Para um $\mathbf{k}$ arbitrário, (sem operações de simetria) o grupo de $\mathbf{k}$ contém simplesmente a operação identidade, E , e não há degenerescência.

A título de exemplo, representa-se esquematicamente na Fig. 4.13, a estrutura de bandas do alumínio. Do lado direito está um esquema da zona de Brillouin.

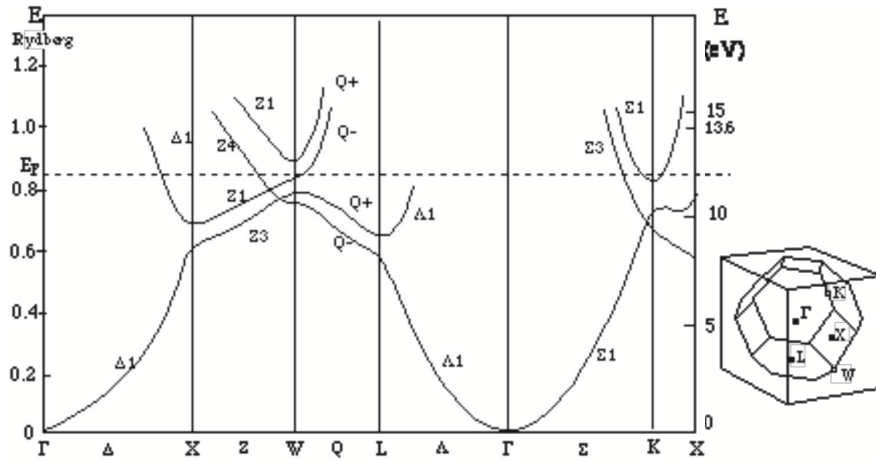


Figura 4.13: Bandas de energia do alumínio (designadas de acordo com a sua simetria). $\mathbf{k}$ varia ao longo do trajecto $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow X$, na zona de Brillouin. A primeira banda ao longo de ΓX , Banda Δ_1 , não degenerada, é praticamente uma banda de electrão livre. Cada célula primitiva tem um átomo com 3 electrões de valência, portanto há uma banda cheia e outra semi-preenchida. Note-se que a densidade de estados num dado ponto deve ter em consideração o seu grau de degenerescência. No ponto L , por exemplo, a degenerescência devida à estrela de $\mathbf{k}(L)$ é 8 (há 8 pontos L na zona de Brillouin).

O diagrama das bandas apresenta, em abcissa, vários percursos representativos para a variação de $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin. Assim, no diagrama de bandas da Fig. 4.13, $\mathbf{k}$ varia ao longo do trajecto $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow X$, na zona de Brillouin. A variação ao longo de $\Gamma \rightarrow X$, corresponde a valores crescentes de $\mathbf{k} = k_x$, no intervalo $[0, 2\pi/a]$. Note-se, que nesta direcção a banda de energia tem a configuração que já encontramos

na Fig. 4.4. Ao longo de $X \rightarrow W$, os valores de $\mathbf{k}$ têm uma componente crescente em $-k_z$. No alumínio, cada célula primitiva tem um átomo com 3 electrões de valência, portanto há uma banda cheia e outra semi-preenchida, ficando o nível de Fermi no seio de um conjunto de bandas sobrepostas (banda de condução).

Notemos ainda uma simetria adicional das bandas de energia.

Tomemos o conjugado da equação de valores próprios:

$$H \psi_{\mathbf{k}}^* = E \psi_{\mathbf{k}}^*$$

Isto converte H , que é real, em si próprio, mas converte $\mathbf{k}$ em $-\mathbf{k}$. Esta propriedade é verdadeira para qualquer simetria do cristal. Quer isto dizer que as bandas de energia têm inversão mesmo que o grupo de simetria do cristal não contenha essa operação, isto é,

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$$

Este resultado é conhecido por teorema de Kramers.

Note-se que tomar o conjugado da equação de Schrödinger é equivalente a inverter o sinal do tempo. Podemos considerar um operador que faça a inversão no tempo na equação de Schrödinger e que, em consequência, inverta o estado de movimento do electrão. Na equação de Schrödinger independente do tempo, esse operador vai inverter o sinal do momento e do spin. Incluindo o estado de spin, podemos escrever

$$E_n(\mathbf{k} \uparrow) = E_n(-\mathbf{k} \downarrow)$$

significando que os estados $\psi_{\mathbf{k}}$ com spin $+1/2$ e $\psi_{-\mathbf{k}}$ com spin $-1/2$ são degenerados. É o teorema de Kramers completo.

4.5 MÉTODO DAS COMBINAÇÕES LINEARES

Pretende-se resolver o problema electrónico na presença dum potencial periódico. Uma aproximação bastante geral consiste em construir uma base de funções conhecidas, permitir pequenas perturbações (isto é, uma mistura limitada das funções simples da base) e, finalmente, obter matrizes pequenas que consigamos diagonalizar, a fim de obter os valores próprios da energia. Se escolhermos uma base ao acaso (força bruta) obteremos provavelmente uma enorme matriz, que não seremos capazes de diagonalizar. Uma primeira simplificação consiste em considerar funções de base que satisfaçam o teorema de Bloch, de modo a reduzir o nosso problema apenas a um valor de $\mathbf{k}$. Na aproximação dos electrões quase livres, assumimos ondas planas como base, e considerámos alguma mistura junto às fronteiras da zona de Brillouin. Esta aproximação é boa para estados de

energia elevada, que são parecidos com ondas planas. Consideramos agora a aproximação das combinações lineares, CL, a qual assume uma base de funções, que eventualmente podem ser orbitais atômicas. Esta aproximação funciona bem, por exemplo, para as bandas de valência de semicondutores, mas pode falhar na descrição de bandas de condução. Originalmente este método foi chamado de "tight binding" porque era usado para o cálculo das bandas que descrevem os electrões do cerne (internos). Começou a ter uma grande utilização quando se constatou que se podiam fazer determinadas aproximações válidas, nos integrais de transferência e sobretudo devido às ideias desenvolvidas por Woodward e Hoffmann (1971) sobre a ligação química, ideias essas que foram depois utilizadas para descrever a estrutura electrónica dos sólidos. Hoje é possível obter bons resultados com o método CL para, praticamente todos os tipos de sólidos cristalinos, desde que se utilizem as combinações apropriadas e se façam as devidas correcções por métodos de perturbações ou outros.

O método CL é conceptualmente muito simples e baseia-se na ideia de que a função de onda do cristal poderá ser uma combinação linear de, por exemplo, as orbitais atômicas dos átomos que constituem o cristal. É também um modelo monoelectrónico. Isto significa, como já vimos, que o cálculo é feito, partindo da situação em que existe um único electrão em todo o cristal e que as funções de onda descrevem os vários estados possíveis desse electrão. Como se disse anteriormente, esse cálculo pode ser bastante realista, se tomarmos como base da combinação linear funções de onda adaptadas ao cristal, como por exemplo funções de onda do tipo Wannier (ver adiante) e considerarmos o electrão sujeito a um potencial médio. Uma vez feito o cálculo das bandas de energia, é, nestas circunstâncias lícito preencher as bandas com o número total de electrões do cristal. Todas as interacções estão incluídas no potencial médio. Noutras aproximações mais sofisticadas podemos fazer intervir explicitamente interacções electrão-fonão, electrão-electrão, etc.

Comecemos por considerar uma situação muito simples, em que temos apenas um átomo por célula primitiva e em que tomamos apenas uma orbital por átomo.

A função de onda do cristal é da forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (4.37)$$

sendo c_i os coeficientes da CL e $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ as orbitais atômicas dos átomos individuais nas posições $\mathbf{R}_i$.

Sabemos que as funções de onda, $\psi(\mathbf{r})$, têm de satisfazer o teorema de Bloch:

$$T \psi(\mathbf{r}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi(\mathbf{r})$$

o que permite que os coeficientes c_i possam ser escolhidos com a forma:

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (4.38)$$

sendo $\frac{1}{\sqrt{N}}$ um factor de normação.

Se resolvermos a equação (4.37) por um método variacional obtm-se N soluções para a energia, $E_{\mathbf{k}}$, e N funções de onda $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Utilizemos uma linguagem matricial e designemos por Ψ , a matriz cujas N colunas constituem as N soluções, isto é:

$$\Psi = \Phi \mathbf{C} \quad (4.39)$$

em que $\Psi = (\psi_1 \dots \psi_q \dots \psi_N)$

$$\begin{aligned} \Phi &= \begin{pmatrix} \phi_1 & \dots & \phi_i \dots & \phi_N \end{pmatrix} \\ \mathbf{C} &= \begin{pmatrix} \mathbf{c}_1 & \dots & \mathbf{c}_q & \dots & \mathbf{c}_N \end{pmatrix} = (c_{iq}) \\ \mathbf{c}_q &= \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iq} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Os valores da energia obtm-se por diagonalização da matriz

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \mathbf{E} \quad (4.40)$$

de elementos diagonais E_{qq} . Substituindo (4.39) em (4.40) obtm-se

$$\mathbf{C}^\dagger \langle \Phi | H | \Phi \rangle \mathbf{C} = \mathbf{E}$$

ou

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E}$$

com

$$\mathbf{H} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

sendo $\mathbf{C}^\dagger = (c_{qi}^*)$; $\mathbf{H} = (H_{ij})$; $\mathbf{E} = (E_{qq})$.

Seguindo a convenção de multiplicação de matrizes linha por coluna, e começando da direita para a esquerda, obtém-se $\mathbf{HC} = \mathbf{H}' = (H'_{iq})$, com $H'_{iq} = \sum_j^N H_{ij} c_{jq}$ que se multiplica à esquerda por $\mathbf{C}^\dagger = (c_{qi}^*)$ dando directamente os N elementos E_{qq} da matriz diagonal $\mathbf{E}$.

$$E_{qq} = \sum_i^N c_{qi}^* H'_{iq} = \sum_i^N \sum_j^N c_{qi}^* c_{jq} H_{ij} \quad (4.41)$$

Substituindo (4.38) em (4.41), obtém-se

$$E_{qq} = \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{N} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij} = \sum_i^N \frac{1}{N} \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij}$$

Ou, considerando que todos os átomos i são idênticos e estendendo o somatório a todos os vizinhos, j , de um dado i , incluindo ele próprio ($j = i$): $E_{qq} = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij}$, sendo $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ os vectores distância do átomo j ao átomo i .

Note-se que, como já vimos, o conjunto de valores discretos de $\mathbf{k}$ se torna denso no limite de um cristal infinito, podendo identificar-se o conjunto dos valores próprios $E_{qq} \equiv E_{\mathbf{k}}$ com a função $E(\mathbf{k})$:

$$E(\mathbf{k}) = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij} \quad (4.42)$$

O teorema de Bloch implica que as orbitais ϕ_i estejam relacionadas por translações.

Conclui-se, assim, que no caso em que temos apenas um átomo por célula primitiva e em que tomamos apenas uma orbital por átomo, a diagonalização da matriz (4.40) conduz-nos à obtenção de uma banda de energia, $E(\mathbf{k})$, da forma (4.42), que depende das distâncias entre átomos e dos integrais H_{ij} . Os N valores próprios da energia são identificados pelos N valores de $\mathbf{k}$, na zona de Brillouin. Os elementos matriciais H_{ij} são os integrais de Coulomb (se $i = j$) e os integrais de escambo ou transferência (se $i \neq j$):

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau \quad (4.43)$$

Mais concretamente, os integrais de Coulomb são da forma

$$H_{ii} = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\tau \quad (4.44)$$

Se $V(\mathbf{r})$ fosse exactamente o potencial atómico e ϕ_i exactamente uma orbital atómica, este termo resultaria na energia atómica, ε_0 , (energia do átomo isolado). Note-se, no entanto, que as orbitais atómicas a figurar na expressão (4.37) não deverão ser as orbitais dos átomos isolados dado que num cristal as funções de onda locais (as que deverão figurar

em 4.37) não são exactamente as funções de onda do átomo isolado. As funções de onda locais exactas, deveriam ser da forma

$$\phi_i = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (4.45)$$

obtidas por inversão da expressão (4.37) e atendendo a que os c_i são dados por (4.38).

As funções (4.45) chamam-se funções de Wannier e podem ser obtidas por métodos auto-coerentes. Na prática, utilizam-se vários tipos de aproximações que permitem fazer cálculos de bandas pelo método CL com a aproximação desejada (e dificuldade correspondente).

Veremos adiante como é possível obter resultados aceitáveis para muitos fins, recorrendo a aproximações baseadas na experiência e na intuição e a dados compilados da literatura. Para já façamos $H_{ii} = \varepsilon_i$, admitindo que podemos obter o seu valor, quer por cálculo, quer recorrendo a tabelas.

Os integrais $H_{i \neq j}$ são da forma

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(\mathbf{r}) | \phi_j \rangle \\ &= \varepsilon' \langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle + \langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | V(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \end{aligned} \quad (4.46)$$

O primeiro termo envolve o integral de sobreposição $\langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle$. Note-se que é a sobreposição de duas funções de onda com centros respectivamente em $\mathbf{R}_i$ e $\mathbf{R}_j$. Em princípio, podem calcular-se, embora não seja fácil. De qualquer modo, o seu valor só é significativo para i e j suficientemente próximos, sendo praticamente nulos para vizinhos afastados. O segundo termo é um integral de transferência e corresponde à energia associada à transferência do electrão entre as orbitais centradas em $\mathbf{R}_i$ e $\mathbf{R}_j$. Os integrais entre vizinhos próximos são os mais significativos. Numa primeira aproximação, é razoável desprezar todos os integrais de sobreposição e os integrais de transferência entre vizinhos afastados, ficando apenas:

$$H_{ij} = \langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | V(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle = V_{ij} \quad (4.47)$$

A fim de adquirir uma certa sensibilidade ao problema vamos recorrer a alguns exemplos simples.

4.5.1 Exemplo 1. Sólido unidimensional

Consideremos um cristal unidimensional de parâmetro de rede a , com um átomo por célula (4.14) e tomemos como base da combinação linear apenas uma orbital do tipo s ,

de cada átomo. Um sistema concreto seria uma cadeia linear de iões de hidrogénio, H^+ , ao longo da qual se passeia um único electrão. Note-se que o cálculo é feito, partindo da situação em que existe um único electrão em todo o cristal e que as funções de onda descrevem os vários estados possíveis desse electrão. Uma vez feito o cálculo das bandas de energia, é, nestas circunstâncias lícito preencher as bandas com o número total de electrões do cristal. Todas as interacções estão incluídas no potencial médio. No nosso cálculo vamos desprezar os integrais de sobreposição e considerar apenas o integral de transferência entre vizinhos adjacentes. A expressão (4.42) dá-nos directamente $E(\mathbf{k})$,

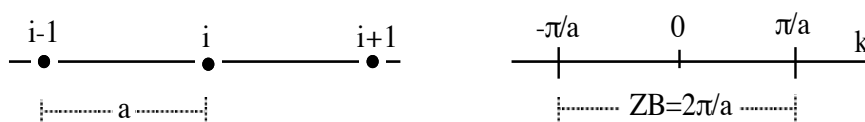


Figura 4.14: Representação de um átomo e dos seus primeiros vizinhos num cristal unidimensional. À direita, a zona de Brillouin de um cristal unidimensional. Os limites de zona são planos que passam pelos pontos $k = -\pi/a$ e $k = \pi/a$.

$$E(\mathbf{k}) = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij}$$

A aproximação dos primeiros vizinhos consiste em considerar

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \varepsilon_0 & (\text{integral de Coulomb}) \\ H_{i,i\pm 1} &= V & (\text{integral de transferência}) \end{aligned}$$

O integral de Coulomb é a energia do electrão na orbital e o integral de transferência é energia associada à transferência do electrão de uma orbital para uma das suas primeiras vizinhas, $i+1$ e $i-1$. Os integrais entre vizinhos afastados consideram-se nulos: $H_{i,j' > |i\pm 1|} = 0$. Fazendo as correspondentes substituições, obtém-se:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}a}V + \varepsilon_0 + e^{-i\mathbf{k}a}V = \varepsilon_0 + 2V \cos(ka) \\ k &= \frac{2\pi}{Na}m; \quad m = -\frac{N}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \end{aligned}$$

que se representa na 4.15. Nessa figura representa-se também a banda de electrão livre, para comparação. Uma comparação entre os dois modelos, e admitindo que ambos são válidos em casos reais, permite-nos tirar algumas inferências úteis, nomeadamente sobre as ordens de grandeza dos integrais de transferência e sua dependência com a distância entre átomos. Se comparamos as larguras de banda nos modelos CL e gás de Fermi,

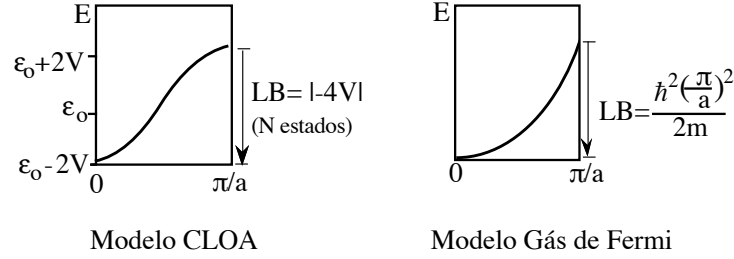


Figura 4.15: Bandas de energia para um sólido unidimensional, segundo o modelo CL e segundo o modelo do gás de Fermi, indicando-se as respectivas larguras de banda. Considerou-se o integral de transferência, $V < 0$, como aconteceria se se tomassem como base da combinação linear, orbitais do tipo s . Se houver um electrão por átomo, $E_F = \varepsilon_0$

podemos obter um valor aproximado, embora grosseiro, dos integrais de transferência, o que nos pode ajudar a compreender alguns aspectos gerais da estrutura de bandas:

$$\begin{aligned}
 -4V &= \frac{\hbar^2(\pi/2)^2}{2m} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \\
 V &= -\frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{ma^2} = \eta \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad ; \quad \eta = -\frac{\pi^2}{8}
 \end{aligned}$$

Obtemos assim uma expressão de V em função de um parâmetro geométrico η e da distância entre átomos, a . Este artifício permite-nos obter valores aproximados dos integrais de transferência V que são aceitáveis em muitas circunstâncias.

Nesta aproximação e no caso de um cristal unidimensional, constata-se que os integrais de transferência V são inversamente proporcionais ao quadrado da distância entre átomos. O raciocínio e consequentemente, o método aproximado, podem generalizar-se para outros tipos de estruturas, podendo fazer-se assim cálculos aproximados extremamente simplificados das bandas de energia de um sólido. Note-se que o parâmetro geométrico η depende do tipo de estrutura e do tipo de orbitais com as quais se faz a combinação linear. O modelo de um sólido unidimensional que estamos a considerar, seria, por exemplo, aplicável a uma cadeia linear de átomos cujas orbitais s dariam, por coalescência, origem a uma banda de energia do tipo descrito acima. Nesse caso poderíamos designar o parâmetro η por $\eta_{ss\sigma}$ (orbitais s formando uma ligação σ) e o seu valor seria $-\pi/8 = -1.23$. O sinal negativo deriva do facto de que $\langle s_i | H | s_j \rangle = V < 0$.

4.5.2 Exemplo 2. Estrutura de Bandas do Cloreto de Césio

cloreto de césio, CsCl, é um sólido iónico, podendo ser descrito por uma rede cúbica simples de iões Cl^- interpenetrada por uma rede idêntica de iões Cs^+ . A estrutura de

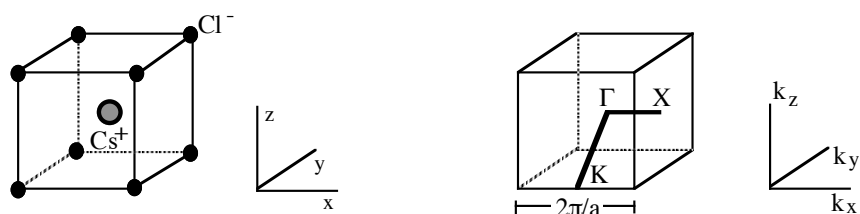


Figura 4.16: *Estrutura cristalina do cloreto de césio (cúbica simples) e respectiva zona de Brillouin. Indicam-se as posições de alguns dos pontos de maior simetria na zona de Brillouin.*

bandas do CsCl pode ser obtida fazendo separadamente o cálculo das bandas do Cl^- e as bandas do Cs^+ .

Atendendo a que as estruturas electrónicas dos átomos Cs e Cl são:

$$\text{Cl}[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5] \quad \text{Cs}[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1]$$

podemos, nesta aproximação simples, ignorar os electrões internos de cada um dos iões e considerar apenas o último nível preenchido dos iões Cl^- e o primeiro nível vazio dos iões Cs^+ . Estes são os níveis dos quais dependem, em primeira aproximação, as propriedades do sólido.

Da tabela periódica dos sólidos¹⁰ podemos tirar os valores dos parâmetros (aproximados) a utilizar na expressão (4.42):

$$\begin{aligned} \text{Cl}^-: \quad \varepsilon_s &= -24.63 \text{ eV} & \text{Cs}^+: \quad \varepsilon_s &= -3.56 \text{ eV} \\ \varepsilon_p &= -12.31 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$d = 4.11 \text{ \AA}$$

Se atendermos ao facto de que o nível $5s$ do Cs^+ (vazio) está muito acima dos níveis $3s$ e $3p$ (últimos preenchidos) do Cl^- , podemos admitir que não haverá combinações entre as

¹⁰Ver tabela periódica dos sólidos de Harrison. Os valores da tabela periódica dos sólidos, embora sejam apenas válidos em aproximações rudimentares, foram obtidos por cálculo e correspondem a funções de Wannier, portanto adaptadas ao sólido.

orbitais do Cl^- e as do Cs^+ até porque sabemos da experiência, que o CsCl é um sólido iónico.

Dada a grande diferença de energias entre os níveis s e p do Cl^- , não havendo portanto tendência a hibridação, podemos calcular separadamente as bandas s e p da rede dos Cl^- e separadamente a banda s do Cs^+ recorrendo à expressão (4.42) .

Banda 3s da rede Cl^- (Aproximação dos primeiros vizinhos):

A aplicação da expressão (4.42) dá directamente

$$E_s(\mathbf{k}) = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij}$$

sendo j os primeiros vizinhos de i (Fig. 4.17)

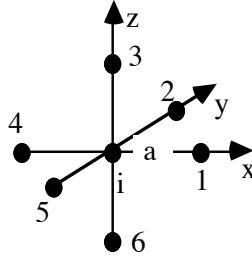


Figura 4.17: Posições dos primeiros vizinhos do átomo de índice i

e os vectores posição:

$$\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i = 0$$

$$\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i = a \mathbf{e}_x$$

$$\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_i = a \mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_i = a \mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{R}_4 - \mathbf{R}_i = -a \mathbf{e}_x$$

$$\mathbf{R}_5 - \mathbf{R}_i = -a \mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{R}_6 - \mathbf{R}_i = -a \mathbf{e}_z$$

$$E_s(\mathbf{k}) = \varepsilon_s + \sum_{j=1}^6 e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij} = \varepsilon_s + V_{ss\sigma} \sum_{j=1}^6 \exp i[(\mathbf{k}_x \mathbf{e}_x + \mathbf{k}_y \mathbf{e}_y + \mathbf{k}_z \mathbf{e}_z)(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)]$$

Se tomarmos a direcção ΓX ($\mathbf{k}_y = \mathbf{k}_z = 0$), vem

$$E_s(\Gamma X) = \varepsilon_s + 4V_{ss\sigma} + V_{ss\sigma}(e^{i\mathbf{k}_x a} + e^{-i\mathbf{k}_x a})$$

$$E_s(\Gamma X) = \varepsilon_s + 4V_{ss\sigma} + 2V_{ss\sigma} \cos \mathbf{k}_x a$$

Utilizando os parâmetros da tabela periódica dos sólidos,

$$V_{ss\sigma} = \eta_{ss\sigma} \frac{\hbar^2}{md^2} = -1.40 \times 7.62 \frac{1}{4.11^2} = -0.63 \text{ eV}; \quad \text{com } \frac{\hbar^2}{m} = 7.62 \text{ eV } \text{\AA}^2$$

podemos finalmente obter a expressão da banda 3s da rede Cl^- .

Bandas 3p (p_x, p_y, p_z) da rede Cl^- : (Aproximação dos primeiros vizinhos):

Por processo idêntico ao anterior, podem obter-se as bandas p_x, p_y e p_z (ver Fig. 4.18).

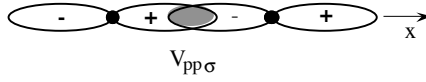


Figura 4.18: Representação das orbitais p_x de dois átomos consecutivos e respectivo integral de sobreposição $\langle p|p \rangle$. Note-se que esse integral é negativo o que implica que o integral de transferência $\langle p|H|p \rangle$ seja positivo, visto que o hamiltoniano tem sinal negativo.

$$E_{p_x}(\Gamma X) = \varepsilon_p + 2V_{pp\sigma} \cos \mathbf{k}_x a$$

$$E_{p_y; p_z}(\Gamma X) = \varepsilon_p + 2V_{pp\sigma}$$

Banda 5s da rede Cs^+

A expressão da banda 5s da rede Cs^+ será da mesma forma da banda 3s da rede Cl^- , com os valores apropriados dos parâmetros.

Na Fig. 4.19 estão representadas esquematicamente as bandas CLOA (Combinações Lineares de orbitais Atómicas) do CsCl . Comparando as larguras de banda, chegaríamos

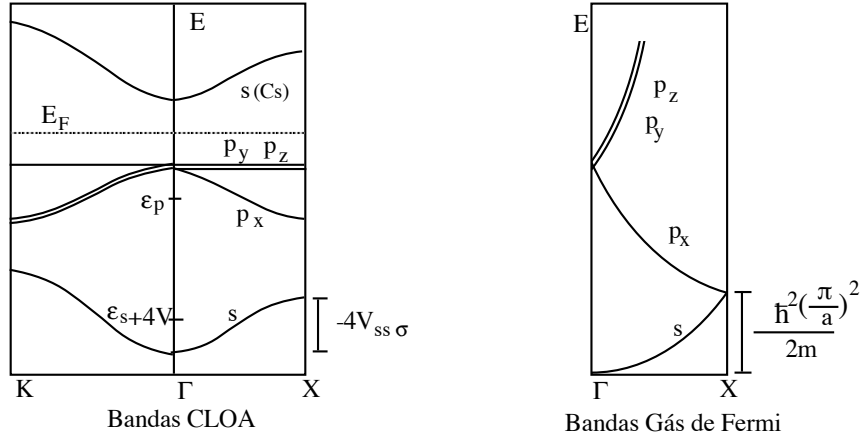


Figura 4.19: Bandas de energia do cloreto de césio segundo o método CLOA e segundo o modelo do gás de Fermi. Por comparação das larguras de banda nos dois modelos, é possível fazer aproximações úteis. Note-se que o diagrama não está na devida escala.

à mesma conclusão, que

$$V_{ss\sigma} = \eta_{ss\sigma} \frac{\hbar^2}{md^2}; \quad \text{com } \eta_{ss\sigma} = -\frac{\pi^2}{8} = -1.23$$

Pelo mesmo processo, poderíamos calcular η para os vários tipos de estruturas. Na tabela seguinte apresentam-se alguns desses valores corrigidos para sistema reais¹¹. Se houver mais do que um átomo por célula, ou melhor, mais do que uma orbital por célula, a combinar para formar bandas de energia, devemos considerar

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_1^1 & \phi_2^1 & \dots & \phi_N^1 & \phi_1^2 & \dots & \phi_1^s & \dots & \phi_N^s \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

em que o índice superior se refere à orbital e o índice inferior se refere à célula. Isto é, temos que tomar como componentes do vector base todas as orbitais de cada célula (de 1 a s) e todas as células (de 1 a N).

Nestas condições, a matriz $\mathbf{H}$ terá dimensão $sN \times sN$ e não será diagonal. É, no entanto,

¹¹Os valores teóricos seriam $\eta_{dd\sigma} = -45/\pi$, $\eta_{dd\pi} = -30/\pi$, $\eta_{dd\delta} = -15/2\pi$

Tabela 4.2: *Factores geométricos η para vários tipos de estrutura.*

Orbitais	Integrais	Cúbicas simples ou tetraédricas	Cúbica de faces centradas
$\ell, \ell' = s, p$	$V_{ss\sigma} = \eta_{ss\sigma} \frac{\hbar^2}{md^2}$	$\eta_{ss\sigma} = -1.40$ $\eta_{sp\sigma} = 1.84$ $\eta_{pp\sigma} = 3.24$ $\eta_{pp\pi} = -0.81$	$\eta_{ss} = -0.62$ $\eta_{sp} = 2.33$ $\eta_{pp\sigma} = 2.47$ $\eta_{pp\pi} = -0.93$
$\ell = s, p$ $\ell' = d$	$V_{\ell dm} = \eta_{\ell dm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{md^{7/2}}$ $V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^5}$		$\eta_{sd\sigma} = -3.16$ $\eta_{pd\sigma} = -2.95$ $\eta_{pd\pi} = 1.36$ $\eta_{dd\sigma} = -16.2$ $\eta_{dd\pi} = -9.55$ $\eta_{dd\delta} = -2.39$

reduzível a $s \times s$ blocos de sub-matrizes $N \times N$, atendendo a que $H_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{ij} = 0$ para $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{11} & \mathbf{H}_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{12} & \dots & \mathbf{H}_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{1s} \\ \mathbf{H}_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{21} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{H}_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{s1} & \dots & \dots & \mathbf{H}_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{ss} \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

Tal como anteriormente, $\mathbf{k}$ funciona como um parâmetro e cada bloco será da forma $H_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$:

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij} \quad (4.50)$$

Os índices α e β referem-se às várias orbitais na célula ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, s$), $\mathbf{R}_i$ e $\mathbf{R}_j$ referem-se às posições dos átomos ou orbitais α e β . Notar que $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ depende apenas das distâncias $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ de uma orbital às suas vizinhas idênticas. O número de orbitais vizinhas a considerar depende da aproximação que se fizer.

Para determinar as bandas de energia, $E(\mathbf{k})$, basta diagonalizar a matriz $s \times s$ de elementos $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$. Obteremos s bandas de energia da forma $E_n(\mathbf{k})$ sendo $n = 1, 2, \dots, s$. Veremos adiante algumas aplicações deste método.

4.6 ESTRUTURAS DE BANDAS DE SEMICONDUTORES E DE METAIS

A aplicação directa do método CLOA aos sólidos covalentes (C, Si, Ge) exige cálculos bastante laboriosos para obter resultados satisfatórios pois não é possível fazer as aproximações que são válidas para outros tipos de sólidos (e.g. sólidos iónicos).

De facto, se considerarmos, por exemplo, o silício $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2]$ e construirmos um gráfico da evolução da largura das bandas de energia em função da distância inter-atómica, somos levados, numa primeira aproximação ingénua, ao diagrama representado na Fig. 4.20, em que a banda $3s$ está completamente preenchida e a banda $3p$ (triplemente degenerada) está preenchida até $1/3$, levando a concluir que o silício deveria ser um metal, contrariamente ao facto bem conhecido de que o silício é um semiconductor. Só

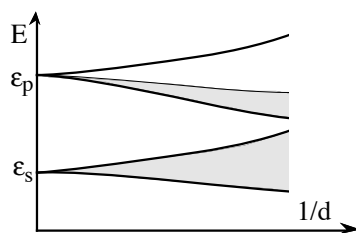


Figura 4.20: *Diagrama de bandas de energia em função da distância inter-atômica para um sólido em que os níveis s e p fossem afastados.*

depois da década de 1970, e sobretudo devido às importantes contribuições de Woodward e Hoffman (1971) para a compreensão da ligação química, foi possível ter uma visão simples e correcta da estrutura de bandas dos sólidos covalentes. A estrutura electrónica das moléculas diatómicas como o C_2 pode ser explicada pelo diagrama da Fig. 4.21 se atendermos a que a distância inter-atômica corresponde a valores da energia dos vários níveis após o cruzamento de π_u com σ_g . De facto, os 8 electrões responsáveis pela ligação química (4 de cada átomo: $2s^2 2p^2$) irão ocupar, nesse caso, as orbitais σ_g , σ_u e as degeneradas π_u com uma estrutura $[... \sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4]$, que realmente está de acordo com os factos.

A compreensão actual da ligação química implica que se estabelece uma ligação extremamente forte (ligação covalente) quando os electrões dos níveis mais elevados podem "ganhar" energia ao passar para outros níveis, que sendo descendentes em energia, se cruzam com eles.

Nos sólidos covalentes, como o diamante, o silício e o germânio o que se passa é representado esquematicamente na Fig. 4.22. À medida que as distâncias inter-atômicas d , vão

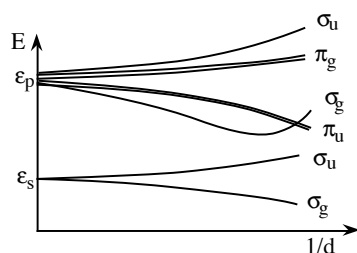


Figura 4.21: Diagrama da energia em função da distância inter-atômica para um par de átomos (p.ex. C ou Si). Notar que os níveis π_u e σ_g se cruzam. O cruzamento é possível por terem simetrias diferentes (u e g).

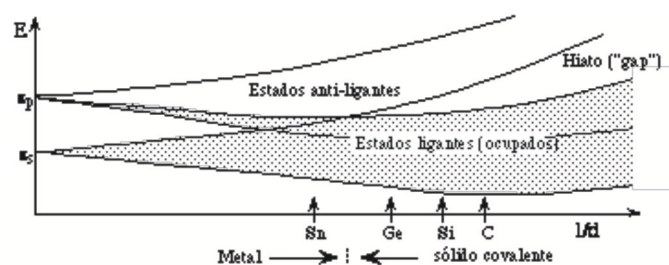


Figura 4.22: Formação de bandas num semiconductor homopolar tetraédrico à medida que os átomos se aproximam. d = distância entre átomos. Assinalam-se as posições do C (diamante), do Si, do Ge e do Sn.

diminuindo, os níveis do tipo σ_g e π_u acabam por se cruzar e estabelece-se uma ligação covalente muito forte, explicável em termos de orbitais híbridas, seguindo-se a formação de combinações ligantes e anti-ligantes dessas orbitais híbridas. Assim, a simples constatação quase evidente, de que nestes sólidos, o ponto de partida deve ser o conjunto das 4 híbridas sp^3 , ligando cada um dos átomos aos seus 4 vizinhos, permite visualizar e simplificar os cálculos.

Em princípio deveriam ser usadas combinações ligantes e anti-ligantes das híbridas sp^3 como base das combinações lineares para obter a estrutura de bandas nos sólidos covalentes, diagonalizando a respectiva matriz. De facto, devido à existência de ligação covalente entre os átomos, deveríamos, em primeiro lugar, escrever as híbridas sob a forma de combinações lineares das orbitais atómicas s , p_x , p_y e p_z .

$$\mathbf{h} = \Phi \mathbf{c} \quad (4.51)$$

em que

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} \mathbf{h}_1 & \mathbf{h}_2 & \mathbf{h}_3 & \mathbf{h}_4 \end{pmatrix}$$

$$\Phi = \begin{pmatrix} \mathbf{s} & \mathbf{p}_x & \mathbf{p}_y & \mathbf{p}_z \end{pmatrix}$$

e a partir dessas 4 híbridas sp^3 escrever combinações ligantes, $\mathbf{b}_{1j}$, e antiligantes, $\mathbf{b}_{2j}$, envolvendo pares de átomos, uma vez que a célula primitiva tem dois átomos.

$$\mathbf{b} = \mathbf{h} \mathbf{c}' \quad (4.52)$$

sendo

$$\mathbf{b}_{1j} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{h}_{1j} + \mathbf{h}_{2j})$$

$$\mathbf{b}_{2j} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{h}_{1j} - \mathbf{h}_{2j})$$

com $\mathbf{h}_{1j}$ e $\mathbf{h}_{2j}$ dos átomos vizinhos em cada para j , e finalmente diagonalizar a matriz 8×8 de base $\mathbf{b}$ (que é constituída por 4 orbitais ligantes e 4 anti-ligantes). No entanto, dado que do ponto de vista matemático posso diagonalizar uma matriz a partir de qualquer base, posso diagonalizar a matriz $\mathbf{H}$ na base das 8 orbitais atómicas $\mathbf{s}$, $\mathbf{p}_x$, $\mathbf{p}_y$, $\mathbf{p}_z$ dos 2 átomos que constituem a célula primitiva.

A necessidade de tomar como base as orbitais de valência do par de átomos que resultou aqui da aplicação da expressão (4.50) é também uma consequência de considerações sobre a ligação química e da necessidade de que as combinações lineares satisfaçam o teorema de Bloch. De facto, o teorema de Bloch implica que as orbitais base da expansão, os $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, estejam relacionados por translações $\mathbf{T}$. Ora, num sólido covalente, como por exemplo o silício, há dois átomos por célula primitiva e as orbitais de um dos átomos

da célula não estão relacionadas com as suas análogas do outro átomo da célula por nenhuma translação $\mathbf{T}$.

Se tivermos o cuidado de tomar todas as orbitais de valência da célula primitiva (orbitais de valência de todos os átomos da célula), estamos no bom caminho, porque o aparecimento de orbitais e subsequentemente bandas, ligantes e anti-ligantes surge naturalmente.

Passemos agora à resolução da estrutura de bandas de um sólido covalente.

Para maior generalidade, consideremos um sólido diatômico CA com a estrutura da blenda de zinco (e.g. GaAs, InSb, ZnS). C designa um catião e A um anião. Note-se, no entanto, que a ligação química nestes sólidos é mista (parcialmente covalente e parcialmente iónica). Os casos de sólidos covalentes monoatômicos são tratados do mesmo modo, fazendo $A = C$ (estrutura do diamante: C, Si, Ge). Estas estruturas são caracterizadas por terem dois átomos por célula primitiva, estando todos os átomos inter-ligados por uma "malha" tetraédrica (Fig. 4.23). Tomemos então como base, na

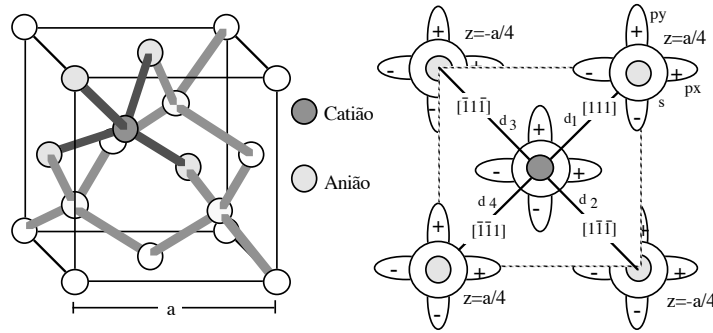


Figura 4.23: *Estrutura da blenda de zinco, destacando a célula primitiva (à esquerda) e vista das orbitais na célula ao longo da direcção [001] (eixo z) (à direita).*

qual vamos diagonalizar $\mathbf{H}$,

$$\Phi = \begin{pmatrix} s^c & s^a & p_x^c & p_y^c & p_z^c & p_x^a & p_y^a & p_z^a \end{pmatrix}$$

e calculemos cada um dos 64 elementos matriciais $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$. Os índices superiores a e c referem-se ao anião e ao catião, respectivamente.

Para não alongar demasiado, vamos calcular em detalhe apenas alguns. Por exemplo:

$$H_{s^c s^a}(\mathbf{k}) = V_{ss\sigma} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j} = V_{ss\sigma} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4}) = E_{ss} g_0$$

em que $\mathbf{d}_j = (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ e fazendo $g_0 = (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4})$ e $E_{ss} = V_{ss\sigma}$.

Calculemos agora $H_{s^c p_x^a}(\mathbf{k})$,

$$H_{s^c p_x^a}(\mathbf{k}) = -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4}) = E_{sp} g_1$$

O factor $-1/\sqrt{3}$ resulta da projecção de $\mathbf{p}_x^a$ na direcção $[111]$. É evidente também que $H_{s^c s^c} = \varepsilon_s$, etc.

Deste modo poderíamos calcular todos os 64 elementos matriciais $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ o que aliás pode ser simplificado visto que alguns são nulos e $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = H_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k})$ (matriz hermitiana).

Apresenta-se abaixo a matriz $\mathbf{H}$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_s^c & E_{ss} g_0 & 0 & 0 & 0 & E_{sp} g_1 & E_{sp} g_2 & E_{sp} g_3 \\ E_{ss} g_0^* & \varepsilon_s^a & -E_{sp} g_1^* & -E_{sp} g_2^* & -E_{sp} g_3^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -E_{sp} g_1 & \varepsilon_p^c & 0 & 0 & E_{xx} g_0 & E_{xy} g_3 & E_{xy} g_1 \\ 0 & -E_{sp} g_2 & 0 & \varepsilon_p^c & 0 & E_{xy} g_3 & E_{xx} g_0 & E_{xy} g_1 \\ 0 & -E_{sp} g_3 & 0 & 0 & \varepsilon_p^c & E_{xy} g_1 & E_{xy} g_2 & E_{xx} g_0 \\ E_{sp} g_1^* & 0 & E_{xx} g_0^* & E_{xy} g_3^* & E_{xy} g_1^* & \varepsilon_p^a & 0 & 0 \\ E_{sp} g_2^* & 0 & E_{xy} g_3^* & E_{xx} g_0^* & E_{xy} g_2^* & 0 & \varepsilon_p^a & 0 \\ E_{sp} g_3^* & 0 & E_{xy} g_1^* & E_{xy} g_2^* & E_{xx} g_0^* & 0 & 0 & \varepsilon_p^a \end{pmatrix}$$

com a seguinte notação:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= [1 \ 1 \ 1]a/4 & g_0 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} & E_{ss} &= V_{ss\sigma} \\ \mathbf{d}_2 &= [1 \ \bar{1} \ \bar{1}]a/4 & g_1 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} & E_{sp} &= -V_{sp\sigma}/\sqrt{3} \\ \mathbf{d}_3 &= [\bar{1} \ 1 \ \bar{1}]a/4 & g_2 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} & E_{xx} &= \frac{1}{3}V_{pp\sigma} + \frac{2}{3}V_{pp\pi} \\ \mathbf{d}_4 &= [\bar{1} \ \bar{1} \ 1]a/4 & g_3 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} & E_{xy} &= \frac{1}{3}V_{pp\sigma} - \frac{1}{3}V_{pp\pi} \end{aligned}$$

Para obter as bandas de energia seria agora necessário diagonalizar esta matriz para vários valores de $\mathbf{k}$ e fazer a representação gráfica das soluções $E(\mathbf{k})$. Há 8 soluções e portanto 8

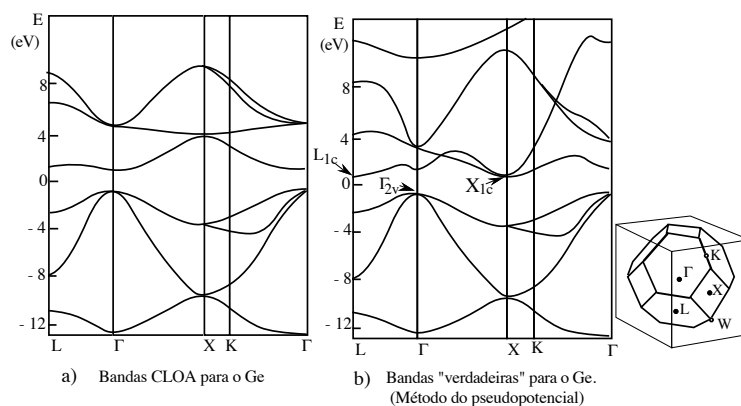


Figura 4.24: *Bandas de energia do germânio. a) bandas calculadas com base em valores tirados da tabela periódica dos sólidos, na aproximação dos primeiros vizinhos. b) bandas obtidas por Grobman, Eastman e Freeouf (1975) combinando métodos de pseudopotencial com dados experimentais de espectroscopia óptica.*

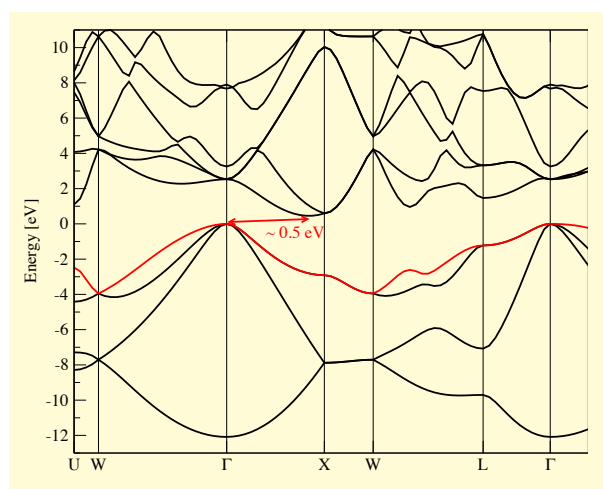


Figura 4.25: *Estrutura de bandas do silício pelo método DFT-Kohn-Sham (LDA= local-density approximation). Os estados na DFT não são monoelectrónicos, no entanto, é habitual interpretá-los como tal. Os resultados dos cálculos são em geral bons, mas apresentam normalmente um erro, por defeito, no valor do hiato (por vezes mais de 50%). Na figura é indicado o hiato indirecto de cerca de 0.5 eV, enquanto que o valor experimental é de cerca de 1.17 eV. Figura retirada de uma apresentação de Silvana Botti, LPMCN Université Lyon 1.*

bandas de energia. Essas soluções estão representadas na Fig.2.61. Note-se que o método CLOA só é aceitável para bandas preenchidas, como se pode ver na Fig. 4.24, em que as bandas CLOA são comparadas com as bandas chamadas "verdadeiras" calculadas por métodos semi-empíricos do pseudopotencial.

Contando 8 electrões por célula primitiva, teremos para $T = 0$ K, as quatro primeiras bandas preenchidas. Para os semicondutores, como, por exemplo, o silício ou o germânio (ver Fig.4.24b) vemos que ao longo dos mais importantes eixos de simetria encontramos uma série de bandas que se dividem em dois grupos separadas por um hiato de energia. O grupo de energias mais baixas forma a banda de valência enquanto o grupo de energias mais elevadas forma a banda de condução.

A baixas temperaturas, a banda de valência está completamente cheia e a banda de condução completamente vazia. O germânio comporta-se então como um isolador. Nos semicondutores, são sobretudo as regiões de energia perto do topo da banda de valência e da base da banda de condução que são importantes, uma vez que contêm os níveis de energia que, em equilíbrio térmico, são ocupadas por electrões e buracos.

O topo da banda de valência, em muitos semicondutores encontra-se a $k = 0$ (ponto Γ). Por exemplo, para semicondutores do grupo IV: diamante, Si, Ge, α -Sn e compostos III-V. Duas sub-bandas diferentes têm uma extremidade comum (ver Fig. 4.24b, ponto Γ_{2v}). Se os extremos de uma banda não forem localizados em $k = 0$, então, por considerações de simetria, estarão presentes um número de extremos equivalentes, pontos X_{1c} e L_{1c} .

Na Fig. 4.26, apresentam-se esquemas de bandas de energia do GaAs e do α -Sn, elementos que têm estrutura electrónica idêntica ($\dots s^2 p^2$). O GaAs é, como se vê pela estrutura de bandas, um semiconductor, aliás de interesse tecnológico crescente na tecnologia de microelectrónica para electrónica rápida (micro-ondas).

Na Fig. 4.27 mostram-se esquematicamente as bandas CLOA do cobre, do níquel e do ferro. As bandas resultam das combinações lineares das 5 orbitais $3d$ e da orbital $4s$, em estruturas cristalinas cúbicas de faces centradas para o cobre e para o níquel e cúbica de corpo centrado para o ferro.

4.7 OUTROS MÉTODOS PARA CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS

Existe uma série de dificuldades no cálculo da estrutura de bandas de um sólido. Uma delas é a própria natureza do potencial em jogo, havendo vastas áreas de forma complexa entre os iões em que o potencial é praticamente nulo, enquanto que, junto aos iões, o potencial é elevado e negativo. Por outro lado, estamos a fazer cálculos de um electrão em que o efeito dos outros electrões é incluído no potencial. O método CLOA (também

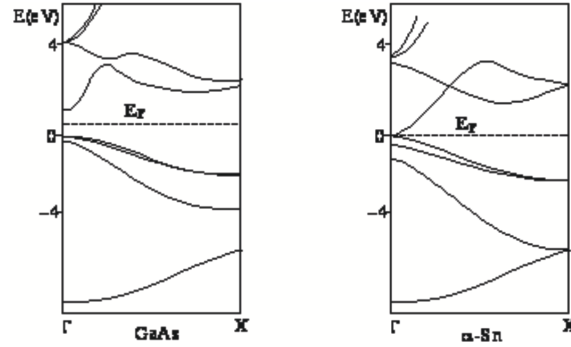


Figura 4.26: Bandas de energia do GaAs e do α -Sn. O GaAs é um semiconductor de interesse tecnológico crescente na tecnologia de microelectrónica para electrónica rápida (micro-ondas). Como se pode observar do diagrama de bandas o α -Sn é um metal, uma vez que o nível de Fermi está dentro de uma banda que resulta da sobreposição de duas bandas (as equivalentes às bandas de valência e de condução do GaAs).

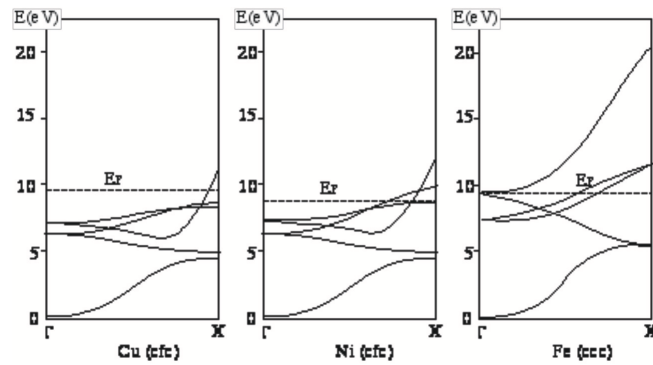


Figura 4.27: Bandas do cobre, do níquel e do ferro. As bandas resultam das combinações lineares das 5 orbitais 3d e da orbital 4s, em estruturas cristalinas cúbicas de faces centradas para o cobre e para o níquel e cúbica de corpo centrado para o ferro. O níquel que tem a mesma estrutura que o cobre, mas tem menos um electrão, tem o nível de Fermi mais baixo. O ferro tem uma estrutura diferente. Todos estes elementos são metais — o nível de Fermi fica sempre dentro de uma banda ou conjunto de bandas.

conhecido por *tight binding*) funciona bem, próximo dos iões, mas é mau para a parte de elevado comprimento de onda, (Fig. 4.28.)

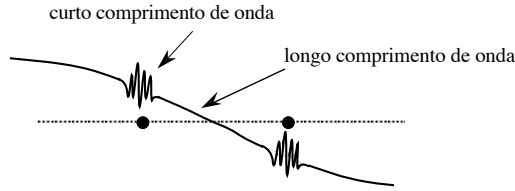


Figura 4.28: *Função de onda típica do modelo CLOA. Notar a sua forma nas regiões vizinhas dos iões e nos espaços internucleares.*

4.7.1 Método das Ondas Planas Ortogonalizadas. Pseudopotencial

O melhor método para o cálculo de bandas em metais e semicondutores é o método das ondas planas orthogonalizadas (OPO)¹² que consiste em utilizar ondas planas orthogonalizadas relativamente às funções de onda dos electrões do cerne. Esta orthogonalização é a base dos chamados métodos do pseudopotencial que discutiremos a seguir. Nos métodos do pseudopotencial, os elementos não diagonais do hamiltoniano entre ondas planas orthogonalizadas são tomados como elementos matriciais de um pseudopotencial. Não há nenhuma aproximação ao tomar este ponto de vista embora ele sugira várias aproximações que constituem os vários métodos do pseudopotencial.

O método das ondas planas orthogonalizadas resulta da necessidade de que todas as funções de onda, nomeadamente as que descrevem os electrões do cerne e as que descrevem os electrões de valência, devem ser ortogonais. Vamos então tomar ondas planas e orthogonalizá-las em relação às funções de onda do cerne.

Esperamos, assim, que sejam necessárias menos ondas planas orthogonalizadas, para representar a função de onda do cristal, do que as necessárias a uma representação com base em ondas planas simples.

Uma combinação possível é a da expressão (vêr Fig. 4.29)

$$|OPO_{\mathbf{k}}\rangle = |\phi(\mathbf{k})\rangle = |\mathbf{k}\rangle - \sum_{\mathbf{c}} |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle \quad (4.53)$$

¹²C. Herring, Phys. Rev., 57:1169 (1940)

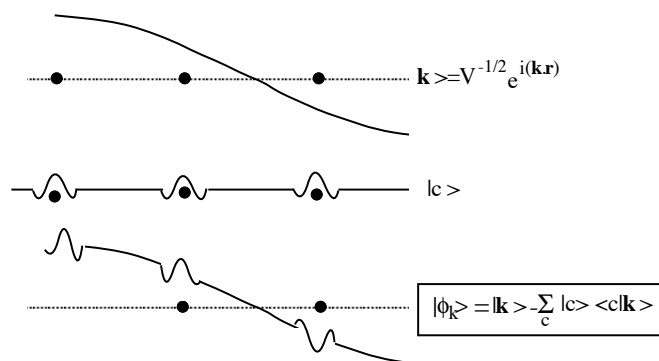


Figura 4.29: Composição esquemática das funções de onda planas ortogonalizadas. A função de onda $|\phi(\mathbf{k})\rangle$ é uma combinação de ondas planas $|\mathbf{k}\rangle$, com funções de onda dos electrões do cerne, $|\mathbf{c}\rangle$. Os $|\phi(\mathbf{k})\rangle$ são ortogonalizados relativamente aos $|\mathbf{c}\rangle$.

em que $|\mathbf{k}\rangle$ é uma onda plana, $\sum_c = \sum_i \sum_n$, sendo i , o índice dos átomos da base na célula primitiva e n , os estados dos átomos do cerne ($1s, 2s, 2p, \dots$)¹³:

$$|\mathbf{c}\rangle = |\chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle \quad (4.54)$$

sendo, portanto

$$\langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \chi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau \quad (4.55)$$

odemos vêr que os $|\phi(\mathbf{k})\rangle$ são, de facto, ortogonalizados relativamente aos estados do cerne, $|\mathbf{c}\rangle$, multiplicando à esquerda por um estado do cerne $\langle \mathbf{c}' |$, e integrando, atendendo a que

$$\langle \mathbf{c}' | \mathbf{k} \rangle - \sum_c \langle \mathbf{c}' | \mathbf{c} \rangle \langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{c}' | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{c}' | \mathbf{k} \rangle = 0$$

uma vez que $\langle \mathbf{c}' | \mathbf{c} \rangle = \delta_{\mathbf{c}\mathbf{c}'}$.

É possível tomar combinações lineares de OPOs, introduzir na equação de Schrödinger, tal como no método CLOA e obter a matriz, cuja diagonalização dá os coeficientes da combinação linear. O determinante secular dá os $E(\mathbf{k})$.

¹³Notar que $|\mathbf{c}\rangle\langle \mathbf{c}|$ é a decomposição da unidade, i.e., $|\mathbf{c}\rangle\langle \mathbf{c}| = 1$, segundo Dirac. Ver por ex. Livro "Introdução à Química Quântica Computacional", pag. 78, eq: 3.50.

Elementos Matriciais

Se substituirmos (4.53) na equação de valores próprios

$$H |\phi(\mathbf{k})\rangle = E |\phi(\mathbf{k})\rangle \quad (4.56)$$

vem

$$H |\mathbf{k}\rangle - \sum_c H |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle = E |\mathbf{k}\rangle - \sum_c E |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle \quad (4.57)$$

ou

$$H |\mathbf{k}\rangle + \sum_c (E - H) |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle = E |\mathbf{k}\rangle \quad (4.58)$$

fazendo

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

vem

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\mathbf{k}\rangle + V |\mathbf{k}\rangle + \sum_c (E - H) |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \mathbf{k} \rangle = E |\mathbf{k}\rangle$$

equação que tem a forma de uma equação de valores próprios para os vectores $|\mathbf{k}\rangle$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_c (E - H) |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \right] |\mathbf{k}\rangle = E |\mathbf{k}\rangle \quad (4.59)$$

e em que o potencial tem a forma

$$W = V(\mathbf{r}) + \sum_c (E - H) |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \quad (4.60)$$

ou atendendo a que $H |\mathbf{c}\rangle = E_n |\mathbf{c}\rangle$ e explicitando $V(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$:

$$W = W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \left[v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \sum_n (E_{\mathbf{k}} - E_n) |\chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle \langle \chi_n(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)| \right] \quad (4.61)$$

sendo $E_{\mathbf{k}}$ a energia dos electrões no cristal e E_n a energia dos níveis do cerne.

A este potencial, que, de facto, contém uma contribuição de energia cinética (dos electrões do cerne, contida em E_n), chama-se pseudopotencial. Note-se que $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de $E_{\mathbf{k}}$, é não local e não é único.

Numa aproximação em que se considerem apenas os estados na vizinhança do nível de Fermi, i.e. $E_{\mathbf{k}} \approx E_F$, viria para os elementos matriciais

$$\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | \left[V + \sum_c \left(E_F + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V \right) |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c} | \right] | \mathbf{k} \rangle \quad (4.62)$$

e uma vez que $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\mathbf{k}\rangle = -\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = -E_F$,

$$W = V - \sum_c V |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c}| = V \left(1 - \sum_c |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c}| \right) \quad (4.63)$$

Note-se que os $\mathbf{c}$ são da forma $|\mathbf{c}\rangle = |\chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle$ e que portanto a parcela $\sum_c |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c}|$ só é significativa e da ordem de 1, na vizinhança dos iões que estão nas posições $\mathbf{R}_i$. Assim, o pseudopotencial é praticamente nulo na proximidade dos iões e reduz-se ao potencial $V(\mathbf{r})$ no espaço entre os iões.

Introduzindo o conceito de *raio do cerne*, vem para $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$ $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \approx |\mathbf{k}\rangle$ e $W \approx -\frac{Ze^2}{r}$ e para $\mathbf{r} < \mathbf{r}_c$, $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \approx \sum_c |\mathbf{c}\rangle \langle \mathbf{c}| \mathbf{k}\rangle$ e $W \approx 0$, o que daria um pseudopotencial da forma representada na Fig. 4.30. Este potencial resulta de que os electrões do cerne geram uma

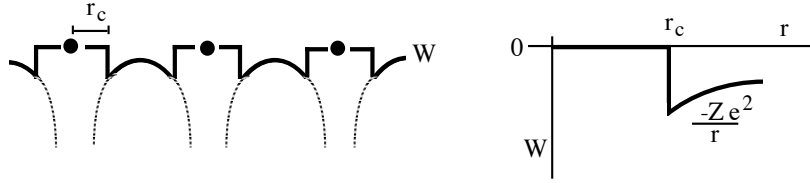


Figura 4.30: *Forma do pseudopotencial, na aproximação simples tratada no texto.*

blindagem (*screening*) relativamente ao potencial do núcleo.

De facto, o verdadeiro potencial é da forma indicada no esquema da Fig. 4.31. O pseu-

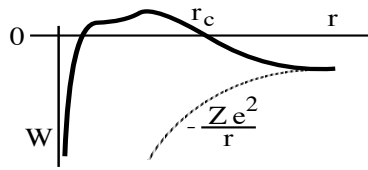


Figura 4.31: *Forma verdadeira do pseudopotencial $W(\mathbf{r})$. Na figura, está representado o parâmetro $\mathbf{r}_c$.*

dopotencial, permite-nos escrever uma equação de valores próprios

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\mathbf{k}\rangle + W |\mathbf{k}\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}^*(\mathbf{k})} |\mathbf{k}\rangle = E |\mathbf{k}\rangle \quad (4.64)$$

com

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mathbf{m}^*(\mathbf{k})}$$

O efeito do pseudopotencial introduz o conceito de massa efectiva $\mathbf{m}^*(\mathbf{k})$ que é um tensor.

Para calcular os elementos matriciais tomemos

$$W(\mathbf{r}) = \sum_i w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

em que $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ é o pseudopotencial individual centrado no ião i . Os elementos matriciais serão da forma

$$\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle = \int V^{-1/2} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} W(\mathbf{r}) V^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} W(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.65)$$

Estes elementos matriciais são as componentes de Fourier do pseudopotencial com vector de onda igual a $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

Podemos escrever (4.65) sob a forma

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{V} \sum_i \int e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d^3r = \frac{1}{V} \sum_i e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_i} \int e^{-i\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)} w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d^3r$$

ou

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{G}) w_{\mathbf{G}} \quad (4.66)$$

em que $S(\mathbf{G}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_i}$ é o *factor de estrutura geométrico* e N o número de iões.

$w_{\mathbf{G}}$ é a componente $\mathbf{G}$ (de Fourier) do *factor de forma*:

$$w_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_0} \int e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} w(\mathbf{r}') d^3r' \quad \text{com } \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$$

As componentes de Fourier do factor de forma, $w_{\mathbf{G}}$, podem ser calculadas na aproximação do modelo do pseudopotencial vazio:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}) &= 0 & \text{para } \mathbf{r} < \mathbf{r}_c \\ W(\mathbf{r}) &= -\frac{Ze^2}{r} & \text{para } \mathbf{r} > \mathbf{r}_c \end{aligned}$$

Para calcular $w_{\mathbf{G}}$ substitui-se $w(\mathbf{r}')$ por $w(\mathbf{r})e^{-\lambda r'}$ e faz-se tender λ para zero. Aliás λ pode ser considerado diferente de zero quando se introduzir uma correcção de blindagem. Utilizando coordenadas polares ($\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}' = G \cos \theta$), vem

$$w_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_0} \int_{\mathbf{r}_c}^{\infty} \int_0^{\pi} e^{-iGr' \cos \theta} \left(-\frac{Ze^2}{r} \right) e^{-\lambda r'} 2\pi \sin \theta d\theta r'^2 dr' \quad (4.67)$$

$$w_{\mathbf{G}} = -\frac{4\pi Z e^2 \cos(Gr_c)}{V_0 (G^2 + \lambda^2)}$$

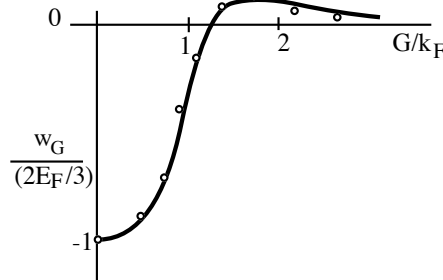


Figura 4.32: Representação gráfica de $w_{\mathbf{G}}$, em função do parâmetro adimensional G/k_F , expressão (4.67), para o Alumínio. Os pontos indicam valores calculados para o modelo do pseudopotencial de Animalu e Heine (Harrison, *Electronic Structure of Solids*, pg. 362). Notar que podemos representar $w_{\mathbf{G}} = f(\mathbf{r})$ no espaço directo, o que implicaria a conversão $\mathbf{G}\mathbf{r}$. Obter-se-ia uma forma semelhante à da Fig. 4.31.

Em conclusão, no método do pseudopotencial, o Hamiltoniano $H = T + V(\mathbf{r})$ foi substituído por um novo Hamiltoniano $H_{ps} = T + W$ que ignora as bandas de mais baixa energia (que não nos interessam) mas resulta nos mesmos valores próprios $E_n(\mathbf{k})$ de H para a região das bandas de valência e condução. As funções de onda associadas a H_{ps} são mais suaves e podem mais facilmente ser aproximadas a ondas planas, i.e., as componentes de Fourier de W são pequenas, com excepção dos primeiros vectores da rede recíproca.

O método do pseudopotencial mostra que os electrões de valência em metais e em semicondutores se comportam como se não interactuassem fortemente com os iões da rede cristalina. Esta é a razão para o sucesso empírico do modelo dos electrões quase livres. Podemos usar W s simples (pseudopotenciais fenomenológicos, por exemplo).

4.8 CONSEQUÊNCIAS DA ESTRUTURA DE BANDAS EM SEMICONDUTORES

Calor Específico Electrónico dos Semicondutores Já vimos qual era a contribuição dos electrões livres para o calor específico dos metais e veremos depois, a contribuição das vibrações da rede cristalina para o calor específico.

Vamos agora analisar a contribuição electrónica para o calor específico no caso dos semicondutores.

Tomemos um modelo de bandas simples como o representado na Fig.4.33. em que a

densidade de estados dos electrões é simétrica da densidade de estados dos *buracos*. Tomaremos como origem da escala de energias, o nível de Fermi, E_F . Nestas condições,

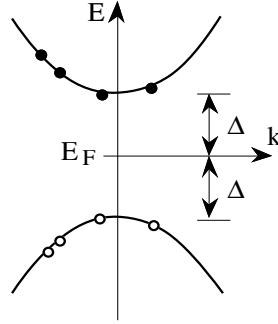


Figura 4.33: Um semicondutor com bandas simétricas. Os pontos a cheio representam electrões que foram termicamente excitados para a banda de condução. Os círculos vazios representam os buracos deixados por esses electrões. O nível de Fermi fica situado a meio do hiato, 2Δ . A situação do nível de Fermi a meio do hiato é a correspondente ao equilíbrio termodinâmico do sistema de electrões e buracos.

a banda de condução fica à energia Δ e a banda de valência, à energia $-\Delta$. Nos semicondutores, Δ é da ordem de 1 eV e portanto muito maior do que $k_B T$. Nestas condições, a função de distribuição é dada aproximadamente por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \approx e^{-E/k_B T} \quad (4.68)$$

que não é mais do que a distribuição de Boltzmann. Fisicamente, isto significa que a probabilidade de ocupação de estados é tão pequena que a probabilidade de um estado vir a ser ocupado simultaneamente por dois electrões é desprezável, sendo irrelevante considerar o princípio de exclusão de Pauli. Tomando E_F como independente da temperatura, podemos calcular a energia dos electrões excitados que por simetria será igual à energia dos "buracos". A energia total dos electrões na banda de condução será:

$$E_{el} = \sum_n E_n f(E_n) \approx \sum_n E_n e^{-E_n/k_B T} \quad (4.69)$$

Convertendo a soma num integral no espaço dos $\mathbf{k}$ e usando o conceito de massa efectiva, para descrever as energias, numa aproximação em que se toma a base da banda de condução como uma banda calculada pelo método do pseudopotencial (exp.4.64), com massa efectiva isotrópica, para simplicidade.

$$E(\mathbf{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4.70)$$

vem para a energia electrónica (por unidade de volume):

$$\begin{aligned} E_{el} &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int dk 4\pi k^2 \left(\Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) e^{-(\Delta + \hbar^2 k^2 / 2m^*) / k_B T} \\ &= \frac{\Delta}{4} \left(\frac{2m^* k_B T}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\Delta} \right) e^{-\Delta / k_B T} \end{aligned} \quad (4.71)$$

que é da ordem de Δ por electrão excitado. Podemos adicionar a esta quantidade uma contribuição igual devida aos "buracos", para obter a energia total. Para obter o calor específico bastaria achar a derivada em ordem à temperatura. Note-se que Δ será muito maior do que $k_B T$ e portanto o factor exponencial será extremamente pequeno. Vê-se assim que, de acordo com a experiência, os valores da contribuição dos electrões e buracos para o calor específico é muito pequena. Como veremos, a contribuição da rede é muito mais importante.

4.8.1 Dinâmica de Electrões e "Buracos"

A força que actua num electrão na presença de campos ($\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$) é, como já vimos (expressão 4.24), dada por

$$\mathbf{F}_{ext} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.72)$$

Por outro lado, como já vimos, a velocidade média (velocidade de grupo) de um electrão num estado com vector de onda $\mathbf{k}$ é dada por

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$$

recordando que esta expressão se pode deduzir qualitativamente se atendermos a que a velocidade média do electrão é a velocidade do grupo de ondas $\mathbf{v}_g = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}}$ e que $E = \hbar\omega$. De facto,

$$\mathbf{v}_g = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \frac{d(E/\hbar)}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}}$$

As equações do movimento do grupo de ondas, para electrões numa banda $E_n(\mathbf{k})$, são então

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{gn}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \\ \hbar \frac{d\bar{\mathbf{k}}}{dt} &= -e [\mathbf{E}(\bar{\mathbf{r}}, t) + \mathbf{v}_{gn}(\bar{\mathbf{k}}) \times \mathbf{B}(\bar{\mathbf{r}}, t)] \end{aligned} \quad (4.73)$$

A evolução de $\bar{\mathbf{r}}$ e $\bar{\mathbf{k}}$ (médios) para o electrão no grupo de ondas, com o tempo entre colisões, é determinada pelas equações acima e, portanto, pode ser estimada unicamente através do conhecimento da estrutura de bandas do sólido, $E_n(\mathbf{k})$.

Esta aproximação só é válida se o grupo de ondas for formado com estados exclusivamente duma só banda, e falha se tiver transições interbandas, nomeadamente através de efeito de túnel, transições ópticas ou magnéticas.

Em equilíbrio térmico a contribuição para a densidade electrónica dos electrões numa banda $E(\mathbf{k})$ com vector de onda no elemento de volume do espaço recíproco $d\mathbf{k}$ é dado por

$$f[E(\mathbf{k})] \frac{dN}{d\mathbf{k}} d\mathbf{k} = f[E(\mathbf{k})] \frac{2}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} = \frac{d\mathbf{k}/4\pi^3}{1 + e^{[E(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T}} \quad (4.74)$$

Só as bandas parcialmente preenchidas, a $T = 0$, precisam de ser consideradas quando se calculam as propriedades de um sólido. De facto, uma banda com uma densidade de estados no espaço recíproco constante, $1/4\pi^3$, totalmente preenchida não pode contribuir para correntes eléctricas ou térmicas. Para verificar isto, notemos que, a $T = 0$, um elemento de volume no espaço recíproco $d\mathbf{k}$ contribuirá com um número de electrões igual a $d\mathbf{k}/4\pi^3$ por unidade de volume, os quais têm velocidades $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$. Integrando na zona de Brillouin, concluímos que a contribuição total para as densidades de corrente eléctrica e térmica de uma banda totalmente preenchida é

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \\ \mathbf{j}_q &= \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} E(\mathbf{k}) \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} [E(\mathbf{k})]^2 \end{aligned} \quad (4.75)$$

Ambos estes integrais são nulos em consequência de que qualquer integral do gradiente de uma função periódica, abrangendo toda uma célula primitiva, será necessariamente nulo.

Nestas condições, só as bandas parcialmente preenchidas, a $T = 0$, têm que ser consideradas. Isto explica a razão por que falamos tanto no número de electrões de condução: a condução é devida apenas aos electrões que estão em bandas parcialmente preenchidas.

Um sólido para o qual todas as bandas estão completamente preenchidas ou vazias será um isolador eléctrico e térmico. Uma vez que o número de níveis em cada banda é igual ao número de células primitivas do cristal e que cada banda pode conter dois electrões, só nos sólidos com um número par de electrões por célula primitiva as bandas serão totalmente preenchidas ou vazias. Note-se que o inverso não é necessariamente verdade. Existem sólidos (e.g. metais divalentes) com um número par de electrões por célula primitiva que são condutores, uma vez que podem existir sobreposições de bandas que originem bandas parcialmente preenchidas, como já vimos e como se mostra na Fig.4.34.

Um dos sucessos da teoria é a explicação de fenómenos em que os transportadores de carga são positivos (efeito Hall, poder termoeléctrico, condutividade nos semicondutores, etc.).

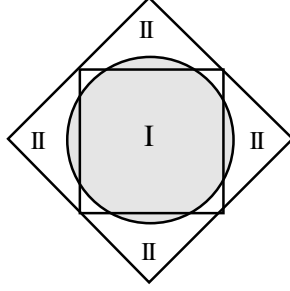


Figura 4.34: Ilustração de como um sólido bidimensional, com um número par de electrões por célula, pode ser um condutor. O círculo representa a esfera de Fermi. A sua área é igual à área da primeira zona de Brillouin (I) mas estende-se à segunda zona (II) originando assim duas bandas parcialmente preenchidas.

Há dois pontos importantes que interessa referir para compreender como é que os electrões numa banda de energia podem contribuir para correntes eléctricas atribuíveis a transportadores com carga positiva.

i) A contribuição de todos os electrões de uma banda para a densidade de corrente eléctrica será

$$\mathbf{j} = -e \int_{oc.} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (4.76)$$

em que o integral se estende a todos os estados ocupados. Explorando o facto de que uma banda completamente cheia não transporta corrente

$$0 = \int_{Z.B.} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int_{oc.} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \int_{n\tilde{a}o\ oc.} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}).$$

podemos escrever a corrente sob a forma

$$\mathbf{j} = +e \int_{n\tilde{a}o\ oc.} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

Assim, a corrente devida a estados ocupados de um dado conjunto de níveis é exactamente igual à corrente que resultaria se esses níveis estivessem vazios e todos os outros níveis da banda estivessem preenchidos por cargas positivas (+e).

Deste modo, embora as únicas cargas que existem sejam electrões, podemos quando conveniente, considerar que a corrente é transportada por cargas positivas que correspondem a estados vazios. A essas partículas fictícias chama-se *buracos*.

Quando se opta por encarar a corrente como sendo transportada por *buracos* positivos em vez de electrões negativos, os electrões devem ser encarados como ausência de *buracos*, i.

e. os níveis ocupados por electrões devem ser considerados como vazios de *buracos*. Se se desejar considerar que são os electrões que transportam corrente, então os "buracos" não contribuem. Se, pelo contrário se quiser considerar os *buracos* como transportadores de corrente, então os electrões não contribuem. Pode, no entanto, considerar-se que algumas bandas são bandas de electrões e outras são bandas de *buracos* conforme for conveniente.

Qual é o vector de onda do "buraco"? Já analisámos esse problema anteriormente, mas nunca é demais repetir!

Consideremos um estado excitado que resultou da absorção de um fóton ($\Delta \mathbf{k} \approx 0$), Fig.4.35. O estado final consiste num electrão com $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. e um electrão que falta em

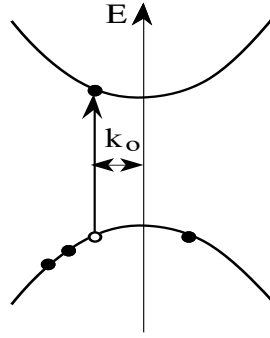


Figura 4.35: Representação esquemática da absorção de um fóton ($\Delta \mathbf{k} \approx 0$). O estado final consiste num electrão com $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ e um electrão que falta em $\mathbf{k}_0$ (ou seja, um estado não ocupado (buraco) a $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. O buraco tem $\mathbf{k} = -\mathbf{k}_0$.

$\mathbf{k}_0$ (ou seja, um estado não ocupado a $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. O buraco tem, portanto, $\mathbf{k} = -\mathbf{k}_0$.

ii) O movimento de um electrão é determinado pela equação (semiclássica)

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.77)$$

Se a órbita do electrão corresponde ao movimento de uma carga negativa ou ao movimento de uma carga positiva depende da sua aceleração, $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$, ser ou não paralela a $\frac{d\mathbf{k}}{dt}$. Se a aceleração for oposta a $\frac{d\mathbf{k}}{dt}$, o electrão responde como se fosse uma partícula de carga positiva.

Nas situações de interesse os níveis vazios estão normalmente na vizinhança do topo da banda. Se a banda $E(\mathbf{k})$ tiver o seu máximo para o valor $\mathbf{k}_0$ podemos expandir $E(\mathbf{k})$ em

série sob a forma¹⁴

$$E(\mathbf{k}) \approx E(\mathbf{k}_0) - A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \quad (4.78)$$

sendo A positivo (uma vez que E é máximo para $\mathbf{k}_0$). É conveniente definir uma quantidade positiva, m^* , com dimensões de massa, tal que

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} = A$$

Para níveis na vizinhança de $\mathbf{k}_0$,

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \approx -\frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{m^*}$$

e portanto a aceleração será

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{m^*} \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (4.79)$$

isto é, a aceleração é oposta a $\frac{d\mathbf{k}}{dt}$.

Substituindo (4.78) na equação do movimento (4.77) vemos que se os electrões estiverem confinados a níveis na vizinhança do máximo da banda, eles respondem aos campos aplicados como se tivessem uma massa negativa, $-m^*$. Trocando os sinais na equação do movimento (4.77), podemos igualmente constatar que essa equação descreve o movimento de partículas positivas com massa positiva, m^* .

Conclui-se assim que os "buracos" se comportam como partículas de carga positiva.

De um modo geral pode definir-se massa efectiva, m^* através da expressão

$$\boxed{\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2}} \quad (4.80)$$

que se pode obter fazendo $\frac{d}{dt} \mathbf{v} = \frac{\hbar}{m^*} \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ (semelhante a (4.79), mas com aceleração paralela a $\frac{d\mathbf{k}}{dt}$), multiplicando por $\frac{1}{\hbar} \frac{dt}{d\mathbf{v}}$ e recorrendo a (4.75).

Outro modo mais simples de derivar a expressão da massa efectiva, (4.80), poderia consistir em substituir a velocidade pela sua expressão, $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}$, na definição de aceleração, $\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt}$, fazer a derivada de uma função de função¹⁵

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\mathbf{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2 E}{d\mathbf{k}^2} \right) \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

¹⁴O termo de primeira ordem anula-se na vizinhança do máximo.

¹⁵ $\frac{d}{dx} f(u) = \frac{d}{du} f(u) \frac{du}{dx}$. Fazendo $u = \mathbf{k}$, $x = t$ e $f(u) = \frac{dE}{d\mathbf{k}}$, obtém-se directamente a forma desejada.

atender a que $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ e recorrer à lei de Newton, $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, e portanto $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ e finalmente identificar o inverso da massa (efectiva) com $\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{d\mathbf{k}^2} \right)$.

Vê-se assim que a massa efectiva m^* terá o sinal da segunda derivada da curva $E(\mathbf{k})$.

Note-se que o segundo membro de (4.80) é um tensor (e função de $\mathbf{k}$) pelo que se poderiam explicitar as componentes do tensor massa efectiva, $\mathbf{M}$, por

$$[\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

sendo o sinal $-$ ou $+$ consoante $E(\mathbf{k})$ tem curvatura negativa ($\mathbf{k}$ na vizinhança de um máximo da banda —"buracos") ou curvatura positiva ($\mathbf{k}$ na vizinhança de um mínimo —electrões).

Uma vez que

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{v} = \pm \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

a equação do movimento toma a forma

$$\mathbf{M}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{a} = \pm e [\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}]$$

O tensor massa efectiva tem um papel importante no estudo da dinâmica de "buracos" e de electrões especialmente em semicondutores, bem como no estudo de propriedades de transporte em presença de campos magnéticos (efeito Hall) ou gradientes de temperatura (poder termoeléctrico).

Correspondentemente, a energia de um buraco é simétrica da energia de um electrão que ocupasse o estado vazio ($E_{buraco} = -E_{electro,vazio}$).

Em geral, como o nome indica, podemos dizer que semicondutores são simultaneamente maus isoladores, e maus condutores. A estrutura de bandas dum semiconductor é caracterizada por um hiato pequeno (≤ 3 eV), de modo que é possível obter um número significativo de portadores à temperatura ambiente. Esta densidade de portadores é uma função rápida da temperatura, e, conseqüentemente, a condutividade eléctrica varia muito com a temperatura.

4.8.2 Massas Efectivas

Existem semicondutores de hiato directo (Fig. 4.36a) como, por exemplo, o GaAs para os quais o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem para o mesmo valor de $\mathbf{k}$ (em geral para $\mathbf{k} = 0$). Como consequência, fortes transições ópticas (dipolo

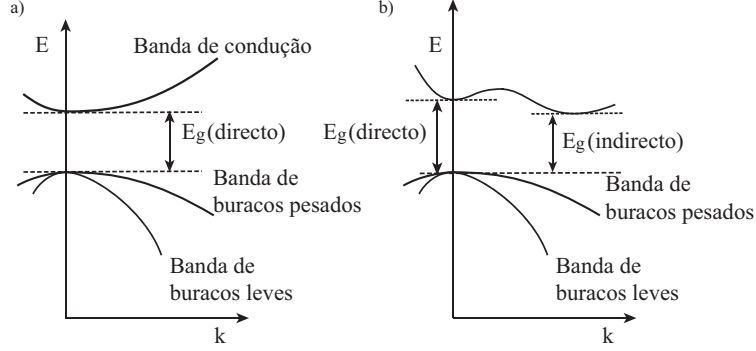


Figura 4.36: Estruturas de bandas típicas. a) Para semicondutores de hiato directo; b) para semicondutores de hiato indirecto.

permitidas, i.e., verticais ($\mathbf{k}_{fotão} \approx 0$) são observadas. Existem também semicondutores de hiato indirecto (Fig.4.36.b) como o Si e o Ge (ver Fig.4.24.b).

Frequentemente, os semicondutores de hiato directo têm bandas aproximadamente esféricas. Neste caso, temos:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} \propto \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}_i \partial \mathbf{k}_j}$$

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^*$$

Os semicondutores de hiato indirecto frequentemente têm bandas de condução elipsoidais Fig.4.37. O silício (Fig.4.37.b), tendo o mínimo da banda de condução junto do ponto $\mathbf{X}$ (a cerca de 75% da distância $\Gamma\mathbf{X}$), apresenta 6 vales ao longo das direcções equivalentes [100], enquanto o germânio (Fig.4.37.a), tendo o mínimo da banda de condução no ponto $\mathbf{L}$, apresenta 8 meios elipsóides ao longo da família de direcções equivalentes [111] (ou seja, 4 elipsóides depois de translações através do vector da rede recíproca, $\mathbf{G}$, adequado). Estes vales adicionais implicam uma densidade de estados adicional que deve ser tomada em conta. Veremos mais adiante que a massa efectiva relevante para o cálculo da densidade de estados é diferente da massa efectiva relevante para cálculos de transporte. Quando os campos aplicados são elevados, os portadores que se movem num vale de massa mais leve podem ganhar energia suficiente para saltarem, através da interacção com fónons, para vales com massa mais elevada (dispersão, ou "scattering" inter-vales). Neste capítulo, estamos a assumir sempre que os campos são suficientemente pequenos para que a redistribuição entre vales não ocorra (ou seja, é possível fazer a média sobre todos os vales e obter uma massa efectiva isotrópica).

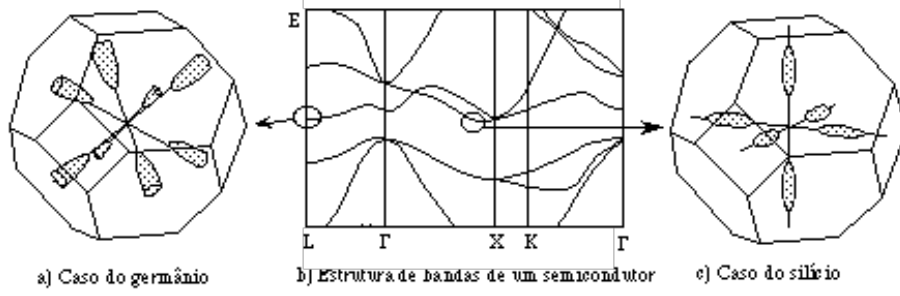


Figura 4.37: Detalhes da estrutura de bandas de semicondutores

4.8.3 Densidade de Portadores de Carga (Electrões e Buracos)

No caso de semicondutores intrínsecos puros, a condutividade seria nula para $T = 0$, uma vez que, nesse caso, a banda de valência estaria totalmente preenchida enquanto que a banda de condução estaria completamente vazia. À medida que a temperatura aumenta, alguns electrões vão passar da banda de valência para a banda de condução, deixando "buracos" na banda de valência. A uma dada temperatura, a condutividade será a soma das condutividades dos electrões e dos "buracos". Dado que o preenchimento das bandas (de electrões e de "buracos") é função da temperatura, temos, em primeiro lugar que calcular essa dependência, i.e., temos que calcular a densidade electrónica, $n_c(T)$, na banda de condução e a densidade de "buracos", $p_v(T)$, na banda de valência.

$$\begin{aligned}
 n_c(T) &= \int_{E_c}^{E_{c,topo}} dE D_c(E) \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \\
 p_v(T) &= \int_{E_{v,fundo}}^{E_v} dE D_v(E) \left[1 - \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \right] \\
 &= \int_{E_{v,fundo}}^{E_v} dE D_v(E) \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}
 \end{aligned} \tag{4.81}$$

Para semicondutores não degenerados, temos, por definição

$$\begin{aligned}
 E_c - E_F &\gg k_B T \\
 E_F - E_v &\gg k_B T
 \end{aligned}$$

e, por consequência, na banda de condução, temos

$$E > E_c : \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/k_B T}$$

enquanto que na banda de valência temos

$$E < E_v : \frac{1}{e^{(E_F - E)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E_F - E)/k_B T}$$

Esta substituição da distribuição de Fermi-Dirac pela distribuição de Boltzmann é essencialmente válida desde que o nível de Fermi esteja a uma distância do início das bandas superior a $3k_B T$. Os integrais das equações 4.81 podem então ser reescritos como:

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{E_c}^{E_{c,topo}} dE D_c(E) e^{-(E - E_F)/k_B T} \\ p_v(T) &= \int_{E_{v,fundo}}^{E_v} dE D_v(E) e^{-(E_F - E)/k_B T} \end{aligned} \quad (4.82)$$

factor $e^{-E/k_B T}$ decresce muito rapidamente acima de E_c (e, correspondentemente, o factor $e^{E/k_B T}$ decresce muito rapidamente abaixo de E_v) de modo que podemos substituir os limites de integração "topo da banda de condução" e "fundo da banda de valência" por infinito.

É usual utilizar as expressões do modelo do gás de Fermi, com a massa efectiva m^* em vez de m para $D(E)$. Note-se que nas expressões das densidades de estados nas bandas de condução, $D_c(E)$, e de valência, $D_v(E)$, se deve substituir respectivamente m^* por m_e^* e por m_p^* e em geral $m_e^* \neq m_p^*$. Vem então, para a densidade de estados,

$$\begin{aligned} D_c(E) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \\ D_v(E) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.83)$$

Nas expressões acima utilizamos a forma da densidade de estados da partícula livre com a massa efectiva em substituição da massa do electrão. m^* não é independente de E , mas os factores exponenciais vão cortar os integrais antes desta dependência causar problemas, isto é, longe do fundo das bandas. Complicações adicionais podem surgir agora se tivermos vários vales elipsoidais na banda de condução. Neste caso, teremos,

$$m_c^{*3/2} = [\#vales] \left[(m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \right]^{3/2}$$

a qual resulta, para o silício, em

$$m_c^{*3/2}(Si) = 6 (m_L^* m_T^{*2})^{1/2}$$

e, para o germânio, em

$$m_c^{*3/2}(Ge) = 4 (m_L^* m_T^{*2})^{1/2}$$

Se tivermos uma banda de valência degenerada (isto é, as bandas dos buracos pesados e leves têm a mesma energia quando $\mathbf{k} = 0$) vem, para a massa efectiva da densidade de estados,

$$m_v^{*3/2} = \left(m_{lh}^{*3/2} + m_{hh}^{*3/2} \right)$$

em que m_{lh}^* e m_{hh}^* são, respectivamente, as massas efectivas para os buracos leves e buracos pesados.

Integrando as equações [?](#), obtemos, finalmente,

$$n_c(T) = N_c(T) e^{-(E_c - E_F)/k_B T}$$

$$N_c(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$p_v(T) = N_v(T) e^{-(E_F - E_v)/k_B T}$$

$$N_v(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

em que $N_c(T)$ e $N_v(T)$ são, respectivamente, as densidades de estados efectivas da banda de condução e da banda de valência (correspondendo, respectivamente, ao número total de estados num intervalo $k_B T$ da banda de condução e da banda de valência). A Fig.4.38. ilustra as contribuições da densidade de estados e da função de Fermi para o cálculo da densidade de electrões e buracos num semiconductor intrínseco. É por vezes útil considerar

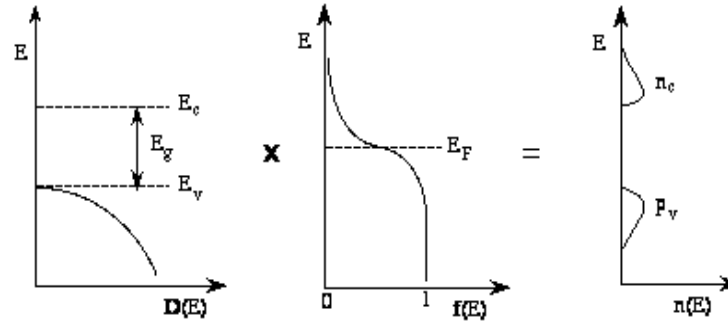


Figura 4.38: Ilustração das contribuições da densidade de estados e da função de Fermi para o cálculo da densidade de electrões e buracos num semiconductor intrínseco.

o produto np

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_c^* m_v^*)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} = N_c(T) N_v(T) e^{-(E_c - E_v)/k_B T}$$

Este produto é constante para cada temperatura e é independente da posição do nível de Fermi, desde que o semiconductor não seja degenerado. Por exemplo, no germânio a $T = 300$ K, $np = 5.7 \times 10^{38} \text{m}^{-6}$ e no silício a $T = 300$ K, $np = 2.2 \times 10^{32} \text{m}^{-6}$.

Conhecidas as densidades de transportadores de carga, podemos calcular as condutividades, se conhecermos as mobilidades, definidas como $\mu_e = \frac{e \tau_e}{m_e^*}$ e $\mu_p = \frac{e \tau_p}{m_p^*}$.

Para calcular a condutividade temos que somar as contribuições dos electrões e dos "buracos"

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_p$$

A condutividade será portanto proporcional a $e^{-E_g/2k_B T}$. Uma vez que a mobilidade é, em geral, uma função da temperatura da forma $\mu \propto T^x$, o factor exponencial é dominante, pelo que podemos em geral escrever:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2k_B T}$$

Isto é, contrariamente ao que se passa nos metais, a condutividade dos semicondutores intrínsecos diminui quando se baixa a temperatura. Fazendo um gráfico do logaritmo da condutividade em função de $1/T$, podemos obter os valores de σ_0 e do hiato. Mais tarde, introduziremos a dependência de m com a temperatura de modo mais quantitativo.

Para semicondutores intrínsecos (isto é, sem impurezas electricamente activas)

$$n = p = n_i$$

em que n_i é a concentração dos portadores intrínsecos,

$$n_i = \sqrt{N_c(T) N_v(T)} e^{-E_g/2k_B T}$$

O nível de Fermi para um semiconductor intrínseco pode também ser facilmente calculado:

$$E_F = E_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_v}{N_c}$$

4A ESTRUTURA DE BANDAS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

4A.1 INTRODUÇÃO

Embora haja alguma controvérsia sobre a aplicabilidade do modelo de bandas de energia aos polímeros conjugados, ele é de grande utilidade para a compreensão das propriedades desses materiais. O argumento advém do facto de que os polímeros conjugados são, em geral, não perfeitamente cristalinos, e *soft*, pelo que é preferível falar apenas de densidade de estados. No entanto, é possível calcular bandas de energia, para materiais amorfos. De facto, a densidade de estados de um material é uma observável, em geral, mais acessível do que as bandas de energia, e para sólidos não cristalinos, mais segura, quando se pode medir. De qualquer modo, o conceito generalizado de banda de energia, como um conjunto de um grande número de níveis de energia muito próximos (um quase contínuo), é de grande utilidade e de utilização comum, sobretudo entre os físicos. Os químicos e especialmente os espectroscopistas preferem, em geral, falar de níveis de energia, sobretudo dos níveis fronteira HOMO e LUMO. Num sólido, há sempre bandas, mais ou menos estreitas, consoante os electrões sejam mais ou menos localizados. No fundo, é tudo uma questão de linguagem, e usaremos uma linguagem ou outra consoante seja mais conveniente.

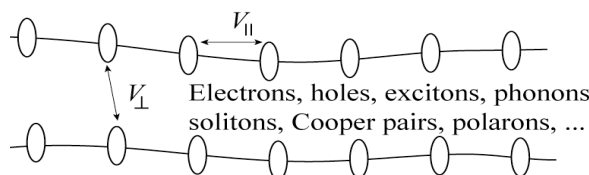


Figura 4A.1: *Representação das interações em sólidos unidimensionais.*

Os polímeros conjugados são cadeias lineares em que predominam as interações ao longo das cadeias, designadas na figura 4A.1 por $V_{||}$, sendo as interações entre cadeias de menor importância, desprezáveis em muitos casos, e, para efeitos de cálculo, consideradas como perturbações. São designadas na figura por $V_{\perp}$. Deste modo, é usual considerar um polímero conjugado como um sólido unidimensional. No final dos anos de 1960 e durante os anos de 1970, surgiu todo um conjunto de materiais unidimensionais quer do tipo cristais moleculares (ou de transferência de carga) quer polímeros. Num sólido

estritamente unidimensional as flutuações da rede destroem a ordem a longo alcance, e a única maneira, pela qual um extremo de um cristal unidimensional sabe o que se passa no outro extremo, é pela informação transmitida directamente ao longo da cadeia. A uma dimensão (1D), qualquer flutuação corta o fluxo de informação e consequentemente a ordem. Uma vez que, para $T > 0$, há sempre flutuações, um sistema 1D não pode ser ordenado, a não ser a $T = 0$. Este facto torna os sistemas 1D reais interessantes — nunca são estritamente 1D e apresentam muitos tipos de flutuações, instabilidades e transições de fase.

Antes de descrevermos algumas dessas propriedades para os polímeros conjugados, faremos uma breve introdução ao modelo de bandas aplicado a polímeros conjugados.

4A BANDAS DE ENERGIA EM POLÍMEROS CONJUGADOS

Vamos aqui aplicar os conceitos desenvolvidos no capítulo 4, secção 4.5, sobre o método das combinações lineares, CL, e em particular em 4.5.1 para sólidos 1D (equações 4.49 e 4.50).

Recorda-se que todos os modelos de cálculo de orbitais em moléculas ou bandas de energia em sólidos se baseiam na aproximação do campo médio, os cálculos recorrem a métodos iterativos e feitos para um electrão (modelos monoeléctronicos).

O problema do cálculo de bandas num sólido com vários átomos por célula reduz-se sempre à diagonalização da matriz $\mathbf{H}$ de dimensão $sN \times sN$ em que s é o número de orbitais que se considerem por célula e N é o número de células no cristal. A matriz $\mathbf{H}$ é, como vimos, redutível a $s \times s$ blocos de sub-matrizes $N \times N$, e atendendo a que $H_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{ij} = 0$ para $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$, podemos escrever:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H(\mathbf{k})^{11} & H(\mathbf{k})^{12} & \dots & H(\mathbf{k})^{1s} \\ H(\mathbf{k})^{21} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H(\mathbf{k})^{s1} & \dots & \dots & H(\mathbf{k})^{ss} \end{pmatrix} \quad (4A.1)$$

em que $\mathbf{k}$ funciona como um parâmetro e cada bloco se reduz a uma função contínua da forma $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$:

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij} \quad (4A.2)$$

Os índices α e β referem-se às várias orbitais na célula ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, s$), $\mathbf{R}_i$ e $\mathbf{R}_j$ referem-se às posições dos átomos a que estão associadas as orbitais α e β . Notar que $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$

depende apenas das distâncias ($\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$) e da natureza das orbitais. O número de orbitais a considerar depende da aproximação que se fizer.

Para determinar as bandas de energia, $E(\mathbf{k})$, basta diagonalizar a matriz $s \times s$ de elementos $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$. Obteremos s bandas de energia da forma $E_n(\mathbf{k})$ sendo $n = 1, 2, \dots, s$. Veremos adiante algumas aplicações deste método a polímeros conjugados.

4A.1 Bandas de Energia do Poliacetileno

Em primeiro lugar interessa escolher a base das combinações lineares. Como sabemos, os átomos de carbono estão ligados entre si por uma ligação σ , envolvendo as orbitais híbridas sp^2 e uma ligação π envolvendo a orbital p_z que fica com um electrão. Numa



Figura 4A.2: À esquerda: estrutura do poliacetileno com ligações simples e duplas de comprimentos ligeiramente diferentes. À direita: orbitais híbridas sp^2 e orbitais p_z , que constituem a base das combinações lineares para a formação das bandas de energia.

visão ingénua do problema poderíamos ser levados a considerar o poliacetileno, $(\text{CH})_x$ com uma unidade CH por célula unitária. Num cálculo de bandas de energia pelo método das combinações lineares de orbitais atómicas (CLOA) as orbitais σ dariam origem a uma banda σ preenchida e as orbitais p_z dariam origem a uma banda π semi-preenchida, visto que só há um electrão numa orbital p_z por célula. Nestas circunstâncias, se a largura de banda fosse suficientemente grande, como seria de esperar, dada a proximidade dos átomos de carbono vizinhos, o poliacetileno seria um metal, o que não é verdade, como sabemos, embora possa ter condutividades muito elevadas quando dopado¹.

No trans-poliacetileno, os comprimentos das ligações C—C não são exactamente iguais, pelo que, mesmo ignorando os outros detalhes da estrutura cristalina, podemos considerar que há duas unidades CH por célula. A Fig. 4A.3 mostra esquemas das bandas de

¹De facto, durante muito tempo pensou-se que o poliacetileno deveria ser um metal, mas quanto mais se purificava mais isolador ficava. Num feliz acaso de serenedipidade, um estudante do grupo do Professor Hideki Shirakawa polimerizou o acetileno com mil vezes mais catalizador do que o normalmente usado, tendo obtido um filme de poliacetileno prateado e condutor. Mais tarde Shirakawa colaborou com Alan J. Heeger e Alan MacDiarmid e descobriram, em 1976, que a oxidação do poliacetileno com iodo resultava num aumento da condutividade de 10^8 . Pela descoberta receberam os três professores, o prémio Nobel da Química no ano 2000. O aluno que fez a descoberta continua um ilustre desconhecido.

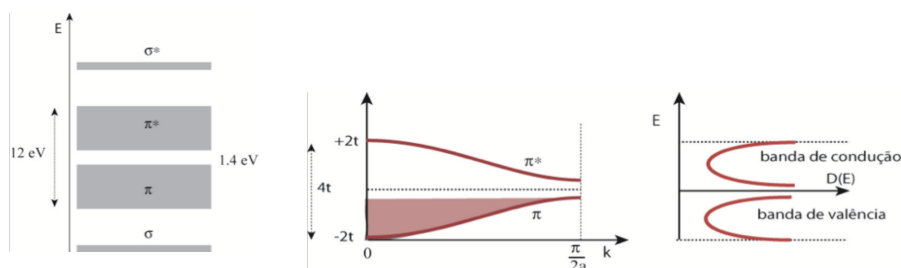


Figura 4A.3: *Esquerda: Estrutura de bandas do poliacetileno, mostrando as bandas σ e σ^* resultantes da combinação das híbridas sp^2 e as bandas π e π^* resultantes da combinação das orbitais atômicas p_z de cada átomo de carbono. Centro: Bandas π e π^* em função de $\mathbf{k}$. Direita: Densidade de estados relativos às bandas π e π^* .*

energia e da densidade de estados do poliacetileno. Podem ser calculadas pelo método das combinações lineares de orbitais atômicas, dando bandas do tipo

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos ka$$

Uma vez que há um electrão por unidade CH e portanto dois electrões por célula, a banda π , ou banda de valência está cheia e a banda π^* (banda de condução) vazia.

4A.2 Bandas de Energia do PPV

A estrutura de bandas do PPV (poli(p-fenileno vinileno)), pode ser vista como a sobreposição das estruturas de bandas do benzeno e do etileno (este com bandas localizadas) — Fig. 4A.4. Atendendo a que há 8 electrões π por célula, as quatro primeiras bandas (a última das quais é a banda de valência) estão preenchidas. O espectro electrónico do PPV (Fig. 4A.4) pode ser compreendido com a ajuda da estrutura de bandas. Tal como numa molécula, o espectro electrónico é devido a transições entre o estado fundamental (nível de energia HOMO ou banda de valência) e o primeiro estado excitado (nível de energia LUMO ou banda de condução). No esquema c) da Fig. 4A.4, essas transições são verticais, começando para o valor de energia mais baixa que corresponde a $\mathbf{k} = 0$, — a distância na escala de energias entre a banda de valência e a banda de condução para $\mathbf{k} = 0$ chama-se hiato óptico — e estendendo-se, num contínuo, até aos valores mais elevados da separação entre as duas bandas, que no esquema sucede no extremo da zona de Brillouin.

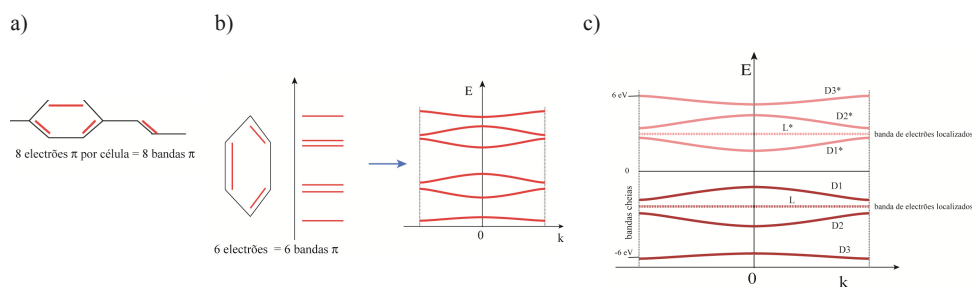


Figura 4A.4: A estrutura de bandas do PPV pode ser vista como devida às estruturas do benzeno e do etileno sobrepostas. Em a) mostra-se o mero do PPV; em b) o benzeno com os seus níveis de energia e a respectiva estrutura de bandas; em c) a estrutura de bandas do PPV como sobreposição das estruturas de bandas do benzeno e do etileno.

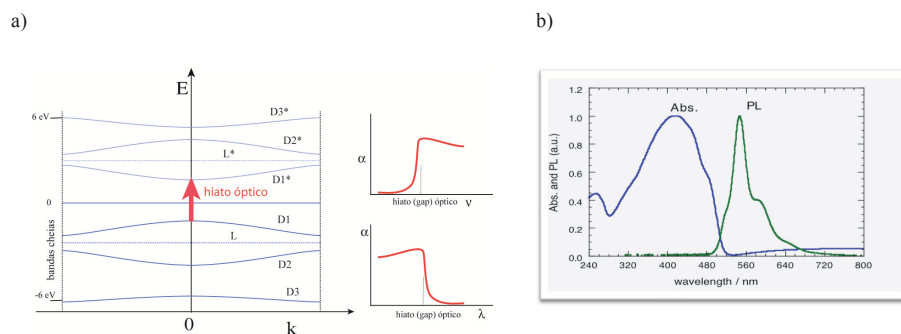


Figura 4A.5: a) Estrutura de bandas do PPV e esquema mostrando o aspecto geral da transição em termos de frequência (energia) e de comprimento de onda. b) Espectros experimentais de absorção e de fotoluminescência do PPV. Notar que a fotoluminescência ocorre sempre para valores maiores do comprimento de onda (menores energias).

4A Breve Nota Sobre a Teoria do Funcional da Densidade

Um dos métodos de cálculo da estrutura electrónica de átomos, moléculas e sólidos, com maior sucesso actualmente, é o do *funcional da densidade*.

A teoria é baseada na noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interacções (permuta e correlação), é um funcional único da *densidade electrónica*, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental². O interesse deste método reside no facto de que, em princípio, a função de onda para um sistema com N electrões, que é uma função de $4N$ coordenadas ($3N$ de espaço e N de *spin*) pode ser substituída pela densidade electrónica, que é apenas função das três coordenadas de espaço.

O problema de N electrões resolve-se, então, recorrendo a um sistema de equações monoelectrónicas autocoerentes — as equações de Kohn-Sham³. Estas equações, idênticas às equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas por métodos iterativos semelhantes.

As equações de Kohn-Sham são da forma

$$f^{KS} \chi_a = \varepsilon_a \chi_a \quad (4A.3)$$

em que o operador de Kohn-Sham f^{KS} desempenha um papel idêntico ao do operador de Fock, que é o hamiltoniano da teoria de Hartree-Fock. Por analogia, definem-se as orbitais-spin de Kohn-Sham (ou simplesmente orbitais-spin KS), χ_a , e as respectivas energias monoelectrónicas, ε_a . O operador de Kohn-Sham tem a forma

$$f^{KS} = T + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (4A.4)$$

e é a soma da energia cinética⁴ $T = -\frac{1}{2}\nabla^2$ e de um potencial efectivo, designado por potencial de Kohn-Sham, V_{KS} , que é um funcional da densidade electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, e assume a forma

$$V_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4A.5)$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ é um potencial externo, normalmente, o potencial atractivo entre os electrões e os núcleos, V_{ne} .

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{ne}(\mathbf{r}) = -\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (4A.6)$$

V_{Hartree} é o termo relativo à aproximação de Hartree, ou seja, o campo médio sentido pelo electrão, devido à interacção de Coulomb com todos os outros,

$$V_{\text{Hartree}} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4A.7)$$

²P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B* 76, 6062 (1964).

³W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).

⁴No cálculo computacional usam-se unidades atómicas, que são as usadas nesta secção—ver apêndice respectivo.

É idêntico ao operador J da teoria de Hartree-Fock, mas agora funcional de ρ , ou seja, $V_{\text{Hartree}} = J[\rho]$. Finalmente, V_{XC} é o termo de *permuta-correlação* (*exchange-correlation*, ou *XC*) e contém as contribuições de *permuta*, V_X , e *as correlações* V_C ; ($V_{XC} = V_X + V_C$).

É formalmente definido como

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (4A.8)$$

e é, naturalmente, o termo mais problemático, havendo (na literatura) mais de uma centena de funcionais aproximados, por onde escolher. O mais simples é o da densidade local (local density approximation, LDA), para o qual a energia de permuta-correlação E_{XC} , é a energia por unidade de volume do gás de electrões, homogêneo, de densidade constante ρ , havendo tabelas de valores calculados pelo método de Monte Carlo. Não faremos aqui uma análise mais pormenorizada dos vários potenciais V_{XC} por sair do âmbito do presente texto.

A *densidade electrónica* é definida em termos das orbitais-*spin* de Kohn-Sham:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_a^{\text{osoc}} |\chi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (4A.9)$$

(recorda-se que o somatório se estende a todas as orbitais-*spin* ocupadas, daí o termo *osoc*).

As equações 4A.3 constituem um sistema de equações não lineares acopladas que dependem da *densidade electrónica*, a qual surge, assim, como uma *variável fundamental*. Para efeitos de cálculo computacional, podemos usar um procedimento, que se inicia por uma *densidade* $\rho_0(\mathbf{r})$ criteriosamente escolhida e com a qual se calcula um primeiro V_{KS} . Esse potencial é introduzido nas equações de Kohn-Sham, que, resolvidas, dão as orbitais e as energias. Com as orbitais calcula-se nova densidade $\rho(\mathbf{r})$, com a qual se calcula novo V_{KS} , e assim por diante, até se obter convergência. O ciclo autocoerente é dado por terminado quando é alcançado o critério de convergência preestabelecido. Os dois critérios mais comuns baseiam-se nas diferenças das energias totais ou das densidades para duas iterações sucessivas. Por outras palavras, quando $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \delta_E$ ou $\int |\rho^{(i)} - \rho^{(i-1)}| d\tau < \delta_\rho$ em que $E^{(i)}$ e $\rho^{(i)}$ são os valores da energia total ou da densidade para a iteração i , e δ_E e δ_ρ são as tolerâncias definidas pelo utilizador.

Quando se usa uma base para as *orbitais de Kohn Sham* (que podem ser funções do tipo Gauss ou Slater, torna-se necessário diagonalizar a matriz $\mathbf{F}^{KS}$ (tal como no método de Hartree-Fock-Rootham é preciso diagonalizar a matriz $\mathbf{F}$). Nota-se que a minimização da energia é feita pelo método dos multiplicadores de Lagrange, em que a condição restritiva, equivalente à condição de normalização, é na teoria DFT, $\int \rho(\mathbf{r}) d\tau = N$.

No final, podemos calcular várias observáveis, a mais importante das quais é a energia total. A partir da energia total, podem obter-se configurações de equilíbrio (minimizando $E(\mathbf{R})$), energias de ionização, etc.

Na teoria de Kohn-Sham, a energia total é dada por expressões idênticas às da teoria de Hartree-Fock, mas tendo em conta o operador de Kohn-Sham e o facto de que a variável fundamental é a *densidade electrónica*.

Qual o significado das orbitais-*spin* de Kohn-Sham? Em princípio, não têm significado físico. São usadas apenas como uma ferramenta, para o cálculo da densidade electrónica que é a variável fundamental da teoria. A sua única ligação à realidade é que a soma dos seus quadrados é igual à densidade electrónica real. Note-se que as orbitais da teoria de Hartree-Fock ainda são piores — não têm em conta os efeitos de correlação, nem dão a densidade real.

Também não devemos confundir determinantes de Slater, construídos com orbitais-*spin* de KS, com a função de onda verdadeira do sistema de N electrões. Na teoria do funcional da densidade (DFT), não existe uma função de onda "exacta" do sistema. Também as energias ε_a não têm significado, pois não existe nada equivalente ao teorema de Koopmans, que relacione as energias das orbitais com os potenciais de ionização, à excepção de que $\varepsilon_{\max}$ (a energia da HOMO-KS) é igual ao simétrico do primeiro potencial de ionização:

$$\varepsilon_{\text{HOMO-KS}} = -IP \quad (4A.10)$$

4A.1 Bandas de Energia calculadas pela teoria do funcional da densidade (DFT)

Na figura 4A.6 estão representados, respectivamente, os níveis de energia e densidades de estados, calculados por DFT, para um a seis meros e para uma cadeia infinita de politiofeno, e na figura 4A.7 estão representadas as bandas de energia⁵. Os valores calculados e experimentais para o parâmetro de rede a e valor do hiato (*gap*) são respectivamente $a = 7.71 \text{ \AA}$ (exper.: $a = 7.75 \text{ \AA}$); $E_g = 1.10 \text{ eV}$ (exp: $E_g = 1.83 \text{ eV}$, filme: $E_g = 2.0 \text{ eV}$).

4A DEFEITOS TOPOLÓGICOS —SOLITÕES E POLARÕES

No poliacetileno há defeitos, chamados *solitões*, que correspondem a orbitais $2p_z$ não ligantes, ocupados com um único electrão. Estes *solitões* neutros separam dois segmentos de poliacetileno com a mesma energia (degenerados) e movem-se ao longo da cadeia

⁵G. R. Hutchison, Yu-Jun Zhao, B. Delley, A. J. Freeman, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Electronic structure of conducting polymers: Limitations of oligomer extrapolation approximations and effects of heteroatoms", PHYSICAL REVIEW B 68, 035204 (2003)

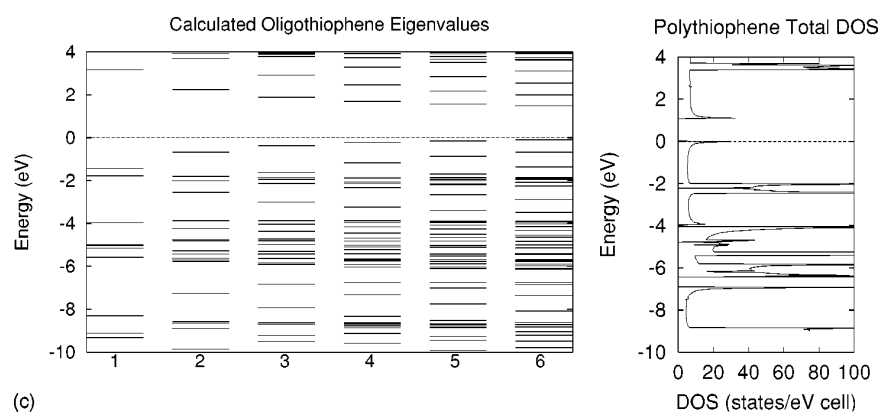


Figura 4A.6: Níveis de energia calculados por DFT para sistemas de um a seis meros e densidade de estados para uma cadeia infinita de polititofeno.

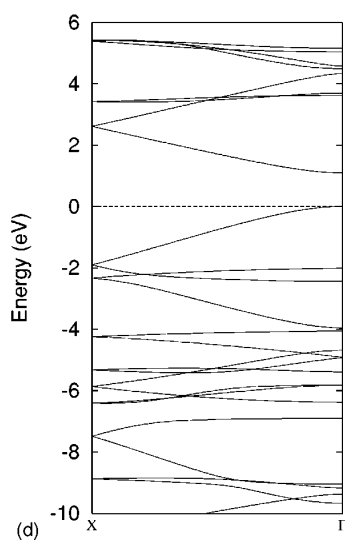


Figura 4A.7: Bandas de energia do politiofeno calculadas por DFT. Neste cálculo o zero foi tomado como o máximo da banda de valência.

(Fig.4A.8), sendo responsáveis pelo transporte de carga (condutividade). O *solitão* cor-

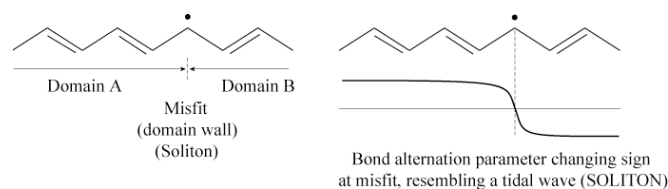


Figura 4A.8: *Solitão neutro, separando dois segmentos com direcções opostas da ligação dupla alternada.*

responde a níveis não ligantes no meio do hiato que separa as bandas π e π^* . Por *dopagem* é possível criar solitões com carga positiva e negativa, e spin zero, bem como solitões neutros com spin $1/2$ e até com cargas fraccionárias, como se mostra na figura 4A.9. Além

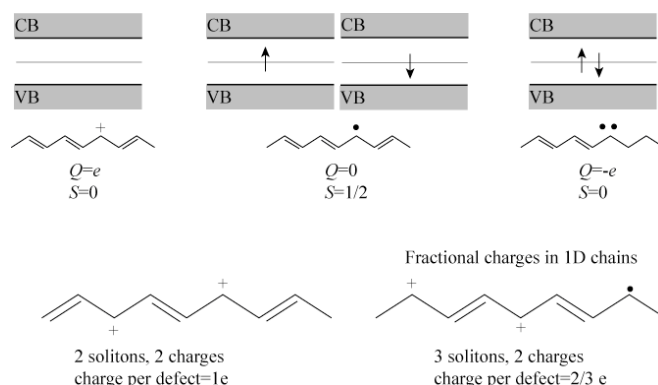


Figura 4A.9: *Representação esquemática da criação de um solitão dando várias combinações de carga e spin.*

do poliacetileno, também uma das formas de polianilina tem um estado fundamental degenerado. Os outros polímeros conjugados (incluindo outras formas de poliacetileno) têm estados fundamentais não degenerados—não há equivalência entre duas cadeias com duplas ligações conjugadas, deslocadas de uma posição (de $-C_{n-1} = C_n -$ a $-C_n = C_{n+1} -$). A diferenciação entre as duas direcções de ligações alternadas é exemplificada no esquema da figura 4A.10 para o poli(p-fenileno vinileno), (PPV). A criação de solitões, polarões e bipolarões pode ser seguida de absorpção óptica.

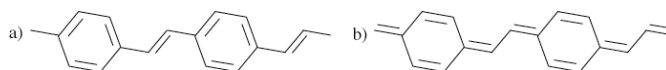


Figura 4A.10: Conformações benzoide (a) e quinoide (b) para um segmento de poli(*p*-fenileno vinileno), (PPV). A energia da conformação quinoide é maior e portanto menos estável. Nos polímeros não degenerados, a adição ou remoção de um electrão dá origem a um estado ligante e um estado anti-ligante com deformação da cadeia, criando polarões ou bipolarões.

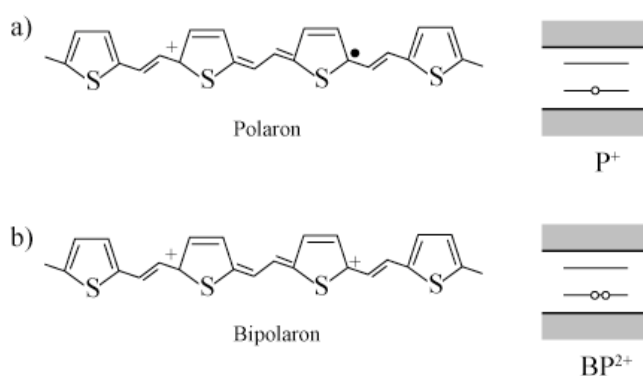


Figura 4A.11: a) Criação de um polarão P^+ num segmento de poli(tienilenevinileno) (PTV), por remoção de um electrão, deixando uma carga positiva e um electrão desemparelhado, que se irão separar por relaxação da cadeia. b) Criação de um bipolarão BP^{2+} por remoção de um segundo electrão, deixando duas cargas positivas. O esquema mostra também as bandas de energia. Uma vez que o nível ligante no hiato está preenchido no estado normal (sem defeitos topológicos), só se mostram os buracos.

4A Propriedades de transporte

No estado puro, os polímeros conjugados são semicondutores, (ou isoladores) em consequência do hiato entre as bandas de energia π e π^* . A dopagem induz a criação de solitões ou polarões/bipolarões. Quando as concentrações de dopantes são elevadas formam-se bandas de solitões, como no caso do poliacetileno, e bandas de polarões/bipolarões, nos polímeros conjugados não degenrados, podendo surgir condutividades elevadas, como no caso do PEDOT/PSS (Poli(3,4-etilenedioxitiofeno) poli(stirenosulfonato)). O estado metálico, propriamente dito, só foi ainda observado na polianilina com valores de condutividade que atingem os 1300 S cm^{-1} com uma derivada da resistividade em função da temperatura positiva ($d\rho/dT > 0$) até temperaturas da ordem dos 5 K.

Os polímeros conjugados com condutividades elevadas têm sido descritos como metais desordenados na proximidade da transição metal-isolador. Têm uma densidade de estados finita junto do nível de Fermi, como se pode concluir da observação de susceptibilidade magnética do tipo Pauli, característica dos metais, bem como uma componente linear na dependência com a temperatura do poder termoelétrico e do calor específico. No entanto, a condutividade d.c. (corrente directa) é termicamente activada (assistida por fonões), que decresce à medida que se baixa a temperatura, ou, na melhor das hipóteses, com um mínimo abaixo da temperatura ambiente.

4A Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos polímeros conjugados, como a electroluminescência e propriedades ópticas não-lineares são de grande interesse para muitas aplicações. A luminescência—decaimento radiativo de um estado excitado—pode ser induzido por foto-excitação (fotoluminescência), ou por excitação eléctrica (electroluminescência) como se mostra na figura 4A.12. O paradigma dos polímeros electroluminescentes é o poli(p-fenileno vinileno), PPV, o primeiro polímero conjugado em que foi observada electroluminescência no início da década de 1990. A semelhança do espectro de emissão obtido por fotoexcitação e por excitação eléctrica têm sido usadas como prova de que o estado excitado criado criado pelos dois processos é o mesmo. Nem todos os polímeros conjugados são luminescentes. Isso depende da relação de simetria entre o estado fundamental e o estado excitado—a transição pode ser proibida. O poliacetileno e o poli(tienileno vinileno), (PTV), são exemplos de polímeros conjugados não luminescentes. A investigação em curso pelos físicos e químicos visa o desenvolvimento de polímeros que emitam eficientemente não apenas no espectro visível mas também no ultravioleta e no infravermelho, o que é possível mediante engenharia do hiato entre a HOMO e da LUMO. Um caso típico é o poli(p-fenileno vinileno), PPV. Na forma conjugada, este polímero é insolúvel e não

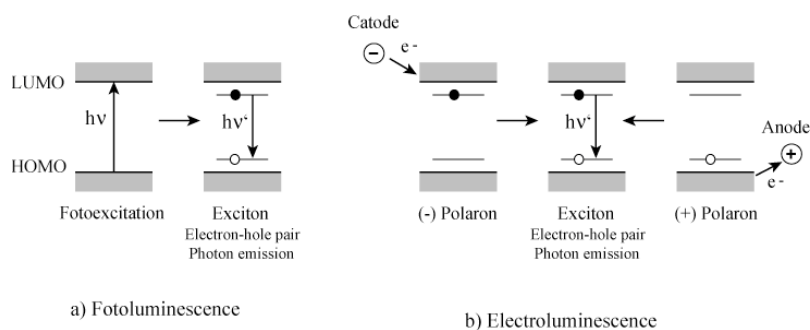


Figura 4A.12: Ilustração dos processos da fotoluminescência (PL) e da electroluminescência (EL). a) Na fotoluminescência, um electrão, inicialmente na HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) é excitado até à LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) com absorpção de um fotão $h\nu$ e cria um par electrão-buraco também chamado excitão que devido a um processo de relaxação da cadeia se desloca para o interior do hiato onde o electrão e o buraco se re-combinam emitindo um novo fotão $h\nu'$. b) Na electroluminescência, o excitão é criado pela combinação de um electrão (polarão negativo) com um buraco (polarão positivo), que são injectados no polímero a partir dos eléctrodos .

funde, o que é bom para a estabilidade, mas mau para o processamento. Ambos estes problemas podem ser ultrapassados por modificações químicas. Também já foi observada acção laser em polímeros conjugados por excitação fotónica no PPV e noutros polímeros luminescentes, havendo um grande esforço para obter acção laser por excitação eléctrica.

4A Aplicações

Apesar do grande entusiasmo no início dos anos de 1970, relativamente às potencialidades tecnológicas dos polímeros conjugados, só passados cerca de vinte anos, na década de 1990, algumas dessas potencialidades começaram a concretizar-se. A combinação das propriedades electrónicas e/ou ópticas com as possibilidades de processamento em solução é um dos aspectos dominantes do esforço de I&D.

Há presentemente três tipos de aplicações: dispositivos emissores de luz (OLED) para *displays* e iluminação, transistores de efeito de campo de filme fino (OTFT) para circuitos integrados e células solares fotovoltaicas (OPV). Há também aplicações em sensores e actuadores de vários tipos.

Uma das aplicações que se afigura de grande impacto, particularmente na Ásia é em

displays para telemóveis, televisão e computadores portáteis. É interessante notar que a investigação básica mais relevante tem sido feita na Europa e nos Estados Unidos da América do Norte, mas é na Ásia que começam a aparecer produtos comerciais.

A baixa mobilidade é um dos parâmetros que mais limitam a gama de aplicações. De facto, os polímeros conjugados têm mobilidades da ordem de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. As moléculas conjugadas pequenas, como o pentaceno, que é usado em transistores de efeito de campo, tem mobilidades na gama de 10^{-5} to $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. É claro que esta mobilidade é muito mais baixa do que a do silício cristalino ($10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), mas as mobilidades em semicondutores orgânicos, tanto em moléculas, como em polímeros, são comparáveis às do silício amorfo. Se considerarmos o desempenho e a mobilidade *versus* custo, podemos pôr o silício cristalino no topo, mas uma fábrica de semicondutores (fab) representa um investimento da ordem de mil e quinhentos milhões de euros, para produzir circuitos integrados de alto desempenho, como processadores para computadores, a cerca de 2 euros por centímetro quadrado. Uma fábrica para produzir circuitos à base de semicondutores orgânicos é um investimento da ordem de vinte e três milhões de euros, para *chips* de plástico na gama de dois cêntimos por centímetro quadrado, que é uma ordem de grandeza mais baixa do que a baseada em transistores de silício amorfo ($0.2 \text{ euro}/\text{cm}^2$).

A primeira geração de electrónica orgânica está (em 2009) a caminhar para a industrialização e comercialização, e uma segunda geração está no processo de concepção e desenvolvimento. Estão identificadas as seguintes gamas de aplicações: etiquetas de radiofrequência para identificação (RFID) ou código de barras electrónico, matrizes activas de transistores de filme fino para *displays*, indicadores, cartões inteligentes, sensores, actuadores e fontes de alimentação como baterias e células fotovoltaicas de plástico.

As principais tecnologias de processamento incluem a evaporação térmica, processamento em solução, impressão por jacto de tinta, estampagem, e impressão em rotativas. Embora muitas das tecnologias sejam dirigidas à produção de electrónica de grande área, e detalhe à escala do micron, é possível produzir padrões à escala nanométrica.

5.1 INTRODUÇÃO

Um dos conceitos que mais se tem afirmado como unificador de uma teoria do estado sólido é o conceito de *excitações elementares*. Vejamos em que consistem.

Como já deve ser claro do estudo que fizemos dos electrões, quando estudamos um sólido, ele está num estado excitado. A energia de excitação pode ser térmica, pode ser imposta do exterior, ou pode resultar de perturbações na estrutura da rede cristalina. Essa energia pode ser absorvida pelos electrões de valência ou pela rede. Pode aparecer como energia cinética dos átomos, ou pode surgir de interacções magnéticas.

Se pensarmos na rede cristalina, podemos tomar como estado fundamental o cristal com os átomos nas suas posições de equilíbrio. A excitação térmica provoca movimentos vibracionais dos átomos em torno das posições de equilíbrio, que podem, em primeira aproximação ser descritos como osciladores harmónicos. Um sólido com N iões (ou átomos) tem $3N - 6$ graus de liberdade vibracionais que em coordenadas normais constituem os modos normais de vibração. Numa descrição quântica, a energia vibracional do sólido é descrita em termos de quanta vibracionais a que chamamos *fonões*. Os fonões são um exemplo de excitações elementares. São equivalentes aos *fótons*, que são osciladores quantizados da radiação ou excitações elementares do campo electromagnético.

Os fonões são excitações colectivas, na medida em que todos os átomos estão, em princípio, envolvidos colectivamente nesses movimentos vibracionais.

As interacções colectivas num sistema de muitas partículas pode ser bastante simplificado do ponto de vista formal. Por exemplo, uma partícula carregada que se mova no seio de um gás de partículas semelhantes, vai desviar as outras partículas da sua trajectória. Esta situação pode ser formalmente descrita por um modelo em que não existem interacções. Basta que consideremos que a partícula é acompanhada de uma nuvem de cargas de sinal oposto. A interacção, ou, por outras palavras, o efeito das outras partículas é substituído pela inércia do conjunto partícula-nuvem que a partícula transporta consigo. Substitui-se, assim, um sistema de partículas em interacção por um sistema equivalente de partículas sem interacções. A dinâmica das partículas originais é substituída pela dinâmica, diferente e mais simples, destas novas quase-partículas. As quase-partículas são outro exemplo de excitações elementares. Podemos, por exemplo, como veremos, descrever excitações colectivas do gás de electrões em interacção, como *plasmões* (excitações do plasma), ou excitações de um sistema de spins como *magnões*.

O próprio conceito de massa efectiva (dos electrões), que já abordámos, corresponde à substituição de electrões de massa m , por *quase-electrões* de massa m^* . Este conceito permite-nos conceber entidades como electrões de Bloch (num potencial periódico), que

INTRODUÇÃO

discutimos anteriormente, ou electrões de Hartree-Fock que são electrões cujo comportamento é descrito na aproximação de Hartree-Fock.

Neste capítulo vamos estudar algumas das excitações elementares mais comuns nos sólidos, e começaremos pelos fonões, que resultam das interacções átomo-átomo.

5.2 INTERACÇÕES ÁTOMO-ÁTOMO: FONÕES

O movimento oscilatório dos átomos da rede cristalina é determinante de muitas das propriedades dos sólidos, nomeadamente, do calor específico, da velocidade do som, da elasticidade e da compressibilidade. As forças a que os átomos da rede estão sujeitos dependem do tipo de ligação química. Numa primeira aproximação vamos admitir que as forças de ligação são forças de restituição, como as que encontramos no oscilador harmónico.

Começaremos por escrever as equações clássicas do movimento dos átomos do sólido. Num sólido com N células primitivas, tendo cada uma r átomos, haverá $3rN - 6$ graus de liberdade vibracionais. Uma vez que N é grande, podemos admitir que são $3rN$. Teremos então que resolver um sistema com esse número de equações. Numa primeira fase, podemos usar coordenadas normais, para as quais se podem definir os modos normais de vibração, diagonalizando a matriz das constantes de força. Para uma visualização das coordenadas normais, veja-se a figura 5.1 que representa os modos normais de vibração para um sistema de 3 massas não colineares. A simetria translacional da rede permite-

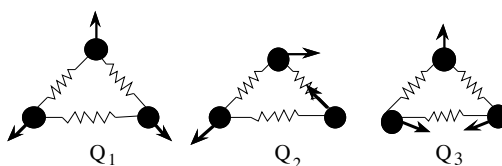


Figura 5.1: *Modos normais de vibração para um sistema de 3 massas não colineares. As setas indicam as direcções dos movimentos de cada massa. Os Q_i , que representam os movimentos colectivos do sistema, são as coordenadas normais que diagonalizam a matriz 3×3 das constantes de força.*

nos, tal como no caso dos electrões de Bloch, reduzir o sistema de $3rN$ equações a um sistema de $3r$ equações, definido-se um vector de onda, $\mathbf{q}$, com N valores na zona de Brillouin.

Uma vibração da rede pode ser especificada descrevendo, para cada átomo do cristal, o deslocamento em relação à posição de equilíbrio, em função do tempo. Se a cada átomo atribuímos um número i , este conjunto de deslocamentos pode ser designado por $\mathbf{u}_i(t)$.

Num modo normal de vibração, a variação temporal é sinusoidal e tem a mesma frequência para todos os átomos. É portanto possível especificar estes deslocamentos como a parte real de $\mathbf{u}_i e^{-i\omega t}$, onde ω é a frequência angular do modo normal ($\omega = 2\pi\nu$) e $\mathbf{u}_i$ é

independente do tempo. As magnitudes das componentes de $\mathbf{u}_i$ dão as amplitude dos deslocamentos do átomo i e a fase do movimento ($\mathbf{u}_i$ pode ser complexo).

Aplicando as condições-fronteira periódicas ao cristal pode mostrar-se, por argumentos de simetria (ou cálculo directo), de modo análogo ao que fizemos para os estados electrónicos, que cada modo normal pode ser construído de modo que o vector de onda $\mathbf{q}$ para esse modo relaciona o movimento de todos os átomos equivalentes por translação de um vector da rede: isto é, se um átomo em $\mathbf{R}_j$ no cristal não distorcido tiver um ambiente idêntico a um átomo idêntico em $\mathbf{R}_i$, então $\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_i e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$, com o mesmo $\mathbf{q}$ para todos os pares.

A descrição quântica permite-nos quantificar as oscilações colectivas ou *fonões*.

5.2.1 CRISTAL HARMÓNICO CLÁSSICO

Recorde-se que no oscilador clássico, concretizado por uma massa M ligada por uma mola a um ponto fixo, a frequência das oscilações é $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{K}{M}}$, em que ω é a frequência angular (em radianos), ν é a frequência em s^{-1} , K é a constante de força, tal que $F = -Kx$, sendo x o deslocamento relativamente à posição de equilíbrio. A energia cinética é, naturalmente, $\frac{1}{2}Mv^2$, e a energia potencial é $\frac{1}{2}Kx^2$ ou $\frac{1}{2}\omega^2 Mx^2$, sendo $F = -\nabla V$. Isto permite-nos escrever o hamiltoniano clássico como $H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}\omega^2 Mx^2$.

Se fornecermos energia térmica a um sólido cristalino, esta energia será rapidamente dissipada por toda a rede, através da interacção mútua entre os átomos. As excitações locais levam portanto a *vibrações colectivas* da rede de átomos. No que se segue, a energia potencial da rede de átomos é expandida numa série de potências do desvio instantâneo em relação à posição de equilíbrio e apenas o primeiro termo não nulo (harmónico) é considerado. Esta é a *aproximação harmónica*. Com esta aproximação, o hamiltoniano da rede de átomos pode ser escrito como uma soma de termos independentes com a forma de hamiltonianos de osciladores harmónicos. Esta é a base da quantização, e com ela, da descrição das vibrações da rede cristalina como um gás de *fonões* não interactivo. A inclusão de termos anarmónicos de ordem superior implica uma *interacção entre fonões*.

Seja N , o número de células de Wigner-Seitz no volume do cristal e suponhamos a posição de equilíbrio dos átomos dada por

$$\mathbf{R}_{m\sigma}^0 = \mathbf{R}_m^0 + \mathbf{b}_\sigma \quad (5.1)$$

onde m é o índice da célula (ou nó da rede) $(1, 2, \dots, N)$ e σ é o índice do átomo da base, na célula primitiva $(1, 2, \dots, r)$. Seja o deslocamento instantâneo do átomo m_σ

na direcção j (x , y ou z) dado pela componente $u_{m\sigma j}(t)$ do vector deslocamento, $\mathbf{u}(t)$, relativamente à posição de equilíbrio, $R_{m\sigma}^0$:

$$u_{m\sigma j} = (R_{m\sigma} - R_{m\sigma}^0)_j \quad (5.2)$$

Para abreviar a notação, podemos escrever $\alpha = m\sigma j$. Na aproximação harmónica faremos, mais adiante:

$$u_\alpha = u e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} \quad (5.3)$$

Consideremos o problema clássico. O Hamiltoniano clássico é dado pela soma da energia cinética de todos os átomos e da sua energia de interacção. A energia cinética é dada por

$$T = \sum_{\alpha} \frac{M_{\sigma}}{2} \dot{u}_{\alpha}^2 \quad (5.4)$$

onde M_{σ} é a massa do átomo σ da base. Para o termo de energia potencial precisaríamos de definir as forças interatómicas. Mas podemos assumir, com generalidade, que existe uma função $V(\mathbf{R})$ a qual exprime a energia potencial do cristal inteiro em termos das posições de todos os átomos. Se expandirmos a energia potencial numa série de potências do deslocamento u_{α}

$$V(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}^0) + \sum_{\sigma} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \Big|_{\mathbf{R}^0} u_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_{\alpha} \partial \mathbf{R}_{\alpha'}} \Big|_{\mathbf{R}^0} u_{\alpha} u_{\alpha'} + \dots \quad (5.5)$$

O termo constante na expansão é a energia potencial da rede em equilíbrio e não contribui para a sua dinâmica. Uma vez que estamos a expandir em torno da posição de equilíbrio, o termo linear em u_{α} desaparece. O terceiro termo é quadrático no deslocamento (chamado termo *harmónico*) e tem a forma

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_{\alpha} \partial \mathbf{R}_{\alpha'}} u_{\alpha} u_{\alpha'} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \Phi(\alpha\alpha') u_{\alpha} u_{\alpha'} \quad (5.6)$$

em que a matriz $\Phi(\alpha'\alpha)$ é a *matriz de interacção* (matriz das constantes de força) e tem $3rN$ linhas e $3rN$ colunas. Nesta aproximação, terminamos a expansão com este primeiro termo não nulo.

Podemos então escrever a equação do movimento, atendendo a que $\mathbf{F} = -\nabla V = -\partial V / \partial u_{\alpha}$:

$$M_{\sigma} \ddot{u}_{\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{\alpha}} = -\sum_{\alpha'} \Phi(\alpha\alpha') u_{\alpha'} \quad (5.7)$$

Podemos escrever uma equação do movimento (expressão 5.7) para cada componente cartesiana do vector posição para cada átomo da base da célula unitária.

Caso de um Átomo por Célula Primitiva

Para melhor ver o problema, podemos, para simplificar, começar por considerar uma rede unidimensional com um só átomo por célula, com parâmetro de rede a (Fig. 5.2). A



Figura 5.2: Rede unidimensional com um átomo por célula e parâmetro de rede a . Os vectores $\mathbf{u}$ representam os desvios às posições de equilíbrio.

força que actua sobre o átomo n é, tomando só uma constante de força, K , entre átomos vizinhos,

$$\mathbf{F}_n = -K [(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n+1}) + (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1})] = -K (2\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_{n-1})$$

Atendendo a que o parâmetro de rede é a , e à forma de $\mathbf{u}_n$ (expressão 5.3):

$$\mathbf{u}_n = \mathbf{u} e^{inqa} e^{-i\omega t} \quad (5.8)$$

Podemos então escrever, sucessivamente,

$$\begin{aligned} \frac{Md^2\mathbf{u}_n}{dt^2} &= \mathbf{F}_n \\ -M\omega^2 &= -K (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) && \text{(cortando factores comuns)} \\ -M\omega^2 &= 2K (\cos qa - 1) \\ \omega^2 &= \frac{4K}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{2} qa \right) && \text{(atendendo a que } 1 - \cos x = 2 \sin^2 \left(\frac{1}{2} x \right) \end{aligned}$$

ficando

$$\boxed{\omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \left(\frac{1}{2} qa \right) \right|} \quad (5.9)$$

Nesta expressão, $\omega(q)$ representa a dispersão das frequências em função do vector de onda $\mathbf{q}$ (Fig.5.3a). Note-se que, a uma dimensão,

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= q_x = q \\ q &= \frac{2\pi}{Na} m \quad m = \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} \end{aligned}$$

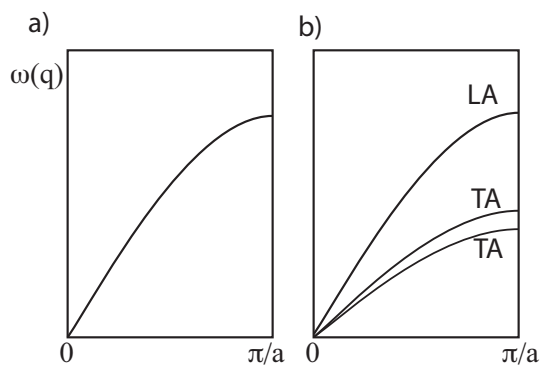


Figura 5.3: Curvas de dispersão para uma cadeia linear de átomos com um átomo por célula, considerando apenas as interações entre os vizinhos mais próximos. a) Considerando apenas os deslocamentos dos átomos ao longo da cadeia. b) Considerando também os deslocamentos dos átomos perpendicularmente à cadeia—modos acústicos longitudinal e transversais. Note-se que ω é linear para pequenos valores de q , e que $\partial\omega/\partial q$ é nulo nos limites de zona ($q = \pm\pi/a$).

Convém discutir agora quais os valores que cada q pode tomar. Se considerarmos condições fronteira periódicas, obtemos, imediatamente, para a cadeia linear, $q = \pi m/Na$, em que m é inteiro. Da simetria translacional da rede de átomos, resulta que apenas os valores de q situados dentro da primeira zona de Brillouin dão origem a soluções distintas. Há exactamente N soluções distintas, que correspondem aos N valores permitidos para q na zona de Brillouin. Isto é consistente com os N graus de liberdade da rede original (um átomo por célula numa cadeia).

Cada ramo tem N estados, sendo N o número de átomos na rede unidimensional.

Na expressão 5.9 e na figura 5.3 a) considerámos apenas a situação em que os deslocamentos dos átomos eram ao longo da cadeia, (eixo x) sendo também as ondas de som, ou vibrações da rede, segundo x . Mas a equação 5.9 aplica-se também à situação em que há deslocamentos dos átomos perpendicularmente à cadeia, isto é, segundo y e z , para a onda que se propaga segundo x . As vibrações ao longo da cadeia dizem-se *longitudinais* e as vibrações perpendiculares à cadeia dizem-se *transversais* (Fig. 5.3 b)).

Atendendo a que 5.9 diz respeito às ondas que se propagam segundo uma das coordenadas cartesianas, pode concluir-se que no caso geral de um sólido a três dimensões, há 3ramos da função de dispersão $\omega(\mathbf{q})$: um ramo *longitudinal* (vibrações que se propagam na mesma direcção dos deslocamentos dos átomos) e dois ramos *transversais* (vibrações

que se propagam perpendicularmente aos deslocamentos dos átomos), ver figuras 5.3 b) e 5.4 .

Na figura Fig.5.4) representam-se os deslocamentos dos átomos de uma cadeia linear. A

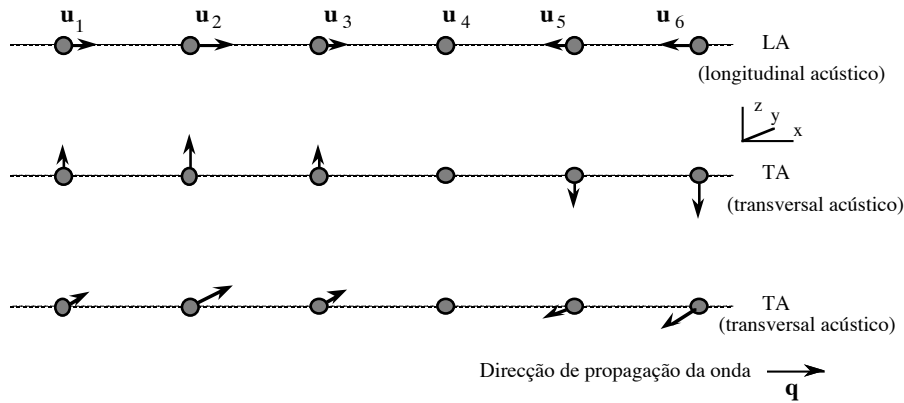


Figura 5.4: Representação esquemática dos desvios às posições de equilíbrio numa rede unidimensional, para uma onda que se propaga para a direita. No modo longitudinal, os desvios são na direcção de propagação. Nos dois modos transversais, os desvios são perpendiculares à direcção de propagação.

proporcionalidade (quando $qa \ll 1$) entre a frequência e o número de onda, $\omega/q = v$, corresponde à bem conhecida propriedade de ondas elásticas num contínuo. Para valores elevados de q , no entanto, a velocidade da onda, v , não é constante e, quando $q = \pi/a$, i.e., quando o comprimento de onda é igual a $2a$, ω é tangente à horizontal e a onda é reflectida.

A velocidade do som é dada pela velocidade do grupo de ondas,

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q} \quad (5.10)$$

e é para baixas frequências (som), $v_g \approx \omega_q$, a tangente à curva, na origem.

Caso de Dois Átomos por Célula Primitiva

Consideremos agora o caso mais complicado de uma cadeia linear de átomos com o mesmo espaçamento, e constante de força, K , que anteriormente, mas com duas massas diferentes, $M_1 > M_2$, alternadamente, como se pode ver no esquema da figura 5.5. As

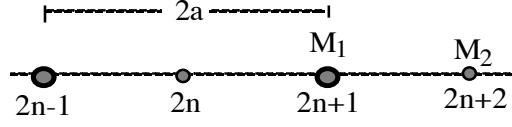


Figura 5.5: Rede unidimensional com dois átomos de massas M_1 e M_2 , por célula e parâmetro de rede $2a$. Para simplicidade consideraremos que só existe uma constante de força, K .

equações do movimento são agora:

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -K (2 u_{2n+1} - u_{2n+2} - u_{2n}) \\ M_2 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = -K (2 u_{2n} - u_{2n+1} - u_{2n-1}) \end{cases} \quad (5.11)$$

Substituindo (5.8) em (5.11), vem

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u_1 = K u_2 (e^{iqa} - e^{-iqa}) - 2 K u_1 \\ -\omega^2 M_2 u_2 = K u_1 (e^{iqa} - e^{-iqa}) - 2 K u_2 \end{cases}$$

ou

$$\begin{cases} (2 K - \omega^2 M_1) u_1 - (2 K \cos qa) u_2 = 0 \\ (2 K \cos qa) u_1 - (-2 K - \omega^2 M_2) u_2 = 0 \end{cases}$$

cujas soluções são dadas pela equação:

$$\begin{vmatrix} 2 K - \omega^2 M_1 & -2 K \cos qa \\ -2 K \cos qa & 2 K - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0$$

ou seja,

$$\omega^2 = K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm K \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{M_1 M_2} \right]^{1/2} \quad (5.12)$$

A partir de (5.12) podemos traçar as curvas de dispersão $\omega(q)$. Há duas soluções (desprezando as soluções $\omega < 0$). O traçado de $\omega(q)$ pode fazer-se, atribuindo valores a q na zona de Brillouin e calculando (5.12).

Vejamos os casos $q = 0$ e $q = \pi/2a$, para definir os limites de $\omega(q)$.

Para $q = 0$, vem $\omega^2 = K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$, ou

$$\begin{cases} \omega_{0,\lambda_1} = 0 \\ \omega_{0,\lambda_2} = \left[2K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (5.13)$$

Para $q = \pi/2a$, teremos, supondo $M_1 > M_2$,

$$\begin{cases} \omega_{\pi/2a,\lambda_1} = \sqrt{\frac{2K}{M_1}} \\ \omega_{\pi/2a,\lambda_2} = \sqrt{\frac{2K}{M_2}} \end{cases} \quad (5.14)$$

Surtem assim dois ramos longitudinais—um acústico e outro óptico, e naturalmente

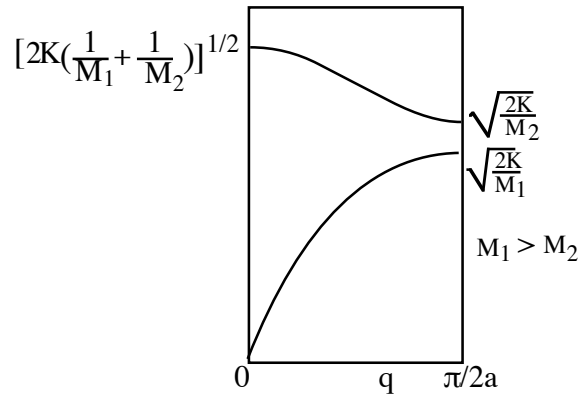


Figura 5.6: Rede unidimensional com dois átomos de massas M_1 e M_2 , por célula e parâmetro de rede $2a$. Para simplicidade consideraremos que só existe uma constante de força, K .

haverá outros dois ramos transversais acústicos e dois transversais ópticos.

É claro que as situações reais são mais complicadas, mas as linhas gerais são as mesmas, podendo sempre os ramos das curvas $\omega(\mathbf{q})$ ser descritos separadamente para as três componentes cartesianas. A título de exemplo, mostram-se, na Fig.5.7, os modos vibracionais do cloreto de sódio, que é um sólido iónico com dois iões por célula primitiva (Na^+ e Cl^-). Para q perto de 0 (i.e., oscilações de comprimento de onda muito elevado), no modo acústico, os deslocamentos dos dois átomos da base efectuam-se na mesma direcção, correspondendo ao movimento duma entidade com massa $M = M_1 + M_2$, (Fig.5.8a). A dinâmica é dominada pela interacção intercelular. No modo óptico, (Fig.5.8b), os deslocamentos dos átomos da base efectuam-se em sentidos opostos. Os iões em cada célula

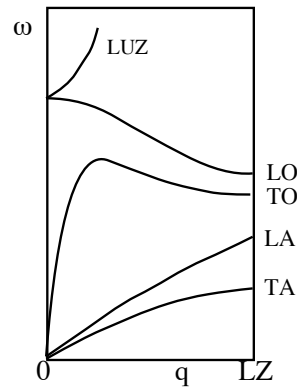


Figura 5.7: Modos vibracionais ou espectro de fonões do cloreto de sódio. Neste caso, foram também tomadas em conta as forças electrostáticas, o que implica utilizar, além das equações 5.7, as equações de Maxwell. O modo assinalado na figura por "luz", é o modo relativo à propagação da luz no sólido.

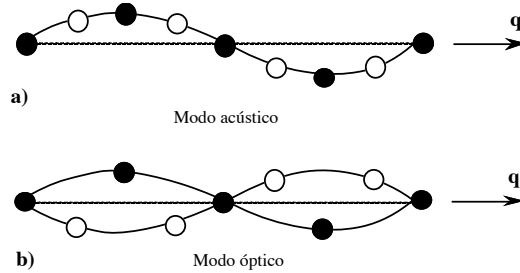


Figura 5.8: Posições extremas dos dois iões de uma célula (p. ex. NaCl) no caso de um dos modos transversais óptico e acústico. No modo acústico, os iões movem-se em fase. No modo óptico os iões movem-se em sentidos opostos.

primitiva efectua o que é essencialmente uma vibração molecular, alargada a uma banda de frequências devido a interações intercelulares.

Para $q = \pi/2a$, (Fig.5.9), os átomos da base de um dado tipo (M_1 ou M_2) estão nos nodos de vibrações de comprimento de onda $4a$. No modo acústico, os átomos pesados movem-se, enquanto os leves estão parados, enquanto que no óptico passa-se o contrário.

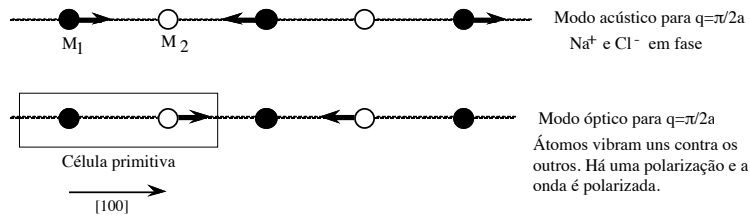


Figura 5.9: Desvios dos dois iões de uma célula (p. ex. ClNa) no caso dos modos longitudinais óptico e acústico par $q = 2\pi/a$, ao longo da direcção $[100]$. No modo acústico, os iões movem-se em fase. No modo óptico os iões movem-se em sentidos opostos.

Em geral, no caso de haver r átomos por célula unitária, haverá 3 ramos acústicos e $3(r - 1)$ ramos ópticos. Para pequenas amplitudes de vibração, cada vibração tridimensional de uma cadeia de átomos pode ser decomposta em três componentes independentes, um modo longitudinal e dois transversais. As duas vibrações transversais têm lugar ao longo de dois planos perpendiculares cuja linha de intersecção é a posição de equilíbrio da cadeia.

É instrutivo considerar a transição entre a cadeia monoatómica (Fig. 5.3) e a cadeia diatómica (Fig. 5.6). Suponhamos que tínhamos começado com uma célula unitária com dois átomos no primeiro caso, e que ignorámos o facto de que as massas eram idênticas. É fácil mostrar que os modos ópticos e acústicos se encontram para $q = \pi/2a$. Comparando as figuras, aparentemente duplicámos o número de modos vibracionais. No entanto, como duplicámos o comprimento da célula unitária (de a para $2a$), diminuímos para metade o tamanho da zona de Brillouin. O efeito de alterar as massas de átomos alternados na cadeia diatómica foi o de introduzir novas fronteiras da zona em $\pm\pi/2a$. Neste caso, a frequência já não é contínua através desta fronteira de zona e aparece um hiato.

Os ramos de mais baixas energias, com origem em $q = 0$ corresponde, em geral, à propagação de sons e por isso se chamam, ramos *acústicos*, enquanto que os ramos que, como, no caso da figura 5.3b), não têm baixas frequências, correspondem a ramos *ópticos*.

Note-se, no entanto, que estes nomes não devem ser tomados à letra.

Notemos ainda que $\hbar\omega$ é uma energia e $\mathbf{q}$ um vector do espaço recíproco, que no caso unidimensional só tem uma componente q . A função $\omega(q)$, ou para o caso geral a três dimensões, $\omega(\mathbf{q})$ tem portanto o mesmo significado para as vibrações da rede que tinha a função $E(\mathbf{k})$ para os electrões numa rede periódica. Podemos portanto adoptar os conceitos consequentes de $E(\mathbf{k})$ para o caso das vibrações da rede.

1. As funções $\omega(\mathbf{q})$ são periódicas no espaço recíproco $\mathbf{q}$, pelo que só precisamos considerar uma zona de Brillouin, cuja forma é dada pelo grupo de simetria pontual do cristal.
2. O conjunto dos valores de $\mathbf{q}$ é finito em resultado das condições aos limites impostas no cristal. Se o cristal tiver N células primitivas, haverá N valores de $\mathbf{q}$ na zona de Brillouin. Uma vez que há três graus de liberdade por átomo, haverá $3rN$ graus de liberdade internos ao cristal (atendendo a que N é grande, $3rN - 6 \approx 3rN$), ou seja, $3rN$ frequências $\omega(q)$.
3. $\omega(\mathbf{q})$ são funções analíticas de $\mathbf{q}$ na zona de Brillouin, no mesmo sentido em que $E(\mathbf{k})$ são analíticas. Contudo, enquanto que pode haver qualquer número de curvas $E(\mathbf{k})$, $\omega(\mathbf{q})$ tem $3r$ ramos (r = número de átomos por célula). Na figura 5.10 mostram-se as curvas de dispersão de fonões para o silício.

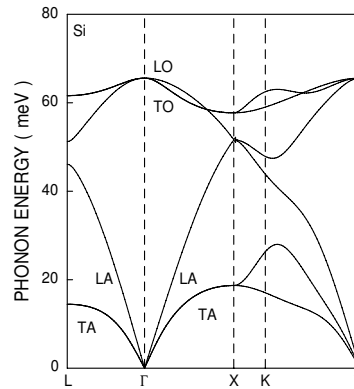


Figura 5.10: Curvas de dispersão de fonões para o silício. Note-se que o silício tem 2 átomos por célula e portanto terá $3 \times 2 = 6$ ramos: um longitudinal e dois transversais acústicos, um longitudinal e dois transversais ópticos.

5.2.2 COORDENADAS NORMAIS. FONÕES

De acordo com as expressões (5.4), (5.5) e (5.6), o hamiltoniano para as vibrações da rede cristalina tem a forma¹:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{M_{\sigma}}{2} \dot{u}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \Phi(\alpha'\alpha) u_{\alpha} u_{\alpha'} \quad (5.15)$$

em que $\alpha = m\sigma j$; m = índice da célula unitária no cristal, ou nó da rede $(1, 2, \dots, m, \dots, N)$, σ = átomo da base $(1, 2, \dots, \sigma, \dots, r)$ em cada célula unitária; $j = x, y, z$.

Uma vez que estamos à procura de soluções periódicas no tempo, podemos fazer, absorvendo a massa em $u_{\alpha}(t)$,

$$u_{\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} u_{\alpha} e^{-i\omega t} \quad (5.16)$$

e as equações do movimento² (ver 5.7) são então da forma

$$\omega^2 u_{\alpha} = \sum_{\alpha'} D(\alpha'\alpha) u_{\alpha'}, \quad \left(D = \frac{\Phi}{\sqrt{M_{\alpha}M_{\alpha'}}} \right) \quad (5.17)$$

em que $D(\alpha\alpha')$ é o elemento matricial de índices α, α' . A expressão 5.17 é uma equação de valores próprios para a matriz simétrica, $\mathbf{D}$, de componentes $D(\alpha\alpha')$ com $3rN$ valores próprios³ ω_{λ}^2 . As componentes dos vectores próprios $\mathbf{u}$, de (5.17), são correspondentemente caracterizados pelo índice λ , u_{λ} , i.e., para cada ω_{λ} existem $3rN$ u_{λ} . Os vectores próprios $\mathbf{u}$ são chamados *modos normais de vibração*. Os ω_{λ} só podem ser reais ou imaginários puros. Esta última possibilidade pode ser eliminada uma vez que a expressão 5.16 com valores imaginários levaria à obtenção de u_{λ} que aumentariam ou diminuiriam continuamente com o tempo.

Invocando a simetria translacional da rede, Φ (ou $\mathbf{D}$) não podem depender dos índices m' e m da célula, separadamente, mas apenas da sua diferença $m - m'$:

$$\phi_{m'\sigma'j',m\sigma j} = \phi_{\sigma'j',\sigma j}(m' - m) \quad (5.18)$$

e se escrevermos

$$u_{m\sigma j} = c_{\sigma j} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (5.19)$$

¹Equivalente a $H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}\omega^2 Mx^2$.

²Força = massa $\times$ aceleração.

³Em linguagem matricial, podemos escrever a equação (5.17) sob a forma: $\omega^2 \mathbf{u} = \mathbf{D}\mathbf{u}$ em que $\mathbf{u}$ tem $3rN$ componentes $u_{\alpha} = u_{m\sigma j}$ na base cartesiana, (x, y, z) e u_{λ} na base que diagonaliza a matriz $\mathbf{D}$ (de dimensão $3rN \times 3rN$). Notar que as componentes u_{λ} são vectores na base (x, y, z) , (coordenadas cartesianas).

obtemos

$$\omega^2 c_{\sigma j} = \sum_{\sigma' j'} \left[\sum_{m'} \frac{1}{\sqrt{M_\sigma M_{\sigma'}}} \phi_{\sigma' j', \sigma j}(m' - m) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{m'} - \mathbf{R}_m)} \right] c_{\sigma' j'} \quad (5.20)$$

ou seja, uma vez que o somatório em m' pode ser transformado num somatório em $m' - m$

$$\omega^2 c_{\sigma j} = \sum_{\sigma' j'} D_{\sigma' j', \sigma j}(\mathbf{q}) c_{\sigma' j'} \quad (5.21)$$

A periodicidade da rede permitiu a redução do sistema de $3rN$ equações (expressão 5.17) a um sistema de $3r$ equações (expressão 5.21)⁴. Este sistema tem apenas $3r$ valores próprios, isto é, $3r$ valores de ω_λ . No entanto, estes ω_λ são funções do vector de onda $\mathbf{q}$, $\omega = \omega_\lambda(\mathbf{q})$, $\lambda = 1, \dots, 3r$. Para cada ω_λ , (5.21) tem uma solução $c_\lambda(\mathbf{q})$. Estas soluções (vectores próprios) podem ser definidas a menos de um factor comum que pode ser escolhido por forma a que os vectores base, $\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})$, sejam normalizados e ortogonais entre si:

$$\mathbf{c}_\lambda(\mathbf{q}) = Q_\lambda(\mathbf{q}) \varepsilon_\lambda(\mathbf{q}) \quad (5.22)$$

Os $Q_\lambda(\mathbf{q})$ são as coordenadas normais e os $\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})$ definem as $3r$ *direcções de polarização*. O índice λ rotula, assim, cada vector próprio correspondente a cada ω_λ .

Para os deslocamentos $\mathbf{u}_{m\sigma}(t)$, relativos a cada átomo do cristal, de componentes cartesianas $u_{m\sigma j}(t)$ temos então, como soluções particulares das equações de movimento (5.7), recorrendo a (5.22), (5.19) e (5.16)

$$\mathbf{u}_{m\sigma}^{(\lambda)}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_\sigma}} Q_\lambda(\mathbf{q}) \varepsilon_\sigma^{(\lambda)}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m - i\omega t)} \quad (5.23)$$

a partir das quais podemos construir soluções gerais.

Fazemos agora a substituição em (5.15) de uma combinação linear dos $\mathbf{u}_{m\sigma}^{(\lambda)}(\mathbf{q}, t)$, de componentes cartesianas

$$u_{m\sigma j}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_\sigma}} \sum_{\lambda q} Q_\lambda(\mathbf{q}, t) \varepsilon_{\sigma j}^{(\lambda)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (5.24)$$

⁴Em linguagem matricial, podemos também escrever a equação (5.21) sob a forma:

$$\omega^2 \mathbf{c}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathbf{c}(\mathbf{q})$$

em que $\mathbf{c}(\mathbf{q})$ tem $3r$ componentes $c_\lambda(\mathbf{q})$ na base que diagonaliza a matriz $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, de dimensão $3r \times 3r$ e $\mathbf{q}$ assume N valores (na zona de Brillouin). As $3r$ componentes $c_\lambda(\mathbf{q})$ são vectores na base (x, y, z) (em coordenadas cartesianas), i.e., $\mathbf{c}_\lambda(\mathbf{q}) = \sum_{\sigma j} c_{\sigma j}^{(\lambda)}(\mathbf{q})$. Também se poderiam considerar as r coordenadas relativas a cada átomo da base, $c_\sigma^{(\lambda)}(\mathbf{q})$, tais que $c_{\sigma j}^{(\lambda)} = c_\sigma^{(\lambda)}(\mathbf{q}) \hat{\mathbf{j}}$, com $(\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$.

em que o factor exponencial do tempo foi incluído em $Q_\lambda(\mathbf{q}, t)$ e o factor $N^{-1/2}$ resulta do somatório em $\mathbf{q}$. Através desta substituição, é possível escrever o hamiltoniano em termos das *coordenadas normais* Q_λ . Para esta conversão, note-se que

$$\sum_m e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_m} = N \delta_{(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{G}} \quad (5.25)$$

onde $\delta_{(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{G}}$ é igual a 1 quando $\Delta \mathbf{q} = \mathbf{q}' - \mathbf{q}$ é igual a zero ou a um vector da rede recíproca, ou então anula-se. Para que os $\mathbf{u}_\alpha(t)$ venham reais, temos de ter

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\sigma j}^{*(\lambda)}(\mathbf{q}) &= \varepsilon_{\sigma j}^{(\lambda)}(-\mathbf{q}) \\ Q_\lambda^*(\mathbf{q}, t) &= Q_\lambda(-\mathbf{q}, t) \end{aligned} \quad (5.26)$$

Uma vez que podemos escolher os $\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})$ ortogonais, vem

$$\sum_{\sigma j} \varepsilon_{\sigma j}^{(\lambda)}(\mathbf{q}) \varepsilon_{\sigma j}^{(\lambda')}(\mathbf{q}) = \delta_{\lambda \lambda'} \quad (5.27)$$

Com estas condições, obtém-se para o Hamiltoniano (substituindo 5.24 em 5.15):

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda \mathbf{q}} \left[\dot{Q}_\lambda^*(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_\lambda(\mathbf{q}, t) + \omega_\lambda^2 Q_\lambda^*(\mathbf{q}, t) Q_\lambda(\mathbf{q}, t) \right] \quad (5.28)$$

expresso em termos das coordenadas normais Q_λ .

Introduzindo as coordenadas normais, o hamiltoniano pode ser simplificado numa soma de $3r$ parcelas individuais. As oscilações individuais acopladas dos átomos foram formalmente substituídas por oscilações colectivas independentes. Se escrevermos, para o momento conjugado⁵ P de Q^*

$$P_\lambda(\mathbf{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\lambda^*(\mathbf{q}, t)} = \dot{Q}_\lambda(\mathbf{q}, t) \quad (5.29)$$

em que L é a função de Lagrange (ou lagrangiana), obtemos

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda \mathbf{q}} \left[P_\lambda^*(\mathbf{q}, t) P_\lambda(\mathbf{q}, t) + \omega_\lambda^2 Q_\lambda^*(\mathbf{q}, t) Q_\lambda(\mathbf{q}, t) \right] \quad (5.30)$$

que é formalmente idêntico ao hamiltoniano de um oscilador harmónico de frequência ω_λ .

Por outro lado, se atendermos a que das equações de Hamilton, $\dot{P} = -\partial H / \partial Q^*$,

$$\dot{P}_\lambda(\mathbf{q}, t) = \ddot{Q}_\lambda(\mathbf{q}, t) = -\omega_\lambda^2(\mathbf{q}) Q_\lambda(\mathbf{q}, t) \quad (5.31)$$

⁵Notar que a massa foi absorvida em $\mathbf{u}_\alpha$ (ver p.ex. expressão 5.24).

A equação de movimento em *coordenadas normais* é então

$$\ddot{Q}_\lambda(\mathbf{q}, t) + \omega_\lambda^2(\mathbf{q}) Q_\lambda(\mathbf{q}, t) = 0 \quad (5.32)$$

a qual é formalmente idêntica à equação de movimento dum oscilador harmónico de frequência⁶ $\omega_\lambda(\mathbf{q})$.

A transição para uma descrição quântica pode ser feita interpretando P e Q como operadores sujeitos às relações de comutação

$$\left[Q_\lambda(\mathbf{q}), P_{\lambda'}(\mathbf{q}') \right] = i\hbar \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (5.33)$$

Chamamos às oscilações colectivas quantizadas *fonões*.

Uma maneira elegante e simples de chegar rapidamente ao resultado, consiste na introdução de operadores de *subida* e *descida* (ou de *criação* e *aniquilação*), da forma⁷

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{q}}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}} (\omega_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}}^* - iP_{\mathbf{q}}) \\ a_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}} (\omega_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} + iP_{\mathbf{q}}^*) \end{aligned} \quad (5.34)$$

que como se pode demonstrar resolvendo 5.34 em ordem a P , Q , P^* e Q^* e substituindo em 5.30 permitem reescrever o hamiltoniano sob a forma:

$$H = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \left[a_{\lambda}^+(\mathbf{q}) a_{\lambda}(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q}) \quad (5.35)$$

Cada um dos estados é definido por um par $(\mathbf{q}, \lambda)$ e está ocupado por $n_{\lambda}(\mathbf{q})$ fonões de energia $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q})$, em que $n_{\lambda}(\mathbf{q})$ são os valores próprios do operador $a_{\lambda}^+(\mathbf{q}) a_{\lambda}(\mathbf{q})$, tal que:

$$a_{\lambda}^+(\mathbf{q}) a_{\lambda}(\mathbf{q}) |n_{\lambda}(\mathbf{q})\rangle = n_{\lambda}(\mathbf{q}) |n_{\lambda}(\mathbf{q})\rangle \quad (5.36)$$

A contribuição deste estado (modo normal) para a energia total é $n_{\lambda}(\mathbf{q}) \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q})$ e a energia total é

$$E = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \left[n_{\lambda}(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q}) \quad (5.37)$$

Os operadores $a_{\mathbf{q}}^+$ e $a_{\mathbf{q}}$ têm por efeito, respectivamente:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{q}}^+ |n_{\mathbf{q}}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q}} + 1} |n_{\mathbf{q}} + 1\rangle \\ a_{\mathbf{q}} |n_{\mathbf{q}}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q}}} |n_{\mathbf{q}} - 1\rangle \end{aligned} \quad (5.38)$$

⁶Substituindo em $F = Ma$, em que $F = -KQ$, $K = \omega^2 M$ e $a = \ddot{Q}$ vem $\ddot{Q} + \omega^2 Q = 0$.

⁷Sugere-se a consulta do Complemento 5A.

o que permite determinar as funções de onda, recorrendo à definição 5.34

Na aproximação harmónica que utilizámos, o gás de fonões consiste em fonões que não interactuam uns com os outros. Se compararmos com o gás de electrões livres, vemos que a diferença básica entre eles resulta de que os electrões são *fermiões* enquanto os fonões são *bosões*. Cada estado no espectro das vibrações da rede pode portanto ser ocupado por um número qualquer de fonões (indiscerníveis ou indistinguíveis uns dos outros). Além disso, o número de fonões depende do teor em energia das vibrações da rede, i.e., da temperatura. A $T = 0$ K, nenhum fonão está excitado e a rede tem apenas a energia do ponto zero, $\frac{1}{2} \sum_{\lambda \mathbf{q}} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q})$; (λ é o índice do ramo de $\omega(\mathbf{q})$ e vai de $\lambda = 1$ a $\lambda = 3r$).

Note-se como surge aqui a noção de *excitação elementar*. Recorde-se, em primeiro lugar, que as ondas de luz foram, em 1900, consideradas por Planck, como osciladores quantizados da radiação, (oscilações quantizadas do campo electromagnético) e em 1905, como partículas, por Einstein, as quais vieram mais tarde a chamar-se fotões, cada um com energia $\hbar \omega = h\nu$. Isto sugere que as ondas de som se podem considerar do mesmo modo. Se olharmos para a expressão 5.37 vemos que, em vez de encarar uma onda de som com vector de onda $\mathbf{q}$ como um objecto fictício (oscilador harmónico) com energia quantizada $E_{\mathbf{q}} = \hbar \omega_{\mathbf{q}} (n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2})$, podemos, em alternativa, encará-la como um conjunto de $n_{\mathbf{q}}$ quanta, cada um com energia $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$, adicionados a um estado fundamental de energia $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}}$. São estes *quanta* da onda de som que são chamados *fonões*, e, como os fotões comportam-se como partículas, (no sentido quântico), e podem mover-se. Deve dizer-se que é comum chamar a um fonão, uma onda de som quantizada, embora essa designação não seja correcta. Para um dado $n_{\mathbf{q}}$ há apenas uma onda sonora quantizada de vector de onda $\mathbf{q}$ (objecto fictício com energia $E_{\mathbf{q}}$), mas há $n_{\mathbf{q}}$ fonões (independentes) de vector de onda $\mathbf{q}$. É portanto mais apropriado chamar ao fonão um quantum ou partícula de som.

A energia $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$ é evidentemente apenas a menor quantidade de energia de excitação acima da *energia do ponto zero* $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}}$. Uma vez que o fonão transporta esta quantidade mínima, é referido como um *excitação elementar*. As *excitações compostas* são as que envolvem muitos fonões.

Este modo de ver a onda de som como fonão proporciona uma nova interpretação da função de onda e dos operadores *sobe* e *desce* $a_{\mathbf{q}}^+$, e $a_{\mathbf{q}}$, respectivamente. É claro que a função de onda ψ (ou $\mathbf{u}$) descreve um sistema com $n_{\mathbf{q}1}$ fonões de vector de onda $\mathbf{q}1$, $n_{\mathbf{q}2}$ fonões de vector de onda $\mathbf{q}2$, etc. Portanto o operador $a_{\mathbf{q}}^+$ cria um fonão de vector de onda $\mathbf{q}$, enquanto que o operador $a_{\mathbf{q}}$ destrói um tal fonão, e $a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}}$ é o operador *número* para fonões de vector de onda $\mathbf{q}$. Por isso se chama aos operadores $a_{\mathbf{q}}^+$, e $a_{\mathbf{q}}$ operadores de *criação* e de *aniquilação* de fonões.

Um aspecto importante, em contraste com as ondas de som, é o de que a energia total do

sistema de todas as ondas de som quantizadas não é igual à soma das energias de todos os fonões. Na expressão 5.37 vê-se que a energia de qualquer estado excitado do sistema é a soma da energia do estado fundamental com a colecção de fonões independentes acima do estado fundamental. Assim, teremos para o hamiltoniano

$$H = \sum_i H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j)$$

$$\Rightarrow H = E_0 + \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \text{termos pequenos}$$

em que E_0 é a energia do estado fundamental do sistema de partículas em interacção, $\epsilon_{\mathbf{q}}$ é a energia da excitação elementar, e $a_{\mathbf{q}}^+$, $a_{\mathbf{q}}$ e $a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}}$ são os operadores de *criação*, *aniquilação* e *número* das excitações elementares de vector de onda $\mathbf{q}$. $\epsilon_{\mathbf{q}}$ é por vezes chamada a "lei de dispersão" ou "espectro de excitação".

Este resultado obtido para os fonões é perfeitamente geral. Na maioria dos problemas envolvendo muitos corpos (*many-body systems*) é possível transformar o sistema de muitas partículas em interacção, num sistema de excitações elementares aproximadamente independentes acima do estado fundamental. Há que ter, no entanto, em conta, que há partículas que seguem a estatística de Bose-Einstein, como os fotões e os fonões, e há partículas que como os electrões, seguem a estatística de Fermi-Dirac. Esta distinção implica que os operadores de criação e de aniquilação têm propriedades de comutação diferentes.

A probabilidade de ocupação média por oscilador, isto é, o número médio de fonões no estado $\lambda_{\mathbf{q}}$ é dado pela distribuição de Bose-Einstein:

$$n_{\lambda}(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q})}{k_B T}} - 1} \quad (5.39)$$

É importante notar que a transição para coordenadas normais, e a separação do Hamiltoniano em modos normais independentes é possível porque o hamiltoniano da equação (5.15) tem uma forma quadrática, a qual pode ser diagonalizada. Teria sido possível ter feito a transição para a mecânica quântica e introduzido fonões a seguir a (5.19), antes de considerar explicitamente a periodicidade da rede. No entanto, a divisão de todos os ω_{λ} em ramos que podem ser apresentados numa zona de Brillouin do espaço dos $\mathbf{q}$ é uma consequência da periodicidade da rede.

Se não tivéssemos terminado a expansão (5.5) no segundo termo, não teria sido possível diagonalizar o hamiltoniano. A consideração de termos de maior ordem, não-harmónicos, introduz interacções fonão-fonão.

5.2.3 CALOR ESPECÍFICO DAS VIBRAÇÕES DA REDE

Uma consequência importante da existência de vibrações da rede é a possibilidade da sua excitação térmica, observável como uma contribuição para o calor específico do sólido. Sendo o calor específico $C_v = \frac{\partial E}{\partial T}$ devemos começar por calcular a energia total das vibrações da rede, à temperatura T , que é dada por

$$E = \sum_{\lambda \mathbf{q}} \left[\langle n_{\lambda}(\mathbf{q}) \rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}) \quad (5.40)$$

sendo $n_{\lambda}(\mathbf{q})$ dado por 5.39.

Note-se, entretanto, que um somatório sobre todos os vectores do espaço recíproco para qualquer função $F(\omega)$, pode sempre escrever-se como⁸:

$$\sum_{\mathbf{q}} F(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int F(\omega) d^3q = \int_0^{\infty} F(\omega) D(\omega) d\omega \quad (5.41)$$

em que $D(\omega)$ é a densidade de estados. Esta relação permite-nos calcular qualquer propriedade que dependa dos vectores do espaço recíproco. Vem, assim, para a energia,

$$E - E_0 = \int_0^{\infty} \langle n(\omega, T) \rangle D(\omega) \hbar \omega d\omega \quad (5.42)$$

Para o cálculo do calor específico, são geralmente consideradas duas aproximações para a densidade de estados $D(\omega)$: a aproximação de Einstein (modos ópticos) e a aproximação de Debye (modos acústicos).

MODELO DE EINSTEIN

Neste modelo, todos os osciladores têm a mesma frequência: $\omega_{\lambda}(\mathbf{q}) = \omega_E$. Vem então para a densidade de estados:

$$D(\omega_{\lambda}) d\omega_{\lambda} = N \delta(\omega_{\lambda} - \omega_E) d\omega_{\lambda} \quad (5.43)$$

em que a função δ é igual a zero se $\omega_{\lambda} \neq \omega_E$ e é igual a um, se $\omega_{\lambda} = \omega_E$. Temos para a energia

$$E - E_0 = N \langle n \rangle \hbar \omega_E = \frac{N \hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1} \quad (5.44)$$

⁸Ver, por exemplo, as expressões (2.18) e (2.29)

Esta aproximação é geralmente utilizada para descrever a contribuição dos modos ópticos. Ponderando com um factor 3 para os três modos ópticos (quando $r = 2$), vem

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \quad (5.45)$$

Fazendo $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ em que θ_E é a temperatura de Einstein, vem

$$\boxed{C_v = 3 N k_B f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right)} \quad \text{com} \quad f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{e} \quad x = \frac{\theta_E}{T} \quad (5.46)$$

Quando $T \ll \theta_E$ vem $\theta_E/T \gg 1$ e $e^{\theta_E/T} - 1 \approx e^{\theta_E/T}$ e

$$\boxed{C_v = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{e^{\theta_E/T}}} \quad (5.47)$$

Quando $T \rightarrow 0$ $C_v \rightarrow 0$

Para altas temperaturas, isto é, quando $T \gg \theta_E$, a exponencial $e^{\frac{\theta_E}{T}} \rightarrow 1$ e podemos expandi-la em série⁹ dando $e^{\theta_E/T} - 1 \approx 1 + \frac{\theta_E}{T} + \dots - 1 \approx \frac{\theta_E}{T}$, donde

$$\boxed{C_v \approx 3 N k_B} \quad (5.48)$$

que é a conhecida lei de Dulong e Petit. De facto, Dulong e Petit observaram em 1819 que o calor específico a volume constante de todos os sólidos elementares é aproximadamente igual a $2.49 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, isto é, $3R$ em que R é a constante dos gases perfeitos.

A lei de Dulong e Petit pode ser explicada pelo princípio de equipartição de energia tratando cada átomo do sólido como um oscilador harmónico linear com seis graus de liberdade. O estudo mais aprofundado mostra que o calor específico de um sólido varia com a temperatura e tende para zero quando a temperatura tende para zero, com se vê no modelo de Einstein e como se verá a seguir no modelo de Debye.

MODELO DE DEBYE

A aproximação de Debye consiste nas seguintes aproximações ao espectro de $\omega\lambda(\mathbf{q})$:

⁹ $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$

- 1) Consideram-se ocupados os estados de frequências até um valor limite (*cut off*) ω_D .
- 2) Despreza-se a contribuição dos modos ópticos.
- 3) Faz-se uma aproximação linear aos modos acústicos, $\omega_\lambda(\mathbf{q}) = v_\lambda q$, em que a velocidade do som é constante e igual a v_λ .
- 4) Substitui-se a zona de Brillouin por uma esfera de volume equivalente e assume-se a independência direccional da aproximação linear nesta esfera.

A densidade de estados $D(\omega)$ é dada por

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} \quad (5.49)$$

O número de modos com vector de onda entre 0 e q será

$$N = \int_0^q \frac{dN}{d\mathbf{q}} d\mathbf{q} = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi q^3 = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3} \quad (5.50)$$

atendendo a que na aproximação de Debye $q = \frac{\omega}{v}$, em que v é a velocidade do som e V , o volume do cristal.

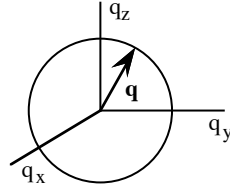


Figura 5.11: Esfera de raio q onde estão contidos todos os modos normais com vectores de onda entre 0 e q . $d\mathbf{q} = \delta q_x \cdot \delta q_y \cdot \delta q_z = \frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ é o elemento de volume no espaço recíproco.

Teremos então, derivando 5.50,

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad \text{por ramo } \lambda \quad (5.51)$$

Substituindo (5.51) e (5.39) em (5.42), para os três ramos acústicos

$$E - E_0 = 3 \int_0^\infty d\omega \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5.52)$$

em que se fez¹⁰ $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

Nesta aproximação, a correcção de Debye significa substituir o limite superior (infinito) do integral (5.52) por $\hbar\omega_D/k_B T$.

Fazendo $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ e $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$, em que θ_D é a Temperatura de Debye, vem

$$E - E_0 = 9 N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

e, derivando em ordem a T ,

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.53)$$

ou

$$\boxed{C_v = 3 N k_B f \left(\frac{\theta_D}{T} \right)} \quad \text{com} \quad f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{e} \quad x = \frac{\theta_D}{T} \quad (5.54)$$

que dá a lei de Dulong e Petit para $T \rightarrow \infty$ e dá para $T \rightarrow 0$, e fazendo $f_D(x) \approx \frac{4\pi^4}{5x^3}$:

$$\boxed{C_v(T \rightarrow 0) \approx \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3} \quad (5.55)$$

que é a chamada Lei cúbica de Debye.

A densidade de estados nos cristais reais é da forma representada esquematicamente na 5.12, sendo razoável fazer a aproximação de Debye, que consiste em considerar uma frequência de corte ω_D e velocidade do som constante. A temperatura de Debye, θ_D , surge aqui como um parâmetro empírico, que pode ser determinado por ajustamento com o calor específico a baixa temperatura. θ_D é uma medida da temperatura acima da qual todos os modos vibracionais estão excitados e abaixo da qual os modos vibracionais começam a ficar "congelados". Podem encarar-se θ_D e ω_D como parâmetros indicativos da rigidez do sólido. De notar o pico a altas frequências no espectro do cristal real. Este pico surge devido à forte dispersão junto à fronteira da zona. As curvas para $\omega_\lambda(\mathbf{q})$ tornam-se tangentes à horizontal de modo que grandes volumes do espaço dos $\mathbf{q}$ são incluídos entre superfícies diferindo em frequência de $d\omega$.

Na Tab. 5.4 dão-se as temperaturas de Debye para alguns sólidos.

¹⁰Note-se que, se $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, $dx = \frac{\hbar}{k_B T} d\omega$

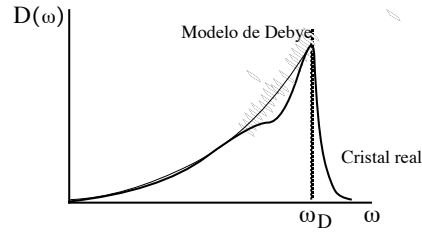


Figura 5.12: Densidade de estados $D(\omega)$ num cristal real e modelo de Debye. $D(\omega) = \alpha\omega^2$ para $\omega < \omega_D$; $D(\omega) = 0$ para $\omega > \omega_D$.

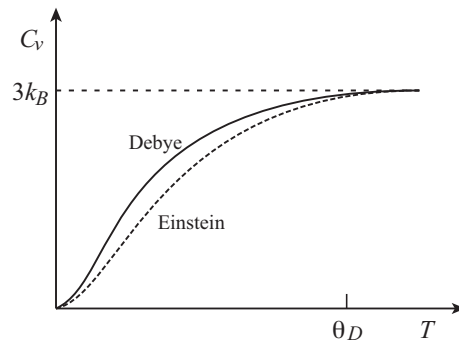


Figura 5.13: Calor específico nas aproximações de Debye (curva a cheio) e de Einstein (curva a tracejado).

Tabela 5.1: Temperaturas de Debye para alguns elementos

Elemento	Θ_D/K	Elemento	Θ_D/K
Li	400	C (diamante)	1860
Na	150	Si	625
Be	1000	Cu	315
Al	394	Fe	420

5.2.4 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE FONÕES

Dispersão de neutrões (e outras maneiras de medir fonões)

Os neutrões são sondas privilegiadas do espectro de fonões dum sólido, na medida em que interactuam apenas com os núcleos dos átomos. Para um feixe com energia da ordem dos 10 meV, isto é, comparável com as energias dos fonões, obtemos um vector de onda para os neutrões incidentes de cerca de 10^8 cm^{-1} , que é comparável com a dimensão da zona de Brillouin.

Em contraste, se utilizarmos fotões, com uma energia de 100 meV, obtemos vectores de onda da ordem de 10^3 cm^{-1} , ou seja, o fotão só tem acesso a uma parte muito reduzida da zona de Brillouin ($q \approx 0$). Um fotão com $k \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ tem uma energia da ordem dos 10^4 eV que é muito maior do que a energia do fonão.

A dispersão de neutrões por fonões e a interacção de fonões com fotões de energia da ordem dos 100 meV constituem, assim, a base para a medição experimental do espectro de fonões. Pela sua oportunidade abordaremos aqui este problema. Começaremos por recordar que a taxa de dispersão de uma onda plana, (associada ao movimento de neutrões ou fotões) é dada por

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_G V_G \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (5.56)$$

em que se expandiu o potencial dispersor, $V(\mathbf{r})$, em série de Fourier, $V(\mathbf{r}) = \sum_G V_G e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$

A condição de dispersão é

$$\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'} \quad \text{ou} \quad \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{k}') \quad \text{ou} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (5.57)$$

e se $\mathbf{k}$ for fixado, i.e., se o feixe incidente for monocromático e de direcção bem definida, então podemos observar feixes difractados apenas nas direcções correspondentes a vectores de onda que satisfazem a condição de dispersão acima.

Consideremos então uma rede dinâmica

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i V[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{u}(\mathbf{R}_i)] \sim e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \sum_G V_G e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.58)$$

em que introduzimos um fonão com vector de onda $\mathbf{q}$. Usando a expressão 5.56 e a condição de dispersão 5.57 obtemos

$$\sum_G \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{q} - \mathbf{k}') = 0 \quad \text{ou seja,} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (5.59)$$

Definimos já um processo de difracção que não envolve um vector da rede recíproca

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}' \quad (\mathbf{G} = 0) \quad (5.60)$$

como sendo um processo *Normal* (ou N^-); e um processo que envolve um vector da rede recíproca

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}' + \mathbf{G} \quad (G \neq 0) \quad (5.61)$$

como um processo *Umklapp* (ou U^-). De notar que não há nada de surpreendente nestes processos- U . O momento $\hbar\mathbf{G}$ é simplesmente transferido para o cristal como um todo. Quando construímos os estados vibracionais da rede ignorámos o movimento do centro de massa da rede cristalina ideal, em relação à qual as vibrações da rede foram medidas. Pode verificar-se que o momento total é conservado, quando este grau de liberdade é incluído. Um processo Umklapp pode ser racionalizado como a criação (ou destruição) de um fonão com uma reflexão de Bragg simultânea.

De notar também que além da conservação de momento cristalino¹¹,

$$\mathbf{p}_i \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} = \mathbf{p}_t \quad (5.62)$$

temos de ter em conta a conservação de energia

$$\frac{p_i^2}{2M} \pm \hbar\omega(\mathbf{q}) = \frac{p_t^2}{2M} \quad (5.63)$$

em que $\mathbf{p}_i$ é o momento do neutrão incidente, $\mathbf{p}_t$ é o momento total e $\hbar\mathbf{q}$ é o momento do fonão absorvido ou emitido no processo.

Consideremos, em primeiro lugar, os *processos elásticos* ou *a zero-fonões*. As leis de conservação de momento cristalino e energia são, neste caso,

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i + \hbar\mathbf{G} &= \mathbf{p}_t \\ E_i &= E_t \end{aligned} \quad (5.64)$$

O estado final do cristal é idêntico ao estado inicial. A conservação de energia implica que a dispersão é elástica e a conservação do momento do neutrão. Temos uma situação análoga à difracção dos raios-X. Obtemos picos de difracção. Para obter o espectro dos fonões temos de recorrer a processos de dispersão inelástica, em que o cristal absorve ou emite fonões cuja energia e momento são transferidos de ou para os neutrões. Consideremos primeiro os fenómenos de 1-fonão. Neste caso, as leis de conservação são:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} &= \mathbf{p}_t \\ E_i \pm \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}) &= E_t \\ \frac{p_i^2}{2M} \pm \hbar\omega_\lambda \left(\frac{\mathbf{p}_t - \mathbf{p}_i}{\hbar} \right) &= \frac{p_t^2}{2M} \end{aligned} \quad (5.65)$$

¹¹Note-se que $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = h/\lambda$.

Se não analizarmos as energias dos neutrões, observamos apenas um fundo difuso em torno dos picos de difracção. Olhando na vizinhança dum dado pico correspondente a um $\mathbf{G}$ particular (em geral, $\mathbf{G} = 0$, uma vez que é o mais intenso) vemos neutrões dispersos por processos envolvendo um fonão com valores discretos de momento $\mathbf{p}'$ e energia $E' = p'^2/2M_n$ (M_n =massa do neutrão). Se soubermos a energia e a direcção dos neutrões emergentes, podemos então concluir que o cristal tem um modo normal com frequência $(E - E')/\hbar$ e vector de onda $\pm(\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$. Deste modo, pode ser medido um ponto no espectro de fonões do cristal.

Se considerarmos agora processos multifonão:

$$\begin{aligned}\mathbf{p}_t &= \mathbf{p}_i \pm \hbar\mathbf{q}_1 \pm \hbar\mathbf{q}_2 \pm \dots \\ E_t &= E_i \pm \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}_1) \pm \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}_2) \pm \dots\end{aligned}\tag{5.66}$$

em particular um processo de 2 fonões, e eliminando $\mathbf{q}_2$, através da conservação do momento cristalino:

$$E_t = E_i \pm \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}_1) \pm \omega_\lambda\left(\frac{\mathbf{p}_t - \mathbf{p}_i}{\hbar} - \mathbf{q}_1\right)\tag{5.67}$$

Verificamos que apenas nos processos de 1-fonão as leis de conservação são suficientemente restritivas para proibir todas as energias para os neutrões dispersos numa dada direcção excepto um conjunto discreto delas. Para processos de dois ou mais fonões, o número de graus de liberdade excede o número de leis de conservação de tal modo que um contínuo de energias para os neutrões emergentes pode ser observado em qualquer direcção.

Interação com Fotões

Podemos também considerar a dispersão de Brillouin para medir os fonões acústicos, que consiste na medição das frequências de fonões acústicos absorvidos ou emitidos quando um feixe de luz (p.ex. de um laser) é disperso inelasticamente por um cristal. Na Fig. 5.14 esquematiza-se o procedimento experimental. As leis de conservação a satisfazer são as seguintes¹² (para $\mathbf{G} = 0$). $\mathbf{k}$ é o vector de onda do raio incidente e $\hbar\omega$ a sua energia. $\mathbf{k}'$ e $\hbar\omega'$ são as correspondentes grandezas do raio disperso. $\mathbf{q}$ e $\hbar\omega_\lambda$ referem-se ao fonão absorvido (sinal +) ou emitido (sinal -):

$$\begin{aligned}\hbar\omega' &= \hbar\omega \pm \hbar\omega_\lambda \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \\ (\hbar\omega, \hbar\omega' &\gg \hbar\omega_\lambda, \quad |\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'|)\end{aligned}\tag{5.68}$$

¹²Os vectores de onda dos raios incidente, $\mathbf{k}$, e disperso, $\mathbf{k}'$, devem ser multiplicados pelo índice de refracção, n , quando este for significativamente diferente de $n = 1$.

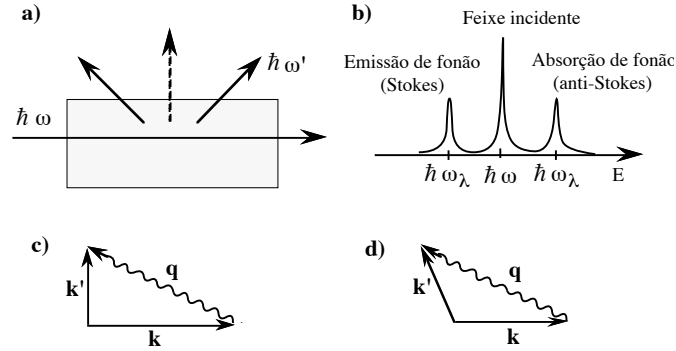


Figura 5.14: a) Esquema do procedimento experimental. b) Espectro observado. c) Geometria do ângulo recto. d) Geometria de retrodifusão ("backscattering"). $\mathbf{k}$ é o vector de onda do raio incidente e $\hbar\omega$ a sua energia. $\mathbf{k}'$ e $\hbar\omega'$ são as correspondentes grandezas do raio disperso. $\mathbf{q}$ e $\hbar\omega_\lambda$ referem-se ao fonão absorvido ou emitido.

Para ter acesso às maiores frequências dos fonões, possíveis com este método (maior $\Delta\mathbf{k}$), utiliza-se a geometria de retrodifusão ("backscattering"). Neste caso, as ordens de grandeza são as seguintes:

$$q = \Delta k \sim 2k \sim 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E \sim \hbar\omega_\lambda(2k) = 2v_\lambda \hbar k$$

$$\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_\lambda} = \frac{ck}{2v_\lambda k} = \frac{c}{2v_\lambda} \approx \frac{3 \times 10^{10}}{2 \times (3 \times 10^5)}, \quad \hbar\omega_\lambda \approx \hbar\omega / \frac{1}{2} \times 10^5 \approx 0.05 \text{ meV}$$

em que c é a velocidade da luz e v_λ é a velocidade do som.

Para estudar os fonões ópticos, a $k \approx 0$, é possível utilizar a dispersão de Raman. É também possível estudar processos Raman de segunda ordem. Neste caso, temos fenómenos a 2-fonões, e é possível explorar a dispersão longe de $k \approx 0$.

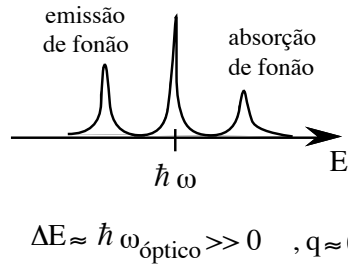


Figura 5.15: *Espectro de Raman, mostrando a linha reflectida, de alta intensidade, e as bandas de Stokes (correspondente à emissão de um fonão) e a banda anti-Stokes (correspondente à absorção de um fonão).*

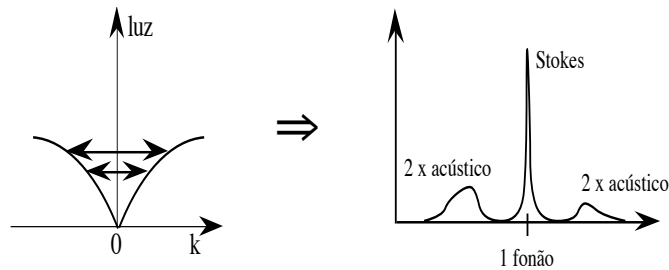


Figura 5.16: *Processo Raman de segunda ordem. A luz interaccua com o sólido produzindo (ou absorvendo) dois fonões com momentos opostos (esquema da esquerda). À direita, vemos bandas satélites da risca de Stokes produzidas por decaimento dum (ou criação dum) fonão óptico (com $q = 0$) em dois fonões acústicos com momentos opostos e com energia correspondente a $1/2$ da energia do fonão óptico.*

☺

5.3 INTERACÇÕES ELECTRÃO-ELECTRÃO: QUASE-ELECTRÕES E PLASMÕES

5.3.1 INTRODUÇÃO

Em capítulos anteriores considerámos o gás de electrões sem interacções e electrões num potencial periódico. Em ambos os casos, o hamiltoniano podia ser separado numa soma de hamiltonianos monoelectrónicos—electrões independentes. Vamos agora melhorar essa aproximação tomando em conta a interacção de Coulomb. Note-se que partes dessa interacção foram já incluídas no potencial médio dos hamiltonianos monoelectrónicos. Ao introduzir explicitamente a interacção de Coulomb, aprenderemos novos métodos para descrever sistemas de muitos electrões e começaremos a familiarizar-nos com os conceitos de quase-electrões e de excitações colectivas do gás de electrões, ou plasmões.

5.3.2 INTERACÇÃO DE COULOMB

A interacção electrão-electrão, ou interacção de Coulomb é descrita, na aproximação de Hartree-Fock, pelo termo do hamiltoniano

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{kk'} V(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} \quad (5.69)$$

$\mathbf{r}_k$ e $\mathbf{r}_{k'}$ são as coordenadas espaciais dos electrões designados pelos números quânticos k e k' . Em segunda quantização, podemos escrever¹³:

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle c_{k_4}^+ c_{k_3}^+ c_{k_2} c_{k_1} \quad (5.70)$$

com

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.71)$$

termo que descreve a interacção de Coulomb entre os electrões nas posições $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$.

Os k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) são números quânticos de qualquer conjunto completo de estados monoelectrónicos, que podem ser ou não, ondas planas, e que incluem os números quânticos de spin, σ_{k_i} . $\langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle$ representa a amplitude de probabilidade da transição na qual os electrões em posições $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$, ou vice-versa, inicialmente nos estados k_1 e k_2 passam aos estados k_3 e k_4 , por acção do potencial V .

Uma vez que o spin não aparece no hamiltoniano, podemos supor feito o somatório sobre os estados de spin, cujas funções próprias são ortogonais. Obtemos um factor $\delta_{\sigma_{k_2} \sigma_{k_4}} \delta_{\sigma_{k_1} \sigma_{k_3}}$.

¹³Recomenda-se a leitura do Complemento A deste capítulo, sobre "Segunda Quantização"

No nosso estudo vamos supor que as funções próprias $|\mathbf{k}_i\rangle$ são ondas planas e usar a aproximação de Hartree-Fock.

As interações deste tipo são muitas vezes representadas graficamente, Fig. 5.35. Nestes gráficos, os electrões de vector de onda $\mathbf{k}_i$ são representados por vectores, cujas setas indicam a direcção do tempo. A linha tracejada representa a interacção. A Fig. 5.35



Figura 5.17: *Diagrama para a interacção de Coulomb entre dois electrões de vectores de onda $\mathbf{k}_1$ e $\mathbf{k}_2$. As setas indicam a direcção do tempo. A linha tracejada representa a interacção com troca de momento $\hbar\mathbf{q}$. Note-se que $\mathbf{q}$ é um vector da rede recíproca, $\langle k'|V|k\rangle \neq 0$ se $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$.*

representa a interacção entre dois electrões de vectores de onda $\mathbf{k}_1$ e $\mathbf{k}_2$. Os vectores de onda finais são $\mathbf{k}_3$ e $\mathbf{k}_4$. Se houver troca de um momento, $\hbar\mathbf{q}$, então teremos $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ e $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$. Na linguagem dos operadores criação e aniquilação, (expressão (5.70)), podemos descrever a interacção como a aniquilação dos electrões de vectores de onda $\mathbf{k}_1$ e $\mathbf{k}_2$ e a criação dos electrões de vectores de onda $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$ e $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$.

Na aproximação de Hartree-Fock tomamos como função de onda de um estado do sistema um determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.72)$$

que em segunda quantização se pode, por convenção, escrever:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = c_{k_N}^+ c_{k_{N-1}}^+ \dots c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ = \prod_{k_i} c_{k_i}^+ |0\rangle \quad (5.73)$$

Esta representação interpreta-se como a criação sucessiva de electrões de momento $\mathbf{k}_i$, a partir do *vácuo*. A antissimetria das funções de onda supõe-se implícita, pelo que (5.73) representa o determinante de Slater (5.72). Uma vez obtidos os ϕ_{k_i} da aproximação de

Hartree-Fock, podemos, em princípio, calcular o valor expectável da interacção electrão-electrão.

Para simplificar, fazemos as abreviações: $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$; $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'$; $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}' - \mathbf{q}$; $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}' + \mathbf{q}$; $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Expandimos também $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V(\mathbf{r}'')$ em série de Fourier

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}'') &= \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}''} \\ V_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r'' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}''} V(\mathbf{r}'') \end{aligned} \quad (5.74)$$

e fazemos Ω =volume do cristal = 1. $V_{\mathbf{q}}$ é a transformada de Fourier do potencial de Coulomb.

A interacção de Coulomb (5.70) pode então escrever-se,

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}} \quad (5.75)$$

Nesta descrição a interacção de Coulomb consiste em processos elementares nos quais é trocado momento entre electrões.

$V_{\mathbf{q}}$ é, como já dissemos, a componente de Fourier de vector de onda $\mathbf{q}$, da interacção de Coulomb. O seu valor pode obter-se por integração, recorrendo ao truque de introduzir um factor $e^{-\lambda r''}$, e fazer depois da integração tender λ para zero.

$$\int d^3r'' \frac{1}{r''} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'' - \lambda r''} = \frac{4\pi}{q^2 + \lambda^2} \quad (5.76)$$

Fazendo então tender λ para zero, temos:

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \quad (5.77)$$

Se tentarmos usar o método das perturbações, tomando H_{e-e} como a perturbação do estado fundamental Ψ , vamos encontrar dificuldades, na medida em que as componentes de Fourier (5.77) divergem quando $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \rightarrow 0$, isto é, quando o comprimento de onda associado a $\mathbf{q}$ (que representa a interacção) é grande. De facto, a interacção estende-se a grandes distâncias e mesmo quando $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \rightarrow 0$, a contribuição das componentes de Fourier é finita.

O problema pode ser abordado separando a interacção em duas contribuições: uma de curto alcance e outra de longo alcance. A interacção a curta distância conduz-nos ao conceito de *blindagem* e a contribuição de longo alcance conduz-nos a oscilações colectivas dos electrões, oscilações essas que se designam por *plasmões*. Antes, porém, de discutir esses conceitos, analisemos a interacção de Coulomb em maior detalhe.

Para o caso em que $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \rightarrow 0$ e atendendo a que a antissimetria dos determinantes de Slater contém em si a indiscernibilidade dos electrões e a sua possível permuta ou escambo, podemos escrever para o valor expectável da interacção:

$$\frac{1}{2} \langle \Psi | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \prod_{k_i} \langle 0 | c_{k_i} \sum_{k \neq k'} (\langle k', k | V | k, k' \rangle c_{k'}^+ c_k^+ c_k c_{k'}' + \langle k', k | V | k', k \rangle c_k^+ c_{k'}^+ c_k c_{k'}') c_{k_i}^+ | 0 \rangle \quad (5.78)$$

O produto é sobre os estados ocupados k_i e a soma é sobre todos os k diferentes de k' .

Os elementos matriciais são da forma:

$$\begin{aligned} \langle k', k | V | k, k' \rangle &= \int \phi_{k'}^*(\mathbf{r}') \phi_k^*(\mathbf{r}) V \phi_k(\mathbf{r}) \phi_{k'}(\mathbf{r}') d\tau \\ \langle k', k | V | k', k \rangle &= \int \phi_{k'}^*(\mathbf{r}') \phi_k^*(\mathbf{r}) V \phi_{k'}(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') d\tau \end{aligned} \quad (5.79)$$

Os primeiros integrais de (5.79) constituem a interacção directa e incluem-se, em geral no potencial médio, $V(\mathbf{r})$.

Os segundos são os integrais de *escambo* e só contribuem se os estados k e k' tiverem o mesmo spin, devido ao factor resultante da soma sobre os estados de spin (note-se que se supõem as coordenadas de spin incluídas em $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$).

Para uma melhor visualização do seu significado físico, estes elementos matriciais representam-se esquematicamente na Fig. 5.18. Estes integrais de *escambo* tornam as equações de

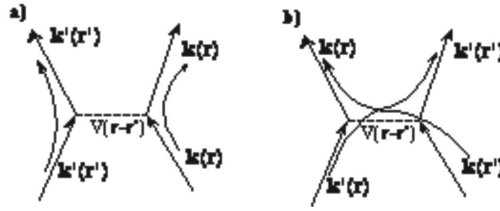


Figura 5.18: a) *Interacção directa*. b) *Interacção de escambo ou permuta*. Os electrões k e k' , com o mesmo spin, trocam de posição.

Hartree-Fock intratáveis, excepto no caso em que os ϕ_k são ondas planas.

O estado Ψ em (5.78) não é, no entanto, o verdadeiro estado fundamental do sistema de electrões em interacção. A actuação do operador $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ sobre $|\Psi\rangle$ conduz a novos determinantes de Slater quando k_4, k_3 não são iguais a k_2, k_1 , bem como ao $|\Psi\rangle$ original quando k_4, k_3 são iguais a k_2, k_1 . A interacção electrão-electrão mistura muitos

determinantes de Slater e portanto a solução exacta será uma combinação linear deles:

$$|\Psi\rangle = \sum_n A_n \prod_{(k)_n} c_k^+ |0\rangle \quad (5.80)$$

em que o produto se estende a vários conjuntos de índices $(k)_n$.

Tal como com os termos de Hartree-Fock da equação (5.78), haverá apenas um elemento matricial que mistura $|\Psi\rangle$ com cada um dos novos determinantes de Slater gerados por um termo de (5.70) no qual os spins de $|k_1\rangle$ e $|k_2\rangle$ são diferentes, mas haverá dois elementos matriciais quando os spins são idênticos. O termo adicional da interacção para spins paralelos é, outra vez, o termo de escambo.

Se todos os termos fossem incluídos poder-se-ia obter uma solução exacta do problema. Quando se desprezam todos os elementos não diagonais da matriz e se incluem apenas os elementos matriciais da interacção directa e de escambo da equação (5.78) estamos a usar a aproximação de Hartree-Fock. Esta é a aproximação que vamos usar. Note-se que ainda se ignoram nesta aproximação contribuições que se designam, de um modo geral, por energia de correlação.

A complexidade introduzida pelos termos de permuta ou escambo é considerável. Tal como o termo de interacção directa, é não linear nas funções de onda, e em adição, é um operador integral. Como resultado, as equações de Hartree-Fock são em geral extremamente difíceis de resolver.

Se fizermos a aproximação das funções de onda como ondas planas, isto é, da forma

$$\phi_i(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \times \text{função de spin}$$

em que cada vector de onda menor que k_F aparece duas vezes (uma para cada orientação do spin) no determinante de Slater, pode obter-se uma solução exacta do problema. Este é o caso de um sistema em que todos os estados dentro da esfera de Fermi estão ocupados e os de fora vazios.

Quando se utilizam ondas planas a densidade de carga electrónica que determina o integral de interacção directa vai ser uniforme. Como no modelo do gás do electrão livre o potencial devido aos iões é substituído por uma distribuição uniforme de carga positiva com a mesma densidade que a da carga electrónica, o potencial dos iões vai cancelar exactamente o termo de interacção directa. Portanto, só o termo de escambo sobrevive. Nestas circunstâncias, a energia de escambo para um gás de electrões com todos os estados $k < k_F$ ocupados (e $k > k_F$ vazios) e tomando o estado fundamental 5.73 para

$k < k_F$, pode escrever-se a partir de 5.77:

$$\begin{aligned}
 E_{escambo} &= \frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_{k \neq k'} V_q c_{k'}^+ c_k^+ c_{k'} c_k | \Psi \rangle = \\
 &= -\frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_{k \neq k'} V_q n_{k'} n_k | \Psi \rangle = \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{k \neq k'} \frac{n_{k'} n_k}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2}
 \end{aligned} \tag{5.81}$$

Note-se que fizemos a seguinte substituição:

$$c_{k'}^+ c_k^+ c_{k'} c_k = -c_{k'}^+ c_{k'} c_k^+ c_k = -n_{k'} n_k \quad \text{com } k' \neq k \tag{5.82}$$

Uma vez que a expressão (5.81) é linear em $n_{k'}$ e n_k podemos somar sobre todos os valores de k' para calcular a energia de escambo de um electrão de vector de onda $\mathbf{k}$. O resultado vai depender do vector de onda $\mathbf{k}$, em contraste com a energia de interacção directa que se pode incluir em $V(\mathbf{r})$. Sendo assim, não é possível usar métodos iterativos e calcular um valor autocoerente. Mesmo se tentássemos adicionar um potencial de escambo dependente de $\mathbf{k}$ iríamos encontrar dificuldades. É que a transformação do somatório (5.81) em integral conduz a uma singularidade logarítmica para $k = k_F$.

É, no entanto, possível fazer um cálculo da energia de escambo média por electrão em função da densidade electrónica, n , ou em função de k_F (uma vez que para o gás de Fermi: $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$).

Transformando o somatório (5.81) em integral na esfera de Fermi:

$$E_{escambo} = \sum_{k < k_F} n_k \left(-\frac{e^2}{8\pi^3 \varepsilon_0} \int_0^{k_F} \frac{d^3 k'}{|k' - k|^2} \right) \tag{5.83}$$

O cálculo do integral entre parêntesis tem os seus truques¹⁴.

Verifica-se que mesmo quando $\mathbf{k}' - \mathbf{k} \rightarrow 0$, o integral é finito.

Vale a pena mencionar que os estados estacionários do gás de electrões livres (ondas planas) não são estados estacionários dum hamiltoniano que inclua interacções electrão-electrão (5.69). Isto significa que um electrão num estado $k\sigma$ (σ =coordenada de spin)

¹⁴Ver, por exemplo, C. Kittel, Quantum Theory of Solids, p.91. Para avaliar este integral, ter-se-ia de escrever a interacção de Coulomb em termos da sua transformada de Fourier:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_q \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rightarrow 4\pi e^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}$$

do sistema não perturbado pode ser disperso (*scattered*) para um outro estado através da interacção de Coulomb. O electrão tem portanto um certo tempo de vida no estado $k\sigma$ o qual é determinado pela probabilidade de colisão. Se considerarmos um electrão situado fora da esfera de Fermi este, através da interacção electrão-electrão pode sofrer uma "colisão" e trocar energia e momento com um electrão no interior da esfera de Fermi. Sejam as energias anteriores à colisão $E_1(k)$ e $E_2(k)$ e posteriores à colisão $E_3(k)$ e $E_4(k)$. $E_1, E_3, E_4 > E_F$ e $E_2 < E_F$. Energia e o momento devem ser conservados na colisão, vem $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ e $k_1 + k_2 = k_3 + k_4$, assim como o princípio de exclusão de Pauli, limitando as regiões onde E_2, E_3 e E_4 se podem situar.

O parêntesis de (5.83) representa a energia de escambo do electrão de vector de onda $\mathbf{k}$, e o seu valor é o seguinte:

$$E_{escambo}(k) = -\frac{e^2 k_F}{8\pi^2 \varepsilon_0} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right) \quad (5.84)$$

Constata-se, assim, que a energia "total" de um electrão de Hartree-Fock com vector de onda $\mathbf{k}$ é dada por:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{8\pi^2 \varepsilon_0} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right) \quad (5.85)$$

Isto significa que o electrão com vector de onda $\mathbf{k}$ vê a sua energia diminuída do termo de escambo. Uma vez que as funções próprias são ondas planas é válida a relação $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, mas a energia do electrão de Hartree-Fock não é $p^2/(2m)$. Vem diminuída do termo de escambo.

Para estes cálculos assumiu-se, como dissemos, que todos os estados na esfera de Fermi estão ocupados e os estados fora da esfera de Fermi estão vazios.

Para perceber melhor o termo de escambo, consideremos a densidade de carga de escambo, $\rho_k^{escambo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, que podemos escrever como:

$$\rho_k^{escambo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e \sum_{k_{||}} \frac{\langle k(\mathbf{r}')k'(\mathbf{r}) | k'(\mathbf{r}')k(\mathbf{r}) \rangle}{\langle k'(\mathbf{r}) | k'(\mathbf{r}) \rangle} \quad (5.86)$$

em que o somatório é sobre os estados k do mesmo spin.

A partir de (5.86), uma vez que estamos a usar ondas planas, podemos escrever:

$$\rho_k^{escambo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e \sum_{k'_{||}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (5.87)$$

que se pode integrar sobre a esfera de Fermi (abreviando $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \mathbf{r}''$)

$$\rho_k^{escambo}(\mathbf{r}'') = \frac{3}{2} e n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}''} \frac{1}{(k_F r'')^3} [k_F r'' \cos(k_F r'') - \sin(k_F r'')] \quad (5.88)$$

em que n é a densidade electrónica e e é a carga elementar.

Este resultado pode substituir-se em

$$\bar{\rho}^{escambo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e \frac{\sum_k \langle k(\mathbf{r}) | \rho_k^{escambo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | k(\mathbf{r}) \rangle}{\sum_k \langle k(\mathbf{r}) | k(\mathbf{r}) \rangle} \quad (5.89)$$

que é o valor médio da densidade de carga de escambo, dando, depois de transformar as somas em integrais:

$$\bar{\rho}_k^{escambo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{9}{2} e n \frac{[k_F r \cos(k_F r) - \sin(k_F r)]^2}{(k_F r)^6} \quad (5.90)$$

Obtemos finalmente a densidade de carga “total” que um electrão de Hartree-Fock “vê” em média:

$$\rho - \bar{\rho}^{escambo} = e n \left\{ 1 - \frac{9}{2} \frac{[k_F r \cos(k_F r) - \sin(k_F r)]^2}{(k_F r)^6} \right\} \quad (5.91)$$

Esta função está representada na Fig. 5.19. A figura representa o resultado médio de um processo dinâmico, sujeito a flutuações. Nos metais, $k_F \sim 1 \text{ \AA}$, pelo que a dimensão do *buraco de escambo* é da ordem de alguns $\text{\AA}$.

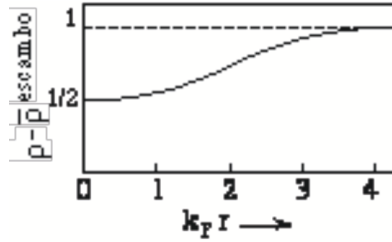


Figura 5.19: Representação do buraco de escambo na vizinhança de um electrão de Hartree-Fock. Note-se que, em ordenadas está também o valor médio da densidade de carga de escambo.

A concentração de electrões com o mesmo spin é reduzida na vizinhança do electrão considerado, enquanto que os electrões de spin diferente estão distribuídos uniformemente. Pode dizer-se, com propriedade, que o electrão de Hartree-Fock está rodeado de um *buraco de escambo* de carga positiva. No seu movimento através do cristal, o electrão é acompanhado pelo buraco de escambo. Isso implica um rearranjo contínuo dos electrões vizinhos que torna o estudo do problema extremamente difícil.

O electrão de Hartree-Fock, na posição $\mathbf{r}$, interacciona com uma distribuição de carga $\rho(\mathbf{r}')$ que depende da sua própria posição. Pelo princípio de exclusão de Pauli, o movimento dos electrões do mesmo spin é *correlacionado*!

A relação $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ pode ser formalmente mantida se substituirmos a massa do electrão, m , por uma massa efectiva, $m^*(\mathbf{k})$ que depende de $\mathbf{k}$ e que terá um valor superior a m . A massa do electrão é aumentada pelo facto de este ter de arrastar consigo o buraco de escambo, Fig.5.20.

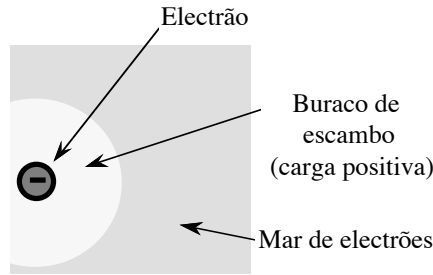


Figura 5.20: Representação do electrão com o seu buraco de escambo.

Blindagem. Plasmões

Já salientámos que a interacção de Coulomb é uma interacção de longo alcance. Vamos agora vêr como podemos considerar essa interacção separada numa interacção de curto alcance que pode ser encarada como uma *blindagem*, e numa interacção de longo alcance que é a fonte de oscilações colectivas do gás de electrões.

Se considerarmos um gás de electrões de densidade de carga uniforme e nele introduzirmos uma carga negativa, acontecem duas coisas. Devido à interacção de Coulomb, a densidade de carga negativa é repelida da vizinhança da carga pontual adicionada. Isso é equivalente a uma nuvem de carga positiva à sua volta relativamente à densidade de carga média do gás de electrões, produzindo um efeito de blindagem da carga do electrão. Este rearranjo é, no entanto, o estado final de um processo dinâmico. Devido ao longo alcance da interacção de Coulomb, o rearranjo inicial vai estender-se demasiado longe, provocando um retorno da densidade de carga, e assim, sucessivamente, dando origem a oscilações colectivas, que correspondem a ondas de compressão no gás de electrões.

Quando, em (5.76) considerámos a expansão de $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ em série de Fourier, calculámos as componentes V_q . Se deixarmos o factor $e^{-\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}$ em V_q (ver 5.77) com $\lambda \neq 0$, isso é equivalente a impor um factor de blindagem no potencial no espaço dos $\mathbf{r}'$ exponencial na distância o qual, após a transformada de Fourier, no espaço dos $\mathbf{k}$ tem o seguinte

aspecto.

$$V_q = \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2 + \lambda^2)} = \frac{e^2}{\varepsilon(q)} = \frac{V_q^0}{1 + \frac{\lambda^2}{q^2}} \quad (5.92)$$

em que V_q^0 é o potencial não blindado.

Podemos definir, assim, uma *função dieléctrica*:

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2} \quad (5.93)$$

em que $\varepsilon(q)$ é uma *permissividade eléctrica*¹⁵ (dependente de q) no seio do gás de electrões.

$\frac{1}{\lambda}$ é chamado o *comprimento de Thomas-Fermi* e é de cerca de 1 a 10 Å para o gás de electrões. Corresponde a uma blindagem do potencial, devido à interacção de Coulomb. A componente de Fourier podia ser escrita sob a forma:

$$V_q = \frac{V_q}{\varepsilon(q)} \quad (5.94)$$

A introdução da constante de blindagem significa desprezar a componente de longo alcance da interacção. A componente de longo alcance tem que ser analisada separadamente. Podemos retomar a expressão (5.74)

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_q V_q e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (5.95)$$

e desdobrá-la em duas componentes: uma de curto alcance ($q > \lambda$) e uma de longo alcance ($q < \lambda$):

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{q>\lambda} V_q e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} + \sum_{q<\lambda} V_q e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (5.96)$$

em que o primeiro termo é o de curto alcance e o segundo, o de longo alcance (grandes comprimentos de onda).

Um desenvolvimento mais detalhado, que descrevesse o movimento dos electrões no campo eléctrico produzido pelo seu próprio potencial de Coulomb e usando um formalismo muito semelhante ao que usámos para descrever os fonões, levar-nos-ia a um hamiltoniano para o gás de electrões, da forma

$$H = \sum_k E(k) c_k^+ c_k + \sum_q \hbar \omega_p a_q^+ a_q + \text{termos de interacção electrão-plasmão} \quad (5.97)$$

¹⁵No sistema SI: ε_0 é a permissividade do vácuo e $\kappa = \varepsilon/\varepsilon_0$ (adimensional) é a constante dieléctrica do meio.

em que o primeiro termo representa os electrões, (fermiões) e o segundo termo representa os plasmões ou oscilações do plasma (bosões) (ver adiante). O primeiro termo da direita é não o gás de electrões livres sem interacções, mas sim o do gás de electrões com a interacção blindada (ou o gás de electrões livres com m^* renormalizado).

A noção de *quase-electrão* pode identificar-se a partir da relação 5.85 fazendo o segundo termo igual a $\Delta E(k)$.

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Delta E(k) \implies \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k)} \quad (5.98)$$

(para incluir spin multiplicar por 2).

Nestas circunstâncias é lícito descrever o sistema por quase-electões de massa $m^*(k)$. De facto, a massa é aumentada porque o electrão transporta consigo o buraco de escambo que é equivalente à blindagem.

O electrão com a sua nuvem de bosões ($\Delta E(k)$) comporta-se como uma partícula independente com uma massa efectiva dependente de k .

Muitas vezes, quando se tenta descrever um sistema de fermiões que interactuam fortemente entre si, não é possível ou é muito difícil utilizar o gás de fermiões livres como aproximação de ordem zero. É muitas vezes possível encontrar um conjunto de estados de uma-só-partícula que pode formar uma base para o tratamento da interacção por métodos perturbativos. As partículas associadas com estes estados chamam-se então quasi-partículas (e.g., o electrão blindado). Os plasmões, por seu lado, pertencem ao conjunto das excitações colectivas, os quais não têm partículas reais correspondentes quando as interacções são removidas. As excitações colectivas são bosões.

Porque é que os quase-electrões se comportam independentemente?

Da discussão anterior resulta a existência duma interacção residual entre duas quase partículas com um alcance da ordem de $1 \text{ \AA}$. Esta interacção desaparece a não ser que exista sobreposição das lacunas de blindagem associadas a estas quase-partículas. Esta interacção residual deveria resultar numa secção eficaz de colisão entre duas quase-partículas, s da ordem de $1 \text{ \AA}^2$. Em consequência, o livre percurso médio das quase-partículas será $1/(ns)$ e o tempo de relaxação virá $t = 1/(ns v_F)$. Podemos agora utilizar o princípio de incerteza para estimar o alargamento dos níveis de energia de uma-só-partícula, ΔE :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{t} = \hbar n s v_F \approx \frac{\hbar s}{k_F} E_F$$

Com s da ordem de $1 \text{ \AA}^2$ vem $ns/k_F \approx 1$ de modo que o alargamento dos níveis de energia é da ordem de E_F e portanto, mesmo com interacção blindada, o modelo da quase-partícula independente parece falhar.

O modelo das quase-partículas independentes é salvo pelo princípio de exclusão de Pauli. Deste princípio resulta que duas partículas só podem colidir se existirem estados finais vazios que as partículas possam ocupar com simultânea conservação de energia e momento. Como vimos durante a discussão do modelo do electrão livre de Sommerfeld, ambas as partículas que colidem têm de ter energia no intervalo da ordem de $k_B T$ de E_F , de modo a que a condição anterior seja satisfeita. Neste caso, como vimos, a densidade de electrões deverá ser corrigida por um factor da ordem de T/T_F . O tempo de relaxação será então de $t = (T_F/T)^2 / (nsv_F)$ e o alargamento $\Delta E \approx k_B T (T/T_F)$. À temperatura ambiente, $T_F/T \sim 100$ e o alargamento dos níveis será pequeno comparado com $k_B T$ (o alargamento térmico da função de Fermi) e o modelo das quase-partículas independentes funcionará.

Transição de Mott

Consideremos uma rede de átomos de hidrogénio. Podemos considerar um estado isolador em que cada electrão está situado numa orbital atómico atraído pela força coulombiana do protão mais próximo; podemos também considerar um estado metálico em que os electrões estão deslocalizados e blindam o campo dos protões do modo descrito atrás. O potencial blindado do protão será:

$$\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/\ell}$$

Se resolvermos a equação de Schrödinger para este potencial podemos verificar que estados ligados só existem quando o comprimento de blindagem ℓ for maior que o raio de Bohr a_0 . A condição para comportamento isolador (isolador de Mott) é portanto $\ell > a_0$. Inserindo um valor para ℓ vem que $n_0 < \pi/192a_0^3$ (de facto, utilizando esta expressão vem que $n_0 \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$, superior à densidade electrónica da maioria dos metais, indicando que o potencial escolhido é uma aproximação grosseira). Porque é que a localização ocorre a baixas densidades uma vez que poderíamos intuitivamente esperar que ocorresse a altas densidades onde o efeito das interacções electrónicas é maior? De facto, mostra-se que a contribuição das interacções para a energia cresce com $n^{3/2}$, enquanto a energia cinética dos electrões livres aumenta com $n^{5/3}$, como vimos na discussão do modelo de Sommerfeld. Deste modo, a altas densidades electrónicas o termo de energia cinética domina, favorecendo estados extensos (deslocalizados) e comportamento metálico.

A análise da condutividade em corrente alterna (condutividade ac), que apresentámos no capítulo 1, permite-nos ter uma visão fenomenológica dos conceitos de função dieléctrica (ou permitividade eléctrica) e de frequência de plasma e plasmões e ao mesmo tempo fazer uma primeira incursão nas propriedades ópticas.

Nesse estudo da condutividade em corrente alterna e da permitividade eléctrica supõem-se incluídas todas as interacções acima mencionadas (escambo, directa, e interacções electrões-iões e electrões-impurezas).

Oscilações do plasma—plasmões

Para a frequência do plasma, definida como $\omega_p^2 = \frac{n e^2}{m \epsilon_0}$ (equação 1.35), a constante dieléctrica torna-se zero, $\epsilon(\omega_p) = 0$, atendendo a que $\epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2})$ (expressão 1.34). Da relação $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, conclui-se que se $\mathbf{D}$ for finito, $\mathbf{E}$ é infinito, isto é, podemos ter " $\mathbf{E}$ sem $\mathbf{D}$ ", significando isto, que podemos ter oscilações livres. A essas oscilações chama-se *oscilações do plasma*, ou *plasmões*. O gás de electrões pode apresentar oscilações de densidade de carga do tipo das que se observam num fluido.

Este fenómeno pode também explicar-se de outro modo: Imaginemos que os electrões de um bloco de metal se deslocam de uma distância x (Fig.5.21). Da lei de Gauss,

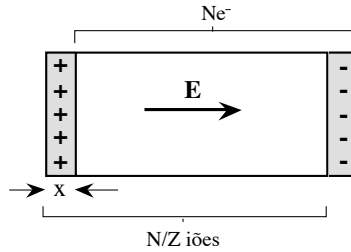


Figura 5.21: Modelo simplificado de uma oscilação de plasma.

$\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega) = \rho(\omega)/\epsilon_0$, $\rho(\omega) =$ densidade de carga $= ne$. Portanto, $\mathbf{E} = nex$. A força por electrão é $\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = -ne^2\mathbf{x}$, que substituindo na equação do movimento dá um movimento oscilatório: $Nm \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = -N(ne^2\mathbf{x})$, cuja solução é $\mathbf{x} \sim e^{-i\omega t}$, sendo, portanto (fazendo as contas):

$$\omega^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} = \omega_p^2$$

A esta onda de densidade de carga chama-se *plasmão de volume* (*bulk plasmon*)

☺

5.4 INTERACÇÕES SPIN-SPIN: MAGNÕES

5.4.1 INTRODUÇÃO

No estudo das excitações elementares feito até agora, ignorámos o spin e as interacções spin-spin. O spin só foi considerado no âmbito do princípio de exclusão de Pauli. Vimos já, no entanto que ele era responsável pela interacção de escambo ou permuta. Por outro lado também não considerámos ainda os spins da rede de átomos.

A teoria das interacções electrão-electrão, nomeadamente, a das interacção de escambo ou permuta, é um dos aspectos menos desenvolvidos da física do estado sólido, sendo bastante complexa. A diversidade das propriedades magnéticas em muitos sólidos está na base dessas interacções electrão-electrão. Notemos brevemente, alguns aspectos importantes:

1. A fonte mais importante das interacções magnéticas é a interacção electrão-electrão de escambo ou permuta. De facto, em primeira aproximação, muitas das teorias do magnetismo ignoram as interacções dipolo-dipolo e as interacções de acoplamento spin-orbital, considerando apenas as interacções coulombianas de escambo.
2. Para explicar a ordem magnética observada em muitos sólidos é, em geral, necessário ir muito além da aproximação do electrão independente, que constitui a base da teoria das bandas de energia que tanto sucesso alcançou. É normalmente insuficiente introduzir as interacções electrão-electrão na teoria de bandas utilizando campos autocorrelacionados.

Na nossa descrição de estados excitados considerámos sempre o estado fundamental em que o spin resultante dos electrões de valência era nulo, na medida em que considerámos que cada estado podia ser ocupado por dois electrões de spins opostos. O estado fundamental era o estado em que todos os níveis de energia até E_F estavam (duplamente) ocupados e os restantes vazios. O estado fundamental teria assim momento e spin totais nulos. Quando tomamos em conta as interacções de Coulomb essa condição deixa de ser válida.

Vimos no número anterior que tomando em conta a interacção de Coulomb, e no âmbito da aproximação de Hartree-Fock, o estado fundamental é um estado em que todos os spins estão paralelos. Isto é, de facto verdade se o gás de electrões for de baixa densidade—o estado fundamental é ferromagnético (tem todos os spins paralelos).

Vamos ver, em seguida quais as excitações elementares deste estado fundamental.

5.4.2 ONDAS DE SPIN EM FERROMAGNETOS: MAGNÕES

A diferença em energia entre o estado fundamental de Hartree-Fock (ferromagnético) e o estado excitado de mais baixa energia que é um estado em que um (e apenas um) spin foi invertido é dada pela energia de escambo:

$$E_i - E_0 = \frac{1}{2} \langle \Psi \left| \sum_{k \neq k'} V_q c_{k'}^+ c_k^+ c_{k'} c_k \right| \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \quad (5.99)$$

em que J_{ij} é o *integral de escambo* ou *permuta*.

Todos os estado excitados $i\rangle$ com todos os spins paralelos menos um são degenerados, e devemos tomar uma combinação linear $\Psi = \sum_i a_i |i\rangle$.

Esta excitação (inversão de um spin) pode ser tratada de modo idêntico a outros já encontrados, como a criação de fonões e de plasmões. A energia da excitação vai espalhar-se por todo o cristal, podendo a excitação ser descrita (em coordenadas normais) em termos de oscilações colectivas dos estados de spin que se designam por magnões.

Para descrever este tipo de excitação elementar não vamos usar a aproximação de Hartree-Fock, mas sim um formalismo mais geral. Os spins, cuja correlação no ferromagnetismo, ou em outros fenómenos relacionados, dão origem a momentos magnéticos espontâneos, estão, em geral localizados nos átomos da rede (não estão necessariamente associados apenas aos electrões de condução). Além disso, os átomos da rede podem ter vários electrões que contribuem para o spin total de cada átomo. O estado ferromagnético é então o resultado da interacção de escambo entre os spins totais dos diferentes átomos da rede.

O hamiltoniano de escambo pode ser escrito da seguinte forma devida a Heisenberg:

$$\boxed{H_{permuta} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j} \quad \text{Modelo de Heisenberg} \quad (5.100)$$

em que S_i e S_j são os operadores de spin total associados a cada átomo. A soma é sobre todos os pares de átomos da rede.

Um estudo detalhado do modelo de Heisenberg conduz-nos a excitações colectivas ou ondas de densidade de spin (Fig. 5.22) em que os quanta associados têm o nome de magnões. O espectro de magnões é semelhante a um ramo acústico de fonões. Se a rede tiver uma base (de átomos com spin) poderão existir ramos equivalentes aos ramos ópticos.

Antes de mais convém rever os operadores e os estados de spin.

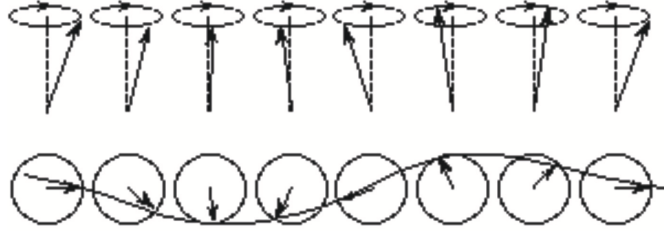


Figura 5.22: Onda de spin num sólido unidimensional.

Se cada ião, átomo ou molécula tiver um electrão desemparelhado, o número quântico de spin total é $S = \frac{1}{2}$, e as componentes em z têm números quânticos $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

O operador de spin S tem componentes em x , y e z : $S = S_x + S_y + S_z$, sendo válidas as seguintes equações de valores próprios:

$$\begin{aligned} S_z \alpha &= \frac{1}{2} \alpha \\ S_z \beta &= -\frac{1}{2} \beta \\ S^2 \alpha &= S(S+1) \alpha = \frac{3}{4} \alpha \end{aligned}$$

Convém também recordar a representação matricial dos operadores de spin, pelas matrizes de Pauli:

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

São também úteis os seguintes operadores *sobe* e *desce* de spin:

$$S^+ = S_x + iS_y \quad S^- = S_x - iS_y$$

tais que

$$S^+ \alpha = 0 \quad S^+ \beta = \alpha \quad S^- \alpha = \beta \quad S^- \beta = 0$$

Estes operadores satisfazem as seguintes regras de comutação:

$$[S_\lambda, S_\mu] = i S_\nu \quad (\lambda, \mu, \nu = x, y, z)$$

$$[S^+, S^-] = S^+ S^- - S^- S^+ = 2 S_z$$

$$[S^-, S_z] = S^- S_z - S_z S^- = -S^-$$

$$[S_z, S^+] = S_z S^+ - S^+ S_z = S^+$$

Recorrendo aos operadores de spin podemos calcular o valor expectável do hamiltoniano de Heisenberg, (5.100) no caso de $S = \frac{1}{2}$, para um par de índices i, j :

$$\begin{aligned} E_{\uparrow\uparrow} &= -J_{ij} \langle \alpha_i \alpha_j | S_i \cdot S_j | \alpha_i \alpha_j \rangle = -\frac{1}{4} J_{ij} \\ E_{\uparrow\downarrow} &= -J_{ij} \langle \alpha_i \beta_j | S_i \cdot S_j | \alpha_i \beta_j \rangle = +\frac{1}{4} J_{ij} \end{aligned}$$

A diferença em energia entre estas duas configurações é portanto $J_{ij}/2$ e a diferença entre um estado no qual todos os spins estão alinhados menos o spin de índice i e o estado fundamental com todos os spins paralelos é $\sum_{j \neq i} J_{ij}/2$, valor que está de acordo com a expressão (5.99). A interacção de permuta é assim formalmente reproduzida no hamiltoniano de Heisenberg, como sendo explicitamente uma interacção spin-spin.

Uma vez que a interacção entre os vizinhos mais próximos é dominante, vamos limitar-nos a esses termos.

Consideremos então uma rede com um átomo de spin total S por célula primitiva. Se N for o número de células primitivas (número de átomos) e se cada átomo tiver v primeiros vizinhos, podemos escrever:

$$H = -J \sum_{i \neq j} S_i \cdot S_j = -J \sum_{i=1, j=1}^{i=N, j=v} \left[S_{iz} \cdot S_{jz} + \frac{1}{2} (S_i^+ \cdot S_j^- + S_i^- \cdot S_j^+) \right] \quad (5.101)$$

em que J é o integral de permuta entre os electrões i e j .

Tomando uma função de onda da forma

$$\Psi_0 = \prod_n |S\rangle_n \quad (5.102)$$

podemos, recorrendo às formas dos operadores de spin, obter a energia do estado fundamental (com todos os spins paralelos), E_0 :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = -J S^2 \sum_{i=1, j=1}^{i=N, j=v} 1 = -J S^2 v N \quad (5.103)$$

Consideremos agora o estado excitado com todos os spins paralelos menos um, o spin de índice m : A função própria pode obter-se aplicando o operador S_m^- a Ψ_0 :

$$\Psi_m = S_m^- \Psi_0$$

e o valor próprio de H pode obter-se:

$$\begin{aligned} H \Psi_m &= -J \sum_{i \neq j} \left[S_{iz} S_{jz} S_{m-} + \frac{1}{2} (S_{i+} S_{j-} S_{m-} + S_{i-} S_{j+} S_{m-}) \right] \Psi_0 \\ H \Psi_m &= E_0 \Psi_m + 2JS \sum_{m'} (\Psi_m - \Psi_{m'}); \quad m' = \text{vizinhos de } m \end{aligned}$$

Uma vez que todos os estados Ψ_m (com diferentes valores de m) são degenerados, temos que tomar como função própria uma combinação linear de todos os Ψ_m :

$$\Psi_1 = \sum_m a_m \Psi_m \quad (5.104)$$

O índice 1 indica que só um spin foi invertido.

Atendendo à simetria translacional que implica que as funções próprias devem satisfazer o teorema de Bloch, podemos tomar os coeficientes a_m como $a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}$, sendo R_m a posição do átomo m . $\mathbf{k}$ tem valores na primeira zona de Brillouin. Vem então:

$$H\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} H \Psi_m = [E_0 + 2JvS(1 - \gamma_k)] \Psi_1 \quad (5.105)$$

com

$$\gamma_k = \frac{1}{v} \sum_{m'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{m'}} \quad \text{com: } \mathbf{d}_{m'} = \mathbf{R}_{m'} - \mathbf{R}_m \quad (5.106)$$

Das expressões anteriores, podemos concluir que a energia desta excitação elementar é:

$$\boxed{E_k - E_0 = 2JvS(1 - \gamma_k)} \quad (5.107)$$

Vejamos, a título de exemplo, a forma da excitação para o caso de uma cadeia linear de átomos. Atendendo a que o átomo de índice m tem dois primeiros vizinhos separados pelo parâmetro de rede a , obtém-se para γ_k :

$$\gamma_k = \frac{1}{2} (e^{ika} + e^{-ika}) = \cos ka$$

e portanto,

$$E_k - E_0 = 4JvS(1 - \cos ka) = 8JvS \sin^2 \frac{ka}{2} \quad (5.108)$$

que é a curva de dispersão da excitação em função de k .

Esta excitação é uma oscilação nas orientações relativas dos spins da rede, como se vê na Fig.5.22. É uma *onda de spin* ou *magnão*.

Para quantizar as ondas de spin podemos fazer o seguinte raciocínio:

No estado fundamental todos os spins estão alinhados paralelamente. As suas componentes em z têm o valor máximo S . Os estados excitados podem ser descritos especificando de quantas unidades os valores de S_z diferem do valor máximo.

A energia da excitação menor, correspondente à excitação mais elementar é dada por

$$E_k - E_0 = 2JvS(1 - \gamma_k); \quad \text{com } \gamma_k = \frac{1}{v} \sum_{m'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{m'}} \quad \text{e } \mathbf{d}_{m'} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'}$$

e propaga-se por todo o cristal. À semelhança do formalismo que usámos para os fonões, podemos usar coordenadas normais e definir frequências próprias, tais que

$$\hbar\omega_k = 2JvS(1 - \gamma_k) \quad (5.109)$$

que são os quanta de energia da excitação ou magnões. Os magnões são, assim, excitações colectivas do estado ferromagnético.

Podemos então escrever:

$$H_{Heisenberg} = \sum_k \hbar\omega_k b_k^+ b_k + \text{interacções} \quad (5.110)$$

em que os operadores b_k^+ , (b_k) *criam*, *(aniquilam)* magnões.

Poderia demonstrar-se formalmente que os magnões são quase-bosões.

Um argumento simples é o seguinte: a criação de um bosão implica a inversão de um spin em N . Portanto a função de onda do sistema com um spin $\downarrow$ no seio de spins $\uparrow$, é essencialmente idêntica ao estado fundamental (com todos os spins $\uparrow$) a menos de um erro $1/N$. Se criarmos um novo magnão, i.e., se invertermos um novo spin, continuamos a ter uma função de onda que é essencialmente a do estado fundamental, com um erro de 2 em N . Portanto, para um número de bosões baixo comparado com N , um estado pode ser ocupado por um número de magnões maior do que um. É neste sentido que se diz que os magnões são *quase-bosões*.

5.4.3 ONDAS DE SPIN EM REDES COM BASE. FERRI E ANTIFERROMAGNETISMO

Para redes com uma base de átomos (mais do que um) obtêm-se, de modo análogo ao caso dos fonões, vários ramos no espectro de magnões.

Se houver uma base com mais do que um átomo, naturalmente que cada átomo da base pode ter um spin diferente ou orientação diferente. Isso leva à necessidade de considerar sub-redes constituídas por cada tipo de átomos relacionados por translações.

Exemplos:

1. Para duas sub redes com spins opostos, mas de módulo diferente, a resultante, em cada célula será a diferença dos spins. Temos o que se chama um *ferrimagneto*.
2. Se as duas sub redes têm spins opostos, mas do mesmo módulo, a resultante é nula. É um *antiferromagneto*.

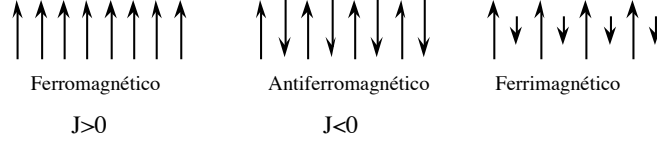


Figura 5.23: *Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.*

Nestes casos, as sub-redes dão origem a equações acopladas, tal como vimos no caso dos fonões com mais de um átomo por célula e também no caso das bandas CL (de combinações lineares).

5.4.4 FERROMAGNETISMO NA VIZINHANÇA DA TEMPERATURA DE CURIE

O conceito de magnões como excitações colectivas só é aplicável quando o desvio relativamente ao estado fundamental do sistema de spins (ferromagnético) é pequeno. Acima de uma dada temperatura crítica, chamada temperatura de Curie, a magnetização espontânea desaparece.

Para estudar o comportamento na vizinhança da temperatura de Curie vamos usar uma aproximação designada por aproximação do campo molecular.

Na presença de um campo externo, $\mathbf{B}$, há que acrescentar ao termo de interacção entre spins, o termo relativo à interacção dos spins com o campo magnético:

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g \mu_B \mathbf{B} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \quad (5.111)$$

em que μ_B é o magnetão de Bohr e g é o factor de Landé ou razão giromagnética do electrão ($g \approx 2$).

Este hamiltoniano não se pode resolver porque o 1º termo não é linear. Pode, no entanto fazer-se a *aproximação do campo molecular* que consiste em tomar o valor médio $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ dos spins de índice j :

$$H = - \sum_{i=1}^N \left(g \mu_B \mathbf{B} + \sum_{j=1(\neq i)}^N J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \right) \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.112)$$

Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade magnética é dada por

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \approx \frac{\mu_0 \mathbf{M}}{\mathbf{B}}$$

uma vez que $\mathbf{B} \approx \mu_0 \mathbf{H}$ (ver apêndice B sobre unidades).

A susceptibilidade assim definida é adimensional.

Aparecem na literatura a susceptibilidade por unidade de massa que será χ/ρ em que ρ é a densidade e a susceptibilidade molar que será χV_M (V_M = volume molar).

Das equações do apêndice B pode deduzir-se

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H}$$

sendo $\chi_{SI} = 4\pi\chi_{cgs}$

Pode fazer-se $\mu_r = (1 + \chi)$, e

$$\boxed{\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}} \quad \text{com} \quad \mu = \mu_0 \mu_r$$

em que μ é a permeabilidade e μ_0 a permeabilidade do vácuo.

A susceptibilidade magnética total de um sólido é, em geral, a soma de vários termos, nomeadamente, a susceptibilidade diamagnética χ_D , (negativa) devida a correntes induzidas que se geram quando se aplica um campo magnético e que tendem a blindar o campo aplicado; a susceptibilidade paramagnética, χ_S , (positiva), devida aos spins dos electrões desemparelhados; a susceptibilidade de Van Vleck, χ_{VV} , que aparece nos metais e é devida à mistura das bandas de valência com a bandas de condução na presença de campos magnéticos; e a susceptibilidade orbital de Landau devida aos efeitos das orbitas de Landau.

$$\chi_T = \chi_D + \chi_S + \chi_{VV} + \chi_L$$

$$\chi_D = \text{diamagnetismo} = -\frac{N Z e^2 \mu_0}{4 m} \langle r^2 \rangle$$

$$\chi_S = \text{paramagnetismo (Pauli ou Curie); Metais: Pauli: } \chi_P = \mu_0 \mu_B^2 D(E_F)$$

$$\chi_{VV} = \text{Van Vleck}$$

$$\chi_L = \text{Orbital Landau} = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli}$$

Além do campo externo, $\mathbf{B}$, surge, assim, um campo interno médio, $\mathbf{B}_M$, chamado campo de Weiss:

$$\mathbf{B}_M = \frac{1}{g \mu_B} \sum_{j=1(\neq i)}^N J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (5.113)$$

Atendendo a que o momento magnético $\boldsymbol{\mu}_m$ é da forma $\boldsymbol{\mu}_m = g \mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle$, podemos escrever a magnetização, ou momento magnético por unidade de volume,

$$\mathbf{M} = N \boldsymbol{\mu}_m = g \mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle N \quad (5.114)$$

donde se conclui que o campo interno é dado por:

$$\mathbf{B}_M = \lambda \mathbf{M}; \quad \lambda = \frac{v J}{g^2 \mu_B^2 N} = \text{constante de Weiss} \quad (5.115)$$

Com esta constante de Weiss é possível calcular a temperatura de Curie.

Para isso façamos o seguinte raciocínio: consideremos a energia de um momento magnético, $\boldsymbol{\mu}_m$, na presença de um campo, $\mathbf{B}$:

$$E = -\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{B} = -\mu_m B \cos \theta \quad (5.116)$$

sendo θ o ângulo que $\boldsymbol{\mu}_m$ faz com $\mathbf{B}$.

Nos casos mais usuais ($k_B T \gg g \mu_B B$), para os quais é válida a distribuição de Boltzmann, podemos dizer que o número de iões ou átomos cujos momentos magnéticos estão orientados segundo o ângulo θ (i.e, com energia $E = -\mu_m B \cos \theta$) ($B = |\mathbf{B}|$)¹⁶ por unidade de ângulo sólido será dado por

$$n(\theta) = n_0 e^{\mu_m B \cos \theta / k_B T} \quad (5.117)$$

em que n_0 é o número total de átomos no mesmo ângulo sólido. Por outro lado, o número total de átomos por unidade de volume, N , será o produto de n_0 pelo ângulo sólido da esfera que é 4π . Será então $n_0 = N/4\pi$.

Para as temperaturas e campos habituais, o expoente da expressão (5.117) é pequeno e podemos expandir a exponencial em série e tomar só os dois primeiros termos. Teremos então

$$n(\theta) = \frac{N}{4\pi} (1 + \mu_m B \cos \theta / k_B T) \quad (5.118)$$

É fácil verificar por esta expressão que haverá um maior número de momentos orientados paralelamente ao campo ($\cos \theta = 1$) do que antiparalelamente ($\cos \theta = -1$) pelo que num

¹⁶Para representar vectores usa-se normalmente o *negrito* (*bold*) e o módulo do vector em *roman* (normal) como em $B = |\mathbf{B}|$

dado volume haverá um momento magnético efectivo e consequentemente magnetização. Temos então

$$M = \sum_i \mu_m \cos \theta_i \quad (5.119)$$

somatório que é, de facto, o integral da distribuição angular $n(\theta)$ estendido a todo o espaço Ω . Uma vez que o elemento de ângulo sólido $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, teremos

$$M = \int_0^\pi n(\theta) \mu_m \cos \theta 2\pi \sin \theta d\theta$$

Substituindo $n(\theta)$ pela expressão (5.118) e integrando, obtém-se¹⁷

$$M = \frac{N \mu_m^2 B}{3 k_B T}$$

Atendendo à definição de susceptibilidade $\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$

$$\chi = \frac{N \mu_0 \mu^2}{3 k_B T} \quad (5.120)$$

Se atendermos a que $\mu_m^2 = g^2 \mu_B^2 \langle S^2 \rangle$, e $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$ teremos $\mu_m^2 = g^2 \mu_B^2 S(S+1)$ e

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{Lei de Curie} \quad (5.121)$$

Vê-se assim que a componente paramagnética da susceptibilidade, para o caso em que as interacções são desprezáveis, é inversamente proporcional à temperatura. Esta relação é conhecida por lei de Curie. C é a constante de Curie.

Se houver momento angular orbital, L , além de spin, S , devemos usar: $J = L + S$, tal que $J^2 \psi = J(J+1) \hbar^2 \psi$ e portanto $\langle J^2 \rangle = J(J+1)$. (Não confundir este J , nº quântico de momento angular+spin, com o integral de permuta que designámos pela mesma letra) Teremos também

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.122)$$

O número efectivo de magnetões de Bohr é:

$$\mu_{ef} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \Rightarrow \mu_m^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1) \quad (5.123)$$

Na tabela 5.2 dão-se os valores dos momentos efectivos de alguns iões típicos.

Quando existem interacções ferromagnéticas não desprezáveis, a susceptibilidade paramagnética é em geral da forma

$$M = \frac{C}{T} (B + \lambda M), \quad \text{ou} \quad M = \frac{C}{T - C\lambda} B, \quad \text{ou ainda} \quad M = \frac{C}{T - T_c} B \quad (5.124)$$

¹⁷ $\int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = 0$; $\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 1/3$

Tabela 5.2: *Momentos magnéticos efectivos de alguns iões*

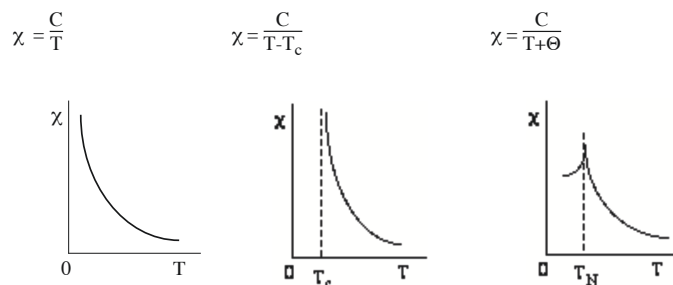
Ião	Configuração electrónica	μ_{ef}
Co^{2+}	$[\dots d^9]$	4.8
Fe^{3+}	$[\dots d^7]$	5.9
Fe^{2+}	$[\dots d^8]$	5.4
Dy^{3+}	$[\dots 4f^9 5s^2 p^6]$	10.6

Acima da temperatura crítica T_c a susceptibilidade, χ , aumenta com $(T - T_c)^{-1}$

Podemos escrever de uma maneira mais geral:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad \text{Lei de Curie-Weiss} \quad (5.125)$$

A constante de Weiss, Θ (ou T_c), pode ser negativa ou positiva consoante as interacções são ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, respectivamente. É usual utilizar Θ quando as interacções são antiferromagnéticas e T_c quando são ferromagnéticas.

Figura 5.24: *Vários tipos de susceptibilidade magnética.*

5.4.5 MAGNETISMO ORDENADO DOS ELECTRÕES DE VALÊNCIA E DE CONDUÇÃO

O modelo até agora só considerou a interacção de permuta entre spins localizados nos vizinhos próximos.

Ocorrem por vezes interacções a longas distâncias por intermédio de átomos ou iões paramagnéticos que transmitem a interacção. É o exemplo do MnO : cada electrão d

Tabela 5.3: *Parametros magnéticos de alguns materiais*

Material	M_S ($T = 0$ K)?	μ_{ef}/μ_B ($T = 0$)	T_c /K
Fe	1740	2.22	1043
Gd	2010	7.1	292
Dy	2920	10.0	85
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	605	16	564

interactua com um dos dois electrões p do par de electrões externos do oxigénio. Isso implica uma interacção entre os electrões d do Mn, dando origem a super-escambo ou super-permuta.

Há também a interacção indirecta na qual os electrões desemparelhados da rede de iões interactuam com os electrões de condução. A informação do estado de spin de um dado átomo é transmitida a outro pelos electrões de condução. Como não querem violar o princípio de exclusão de Pauli vão adaptar-se às circunstâncias e sentem a interacção—*interacções de Ruderman-Kittel*.

O grupo de metais ferromagnéticos mais importante é o grupo dos metais de transição (Fe[d^8], Co[d^9], Ni[d^{10}]). Nestes metais, os electrões cujos spins dão origem ao ferromagnetismo não são localizados, são electrões itinerantes. Nesses metais, como já vimos quando estudámos a estrutura de bandas, as bandas $4s$ e $3d$ estão sobrepostas (Fig.5.25). Para

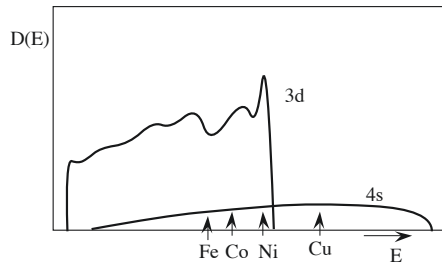


Figura 5.25: *Representação esquemática da densidade de estados nos metais de transição.*

o cobre, E_F situa-se acima da banda $3d$, que fica totalmente preenchida. Nos outros metais E_F situa-se no seio da banda $3d$, havendo electrões d desemparelhados que dão origem a momentos efectivos de acordo com o número de electrões desemparelhados. Do gráfico, vê-se que depois de se considerar que o nível de Fermi dos dois sub-sistemas (de

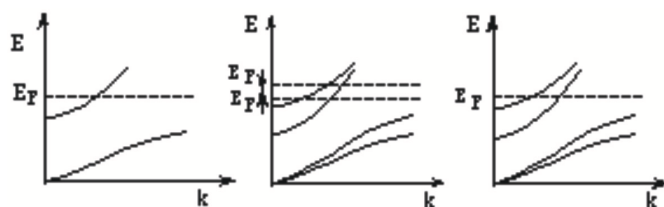


Figura 5.26: Representação esquemática de como as bandas de energia, num metal de transição, podem separar-se em dois sub-sistemas de spins opostos e dar origem ao ferromagnetismo de bandas.

spin $\uparrow$ e $\downarrow$ se estabilizou, existem no estado final mais electrões de spin $\uparrow$ do que de spin $\downarrow$, daí resultando um um ferromagnetismo chamado *ferromagnetismo de bandas*.

5.4.6 OS MATERIAIS REAIS

Num material real, a magnetização não é homogénea mas sim distribuída por domínios ferromagnéticos, com orientações diferentes, Fig.5.27. Em princípio, num volume de ma-

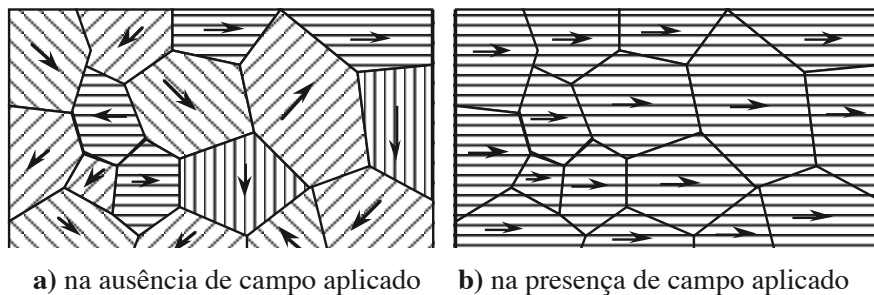


Figura 5.27: Efeito de um campo sobre os domínios ferromagnéticos.

terial relativamente pequeno, deveríamos ter, abaixo de T_c , todos os momentos alinhados, e consequentemente uma magnetização de saturação M_S . Num material real, o que se observa é que o alinhamento dos momentos está dividido em domínios dentro de cada um dos quais os momentos magnéticos estão alinhados. Quando submetemos uma peça de material a um campo aplicado intenso, os momentos magnéticos dos vários domínios vão alinhar-se.

Caracteriza-se o material pelas curvas de magnetização $B(H)$ como se exemplifica esquematicamente na Fig.5.28.

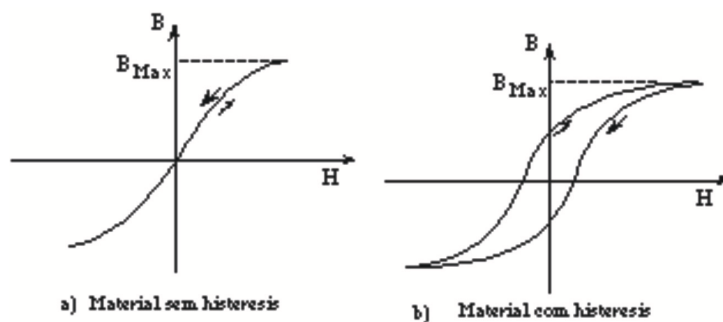


Figura 5.28: Curvas de magnetização. Em a) temos a curva de um material macio, que responde rapidamente à acção do campo. Em b) temos um material duro que retem magnetização quando se retirou o campo ou se inverte. Esta histeresis é função da temperatura, sendo possível desmagnetizar um material por aquecimento.

☺

5.5 INTERACÇÕES ELECTRÃO-BURACO. EXCITÕES

Em isoladores e em alguns semicondutores, há excitações elementares bem definidas com energia no interior do hiato que separa a banda de valência da banda de condução, em consequência da interacção de Coulomb entre um electrão excitado da banda de valência e o buraco que lá deixou.

Estas excitações são os *excitões* e correspondem a estados ligados de pares electrão-buraco. São electricamente neutros e podem transportar energia sem transportar carga.

Tal como os plasmões, os excitões são *quase-bosões*. Embora tenham spin inteiro e os estados do hamiltoniano do par electrão-buraco sejam estados próprios, não são verdadeiros bosões. De facto, as relações de comutação dos operadores de criação e aniquilação de excitões diferem das regras de comutação dos operadores para os bosões puros—as funções de onda de estados multi-excitões construídas com funções de onda de estados de um só excitão não são ortogonais. No entanto, as propriedades não-bosónicas de excitões separados não impedem que o gás de excitões possa ser considerado como um gás de bosões.

Como veremos, os excitões propagam-se nos cristais e podem ser descritos por funções de Bloch, o que implica que se possa considerar que formam bandas, tal como outras quase-partículas.

5.5.1 ESTADO FUNDAMENTAL E ESTADOS EXCITADOS

A energia electrónica do estado fundamental de um sólido na representação de Bloch é dada por

$$E_0 = 2 \sum_{\mathbf{k}} \left[\langle m\mathbf{k} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}', m\mathbf{k} \rangle \right] \quad (5.126)$$

em que $|m\mathbf{k}\rangle$ são os estados da banda de energia de índice m , $V(\mathbf{r})$ é o potencial médio devido às interacções electrão-ião, e $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^2/4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Nesta aproximação os electrões são considerados quase-partículas (sem interacções)—estados monoelectrónicos—e as funções de onda $|m\mathbf{k}\rangle$ são determinantes de Slater.

É conveniente rearranjar esta expressão de modo a que as funções de Bloch sejam soluções da equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle = E_m(\mathbf{k}) | m\mathbf{k} \rangle \quad (5.127)$$

O potencial $U(\mathbf{r})$ que aparece aqui é a soma do potencial sentido por um electrão devido aos iões da rede $V(\mathbf{r})$ com a interacção média electrão-electrão, $W(\mathbf{r})$, ou seja $U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r})$. Portanto, o primeiro termo da direita de (5.126) é da forma

$$\langle m\mathbf{k} | E_m(\mathbf{k}) - W(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle \quad (5.128)$$

A energia monoelectrónica que devém da equação de Hartree-Fock quando se usam funções de Bloch é

$$W_m(\mathbf{k}) = \langle m\mathbf{k} | E_m(\mathbf{k}) - W(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} 2 \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' \rangle - \sum_{\mathbf{k}'} \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}', m\mathbf{k} \rangle \quad (5.129)$$

em que a soma sobre os spins já está incluída. A energia do estado fundamental (5.126) é assim a soma sobre todas as energias monoelectrónicas (5.129), devendo apenas metade dos termos de interacção ser contados.

Em contraste com $E_m(\mathbf{k})$, as energias monoelectrónicas $W_m(\mathbf{k})$ na representação de Bloch dependem da ocupação de outros estados.

A remoção de um electrão do estado $m, \mathbf{k}, s$ da banda de valência para a banda de condução dá uma contribuição $-W_m(\mathbf{k})$ para a energia, enquanto que a adição de um electrão ao estado $n, \mathbf{k}', s'$ dá três contribuições para a energia:

Em primeiro lugar, a energia monoelectrónica $W_n(\mathbf{k}')$ que vem de (5.129) substituindo $m, \mathbf{k}$ por $n, \mathbf{k}'$ e somando sobre todos os estados $\mathbf{k}$ ocupados na banda de valência. Esta contribuição contém a interacção com a banda de valência cheia. Devemos então subtrair a interacção do electrão da banda de condução com o electrão do par $m, \mathbf{k}, +s$. Isso dá uma contribuição $2 \langle n\mathbf{k}', m\mathbf{k} | g | n\mathbf{k}', m\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k}', m\mathbf{k} | g | m\mathbf{k}, n\mathbf{k}' \rangle$. Fica a interacção entre os electrões $n, \mathbf{k}', s'$ (na banda de condução) e $m, \mathbf{k}, -s'$ (na banda de valência).

Agora temos de considerar as possíveis direcções de spin, que, como no caso do átomo de hélio, no primeiro estado excitado $[1s(1)2s(2)]$ dão origem a um estado tripleto e um estado singuleto (ver Fig.5.30. Devido ao requisito de antissimetria imposto para as funções de onda, pela troca de dois electrões, as componentes de spin têm de ser simétricas ou antissimétricas (ver Fig-5.30):

$$\begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2) & S = 1, \quad M_s = 1 \\ \beta(1)\beta(2) & S = 1, \quad M_s = -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & S = 1, \quad M_s = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] & S = 0, \quad M_s = 0 \end{array} \quad (5.130)$$

Os três primeiros estados de spin contituem o tripleto ($S = 1$) e o quarto, o singuleto ($S = 0$).

Temos portanto de escolher as combinações lineares apropriadas para os obter estados com as devidas multiplicidades.

Feitas as contas, teremos para a energia de interacção, a interacção de Coulomb do par *mais* (no estado singuleto) ou *menos* (no estado tripleto) a energia de permuta. Esta contribuição e a segunda contribuição cancelam-se parcialmente e obtemos para a energia de excitação

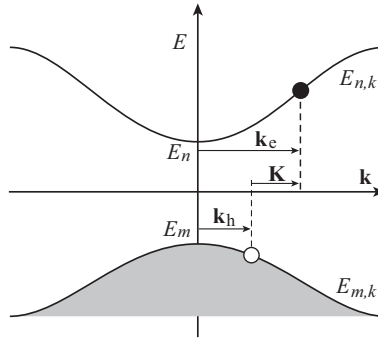


Figura 5.29: Diagrama esquemático de um excitão na representação de Bloch.

$$\Delta W = W_n(\mathbf{k}') - W_m(\mathbf{k}) - \langle n\mathbf{k}', m\mathbf{k} | g | n\mathbf{k}', m\mathbf{k} \rangle + 2\delta_S \langle n\mathbf{k}', m\mathbf{k} | g | m\mathbf{k}, n\mathbf{k}' \rangle \quad (5.131)$$

em que δ é igual a 1 para o singuleto e igual a zero para o tripleto (Fig.5.30)

A equação (5.131) só contém explicitamente os vectores $\mathbf{k}$ do electrão de valência e do electrão de condução. Esta descrição não é, no entanto, a mais adequada, pois ignora o facto de que o *par electrão-buraco* ou *excitão* constitui uma entidade individualizada—uma quase-partícula, um quase-bosão—que se propaga no cristal, mantendo a sua identidade, pelo menos, durante algum tempo (o tempo de vida).

Passemos então a uma descrição em termos de pares electrão-buraco, ou excitões.

O electrão criado na banda de condução terá o momento cristalino $\mathbf{k}'$ e o spin s' do electrão aniquilado na banda de valência. Assim sendo, o momento resultante e o spin do buraco na banda de valência após aniquilação do electrão são $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}$ e $s_h = -s$. Para o excitão (como um todo) vem $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$, $\sigma = s' - s = s_e - s_h$.

Para obter os valores da energia nesta nova descrição devemos realizar uma mudança de base, fazendo combinações lineares dos determinantes de Slater $|m\mathbf{k}\rangle$ e diagonalizar a matriz da energia na nova base $|mn\mathbf{K}\rangle$.

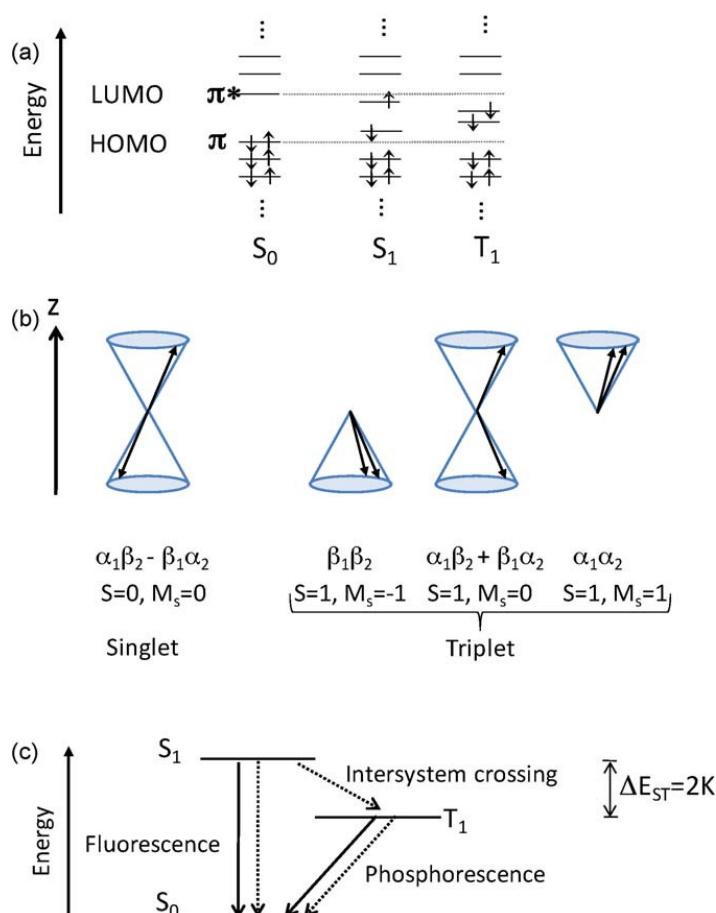


Figura 5.30: a) Estados singuleto e tripleto num esquema de níveis de orbitais (HOMO e LUMO). Neste esquema, as energias de Coulomb e permuta estão incluídas nas posições das orbitais fronteira. Para o estado tripleto só está representada uma configuração de spins. b) Diagrama vectorial ilustrativo das orientações relativas dos dois electrões nos estados singuleto e tripleto. Os spins precessam em torno de um campo magnético local na direcção z . As configurações anti-paralela e desfasada de 180° correspondem ao estado singuleto, enquanto que as outras três correspondem ao estado tripleto. c) Diagrama de níveis de energia dos estados singuleto e tripleto e indicação das transições radiativas (a cheio) e não radiativas (a tracejado). Num esquema de bandas de energia os níveis fronteira HOMO e LUMO devem ser substituídos pelos topos das bandas de valência e condução, respectivamente

Atendendo à simetria translacional, que implica que as funções de onda do par devem satisfazer o teorema de Bloch (são, tal como as $|m\mathbf{k}\rangle$ funções de Bloch), ou seja, devem ser da forma

$$\Psi_{mn\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = U_{mn\mathbf{K}}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$$

em que $\mathbf{R}$ é o centro de gravidade, ou centro de massa, do par e $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$.

Para prosseguir deveríamos exprimir as funções $|mn\mathbf{K}\rangle$ em termos de somas de funções $|m\mathbf{k}\rangle$ e construir e diagonalizar a matriz de transformação.

Consideraremos seguidamente os casos limites da interacção electrão-buraco ser fraca e forte, em que o problema é relativamente simples.

5.5.2 EXCITÕES DE WANNIER E SUA REPRESENTAÇÃO

Os excitões de Wannier são pares *electrão-buraco* fracamente ligados e deslocalizados.

Na aproximação da massa efectiva as energias do electrão e do buraco são respectivamente (ver Fig.5.29)

$$W_n(\mathbf{k}) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{e} \quad W_m(\mathbf{k}) = E_m - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$$

em que E_n e E_m são os topos da banda de condução e da banda de valência, respectivamente, sendo portanto $E_n - E_m = E_G$, o valor do hiato.

Do ponto de vista formal, o par electrão-buraco (no seu conjunto) constitui um problema idêntico ao do átomo de hidrogénio—duas cargas de sinais contrários em interacção. Naturalmente, a interacção mais importante é a interacção (atractiva) de Coulomb

$$\langle n\mathbf{r}, m | g | n\mathbf{r}, m \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

em que $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ e n e m são bandas de energia de condução e de valência, respectivamente.

A equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$ para o par será

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right) \psi_{exc} = E_{exc} \psi_{exc} \quad (5.132)$$

Podemos separar esta equação em duas: uma respeitante ao movimento do centro de massa do par como um todo e outra para o movimento relativo das duas entidades. Para

tal, convém usar novas coordenadas, nomeadamente as coordenadas do centro de massa, $\mathbf{R}$, a distância entre o electrão e o buraco, $\mathbf{r}$, e os respectivos vectores $\mathbf{k}$ e $\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &= \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h & \mathbf{R} &= \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h} \\ \mathbf{k} &= \frac{m_e \mathbf{k}_e + m_h \mathbf{k}_h}{m_e + m_h} & \mathbf{K} &= \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h\end{aligned}$$

Usando as novas coordenadas e momentos, podemos então escrever a equação de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_h)} \nabla_{cm}^2 + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|} \right] \right\} \psi_{exc} = E_{exc} \psi_{exc} \quad (5.133)$$

O primeiro termo da chaveta corresponde ao movimento do centro de massa do par electrão-buraco e o parêntesis recto ao movimento relativo, que é idêntico ao problema do átomo de hidrogénio.

O movimento do centro de massa, que só tem energia cinética tem como solução uma onda plana da forma $\psi_{cm} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$, sendo o valor da energia $\frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)}$. O termo idêntico ao do átomo de hidrogénio tem naturalmente uma solução idêntica à do átomo de hidrogénio, da forma $F_{n\ell m}$, e um valor da energia $-\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$. Podemos então escrever a equação

$$\left[\frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \right] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} F_{n\ell m} = E_{exc} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} F_{n\ell m} \quad (5.134)$$

em que $F_{n\ell m}$ são funções idênticas às funções de onda do átomo de hidrogénio.

A função de onda do excitão é portanto da forma (a menos de factores de normaçoão)

$$\psi_{exc} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} F_{n\ell m}$$

que é, naturalmente uma função que satisfaz o teorema de Bloch (ver Fig.5.31)

No contexto desta aproximação, de Wannier, é habitual introduzir uma *permissividade eléctrica efectiva* $\epsilon = \kappa \epsilon_0$ (em que κ é a *constante dieléctrica efectiva*) ficando a energia do excitão $E_n(\mathbf{K})$ no esquema de bandas de energia

$$E_n(\mathbf{K}) = E_G - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} \quad (5.135)$$

a qual consiste na diferença E_G entre as bandas de valência e de condução—o hiato—, menos a energia de ligação (correspondente à energia do átomo de hidrogénio), mais a energia cinética do centro de gravidade do excitão (Fig.5.32). Os valores da energia dos

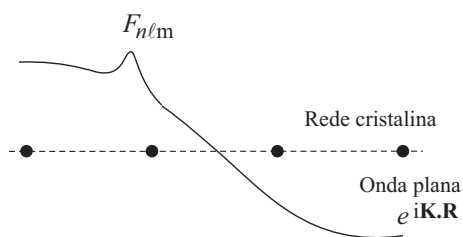


Figura 5.31: *Função de onda de Bloch para o excitão.*

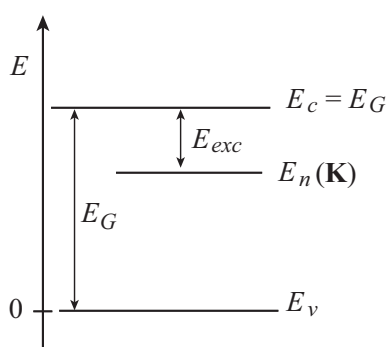


Figura 5.32: *Diagrama de níveis de energia para o excitão.*

excitões são da ordem de 2 a 6 meV, para $n = 1$. A função de onda $F_{n\ell m}$ é (idêntica à do átomo de hidrogénio para o estado 1s)

$$F_{n\ell m} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_{exc}^3} e^{-r/a_{exc}}, \quad a_{exc} = \frac{\varepsilon m_0}{\mu} a_0$$

em que m_0 é a massa do electrão e $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, o raio de Bohr, sendo os valores típicos do raio do excitão, a_{exc} , da ordem de 100 $\text{\AA}$, valores que são muito maiores do que as distâncias entre átomos.

5.5.3 EXCITÕES DE FRENKEL

Os excitões de Frenkel são fortemente ligados, e são localizados—o buraco está no mesmo átomo que o electrão ou na sua proximidade.

Um excitão de Frenkel é descrito como um estado excitado de um átomo (ou molécula), mas a excitação pode deslocar-se no cristal, tal como os excitões de Wannier.

A propagação de um excitão de Frenkel pode ser descrita por uma função de onda de Bloch como vimos na secção 4.5 (equação 4.37), sendo os valores da energia $E(\mathbf{k})$ para um caso simples de propagação ao longo de uma cadeia, na aproximação dos primeiros vizinhos, dados por

$$E(\mathbf{k}) = \sum_j^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{ij}$$

em que

$$\begin{aligned} H_{ii} &= E_{exc} \\ H_{i,i\pm 1} &= T, \quad (\text{integral de transferência}) \end{aligned}$$

O integral de Coulomb é a energia do excitão no átomo (ou molécula) e o integral de transferência é energia associada à transferência do excitão de um átomo para um dos seus primeiros vizinhos, $i+1$ e $i-1$. Os integrais entre vizinhos afastados consideram-se nulos: $H_{i,j'} = 0$ para $|i-j'| > 1$. Fazendo as correspondentes substituições, obtém-se:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= e^{ika} V + E_{exc} + e^{-ika} V = \\ &= E_{exc} + 2T \cos(ka), \quad k = \frac{2\pi}{Na} m; \quad m = -\frac{N}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \end{aligned} \quad (5.136)$$

Um exemplo típico de excitões de Frenkel é o caso do antraceno (ver Fig.5.33). A transição óptica entre o estado fundamental (singuleto) e os estado excitado tripleto que é, em princípio, proibida, é, de facto permitida, sendo possível produzir uma população razoável de excitões tripleto por irradiação com um feixe laser de 1.80 eV. Dois excitões

tripletos podem combinar-se para dar um excitão singuleto de energia 3.15 eV, sendo o excesso de energia dissipado por interação com fonões. O estado S_1 de 3.15 eV pode decair para o estado fundamental S_0 por uma transição permitida (fluorescência).

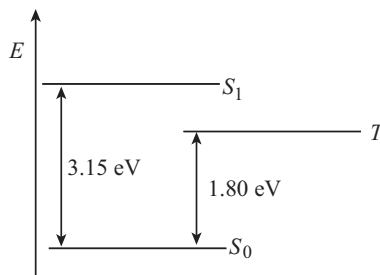


Figura 5.33: Diagrama de níveis de energia para os estados de excitação no antraceno.

A equação 5.130 implica a existência de bandas de excitação. No caso do antraceno, a largura da primeira banda do excitão é de 0,09 eV.

5.5.4 Processos transferência de energia durante a vida dos excitões

Os excitões de Frenkel movem-se nos semicondutores orgânicos por transferência não radiativa de energia entre *sites* (moléculas ou cadeias ou partes da mesma molécula ou cadeia).

São, em geral considerados dois processos ou mecanismos:

O mecanismo de Förster, de longo alcance, e que envolve a transferência de energia de um *site* dador para um *site* aceitador num único passo envolvendo a interação de Coulomb;



Neste caso a taxa de transferência é dada pela equação

$$k = \frac{1}{\hbar} \beta^2 \rho_E$$

em que ρ_E é a densidade de estados e está associada à sobreposição dos espectros, J entre a emissão do dador e a absorção do aceitador, β é o integral de acoplamento $\beta = \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle$, que tem um termo de Coulomb e um termo de permuta (*exchange*) $\beta = \beta^C - \beta^E$,

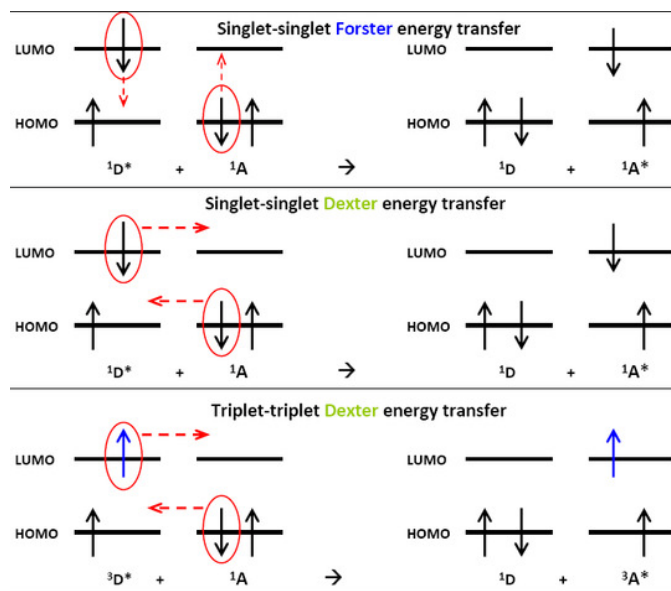


Figura 5.34: Diagramas de transferência de energia de Förster e Dexter.

$$k^C \sim \frac{f_D f_A}{R^6} J \quad k^E = e^{-2R/L} J$$

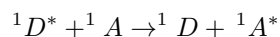
f_D, f_A são as forças dos osciladores do dador e do aceitador (que são proporcionais aos momentos de transição—quadrados dos momentos dipolares). No mecanismo de Förster predomina o termo de Coulomb. É também um processo de ressonância.

O mecanismo de Dexter, por vezes, chamado de curto alcance, colisional ou de permuta, envolve a troca de electrões. Embora semelhantes, as energias de Dexter diferem das de Förster pelo alcance da interacção e pelo tipo de mecanismo. A taxa de transferência é neste caso dominada pela interacção de permuta

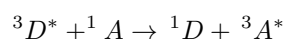
$$k^E = e^{-2R/L} J$$

em que R é a separação entre moléculas e L corresponde à soma dos raios de van der Waals dos dador e aceitador. A taxa de transferência decai exponencialmente com a distância e o mecanismo de permuta tem um alcance da ordem dos 10 Å—donde a designação de curto alcance. O mecanismo de troca é baseado no princípio da conservação do spin.

Transferência entre singletos:



Transferência entre tripletos:



A transferência singuleto-singuleto pode envolver a interação de Coulomb mas a tripleto-tripletto não envolve a interação de Coulomb pois tal violaria a conservação de spin.

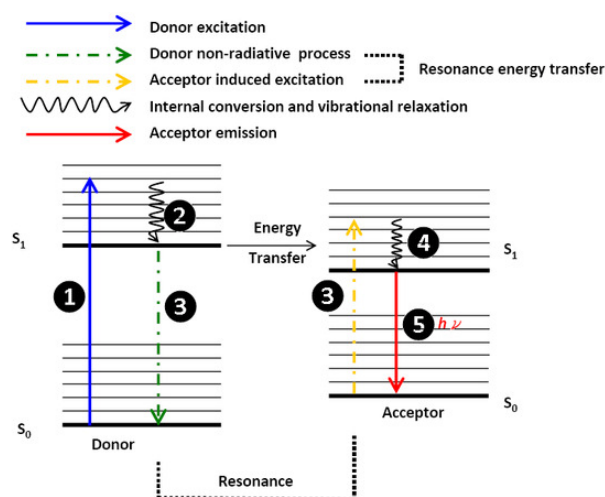


Figura 5.35: Diagrama de transferência de energia pelo mecanismo de ressonância de Förster

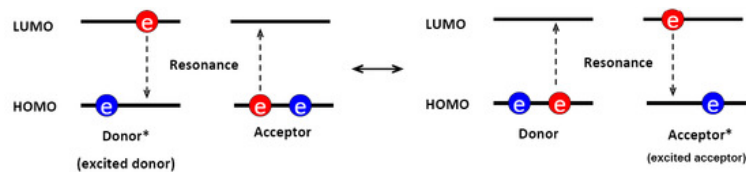


Figura 5.36: Ressonância de Förster por interação de Coulomb.

Há ainda um outro mecanismo de transferência de energia, o processo de aniquilação tripleto-tripletto, representado na figura 5.37: dois tripletos interagem aniquilando-se e gerando singletos.

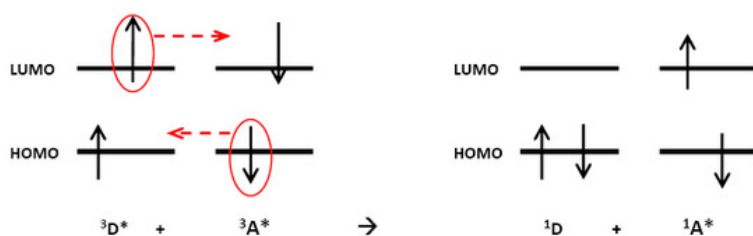


Figura 5.37: Esquema do processo de aniquilação tripleto-triplete

Em conclusão, as diferenças entre os mecanismos de Dexter e de Förster são as seguintes:

1. O mecanismo de Dexter envolve a sobreposição das funções de onda do dador e do aceitador tornando assim possível a permuta de electrões entre as orbitais respectivas.
2. A taxa de transferência de Dexter decresce rapidamente (exponencialmente) com a distância D-A e é em geral menos do que $10 \text{ \AA}$.
3. O mecanismo de Dexter pode ser usado para produzir excitões em moléculas de interesse.
4. O caso especial de aniquilação tripleto-triplete pode promover electrões a estados singuleto de maior energia pela troca de electrões entre dois tripletos (ver Fig. 5.38).

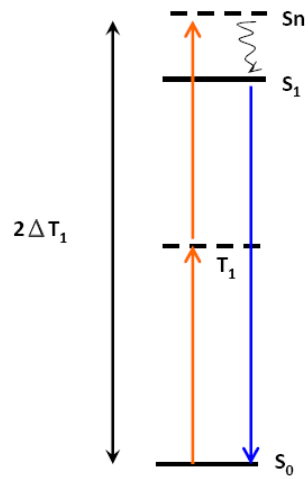


Figura 5.38: *Esquema do processo de aniquilação tripleto-triplete que gera um singuleto de maior energia*

CONCLUSÃO

5.6 CONCLUSÃO

Na tabela seguinte resumem-se as excitações elementares.

Tabela 5.4: *Excitações elementares*

Excitações colectivas (bosões)	Quase-partículas (fermiões)
Fonões (ondas de som)	Quase-electrões (electrões com as suas nuvens de interacções)
Plasmões (Flutuações ou ondas de densidade de carga)	Polarões (Electrões com nuvens de fonões)
Magnões (Flutuações ou ondas de densidade de spin)	Polaritões (Acoplamentos fonão-fonão)

Salienta-se, a seguir, a correspondência entre o hamiltoniano na notação normal e na notação de segunda quantização:

$$H = \sum_i H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) \quad \Rightarrow \quad H = E_0 + \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k + \sum_q \epsilon_q a_q^+ a_q + \text{interac.}$$

quase-partículas
excitações colectivas

□

5A SEGUNDA QUANTIZAÇÃO. REPRESENTAÇÃO DO NÚMERO DE OCUPAÇÃO

A descrição quântica das excitações elementares torna-se muito mais clara quando se usa a representação do *número de ocupação* ou formalismo de *segunda quantização* da teoria quântica do campo (*quantum field theory*), que usa como base o número de partículas que ocupam cada estado num conjunto completo de estados de partículas individuais. Este formalismo difere da primeira quantização que usa como base os estados de partículas individuais.

Nesta representação temos de distinguir entre bosões e fermiões.

Começemos com bosões.

Consideremos o hamiltoniano semelhante ao da equação 5.30

$$H = \frac{1}{2} \sum_k [P_k^* P_k + \omega_k^2 Q_k^* Q_k] \quad (5A.1)$$

em que Q e P são respectivamente coordenadas e momentos generalizados. Este hamiltoniano consiste numa soma de termos formalmente idênticos ao hamiltoniano do oscilador harmónico linear.

Os operadores Q e P satisfazem as relações de comutação

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'} \quad (5A.2)$$

Na subsecção 5.2.2 vimos as definições e algumas das propriedades de operadores do tipo a_k^+ e a_k que permitem escrever o hamiltoniano para o oscilador harmónico sob a forma

$$H = \sum_k \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad (5A.3)$$

Neste caso, a equação de Schrödinger pode ser escrita sob a forma

$$\sum_k \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \psi = \sum_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \psi, \quad n_k = 0, 1, 2, \dots \quad (5A.4)$$

donde resulta que temos

$$a_k^+ a_k \psi = n_k \psi \quad (5A.5)$$

podendo $a_k^+ a_k$ ser interpretado como o operador *número de partículas*, que se poderia mesmo designar por n_k ou se se preferir, por $\hat{n}_k$, embora seja quase sempre fácil ver se

se trata de um operador ou de um valor próprio: um operador é um símbolo e um valor próprio é um número real. Para não haver confusão vamos usar como operador $a_k^+ a_k$ e reservamos o n_k para valor próprio. Se designarmos o vector próprio ψ deste operador em termos do número de ocupação podemos escrever a equação 5A.5 como

$$a_k^+ a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle = n_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle \quad (5A.6)$$

De 5A.2 pode deduzir-se a relação de comutação para os operadores a_k^+ e a_k ,

$$\boxed{[a_k, a_k^+] = a_k a_k^+ - a_k^+ a_k = \delta_{kk'}} \quad (5A.7)$$

Os operadores a_k^+ e a_k têm por efeito, respectivamente:

$$\begin{aligned} a_k^+ |n_k\rangle &= \sqrt{n_k + 1} |n_k + 1\rangle \\ a_k |n_k\rangle &= \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle \end{aligned} \quad (5A.8)$$

De facto, pode demonstrar-se que [tente fazer as demonstrações!]

$$\begin{aligned} [a, a^+] &= aa^+ - a^+ a = 1 \\ [aa^+, H] &= [a^+ a, H] = a^+ aH - Ha^+ a = 0 \end{aligned} \quad (5A.9)$$

Da última expressão, vê-se que o hamiltoniano comuta com n , tendo portanto as mesmas funções próprias, isto é,

$$\begin{aligned} H \psi_n &= E_n \psi_n \\ a^+ a \psi_n &= n \psi_n \end{aligned} \quad (5A.10)$$

constituindo os ψ_n o conjunto completo das soluções da equação de Schrödinger para o oscilador harmónico linear.

Atendendo a 5A.9 e 5A.10 podemos calcular

$$a^+ a(a^+ \psi_n) = a^+(aa^+ \psi_n) = a^+(n+1)\psi_n = (n+1)(a^+ \psi_n) \quad (5A.11)$$

concluindo que

$$a^+ a(a^+ \psi_n) = (n+1)(a^+ \psi_n), \quad (5A.12)$$

o que implica que o operador a^+ aplicado a ψ_n faz subir o índice n de 1. De facto, aplicando a^+ a ψ_n vem

$$a^+ \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \quad (5A.13)$$

O factor $\sqrt{n+1}$ pode ser obtido se impusermos que ψ_{n+1} seja normada e fazendo com que o factor c que relaciona ψ_n com ψ_{n+1} seja real: tomando $a^+ \psi_n = c \psi_{n+1}$ e fazendo $\langle \psi_{n+1} | \psi_{n+1} \rangle = 1$, vem

$$\langle \psi_{n+1} | \psi_{n+1} \rangle = 1 = (1/c^2) \langle a^+ \psi_n | a^+ \psi_n \rangle = (1/c^2) \langle \psi_n | aa^+ | \psi_n \rangle \quad (5A.14)$$

e

$$aa^+ = n + 1 \quad (5A.15)$$

pelo que

$$\langle \psi_{n+1} | \psi_{n+1} \rangle = (1/c^2) \langle \psi_n | n+1 | \psi_n \rangle = \frac{n+1}{c^2}, \quad \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \frac{n+1}{c^2} = 1 \quad (5A.16)$$

donde

$$c = \sqrt{n+1} \quad (5A.17)$$

Analogamente, poderíamos mostrar que a é um operador, tal que

$$a \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1} \quad (5A.18)$$

Os operadores a^+ e a são chamados operadores de *criação* e de *aniquilação*, respectivamente, porque, quando aplicados a uma função de onda, criam ou aniquilam um quantum de energia, ou uma partícula (e.g., $\hbar\omega$). Também podem ser chamados *operadores de subida* e de *descida*, porque fazem subir e descer, respectivamente, o número quântico n .

Tudo isto implica que podemos obter o vector próprio $|n_1 n_2 \dots n_k \dots\rangle$ pela aplicação sucessiva do operador criação a_k^+ ao estado *vácuo* $|00 \dots 0 \dots\rangle$

$$|n_1 n_2 \dots n_k \dots\rangle = (a_k^+)^{n_k} \dots (a_1^+)^{n_1} |00 \dots 0 \dots\rangle \quad (5A.19)$$

Note-se que a relação de comutação 5A.7 da qual se deduzem muitas das propriedades dos operadores a^+ e a , só é válida para *bosões* (e.g., fonões, fotões).

Podemos também introduzir uma representação correspondente para *fermiões*. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, cada estado só pode ser ocupado por um fermião. Os n_k nos vectores próprios só podem portanto ter os valores 0 e 1. Temos então para os operadores *criação* e *aniquilação* de fermiões, que designaremos por c_k^+ e c_k , respectivamente

$$c_k^+ |0\rangle = |1\rangle, \quad c_k^+ |1\rangle = 0, \quad c_k |0\rangle = 0, \quad c_k |1\rangle = |0\rangle, \quad (5A.20)$$

Temos ainda de satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, isto é, a condição de que os vectores próprios sejam antissimétricos: na troca de duas partículas têm de mudar de sinal. Para definir essa troca, arranjam os n_k , por exemplo, de acordo com a magnitude dos valores próprios correspondentes. A relação equivalente a 5A.19 para a construção de um valor próprio a partir do vácuo

$$|0_1 1_2 1_3 \dots 1_k \dots\rangle = (-1)^{n+1} \dots c_k^+ \dots c_3^+ c_2^+ |0_1 0_2 0_3 \dots 0_k \dots\rangle \quad (5A.21)$$

deve então ser lida de modo a que são criadas sucessivamente partículas nos estados 2, 3, $\dots k$. A ordem dos estados é agora importante. A troca de duas partículas significa a

troca de dois $n_k, n_{k'}$ no vector próprio, portanto de acordo com 5A.21, a troca de dois c_k do lado direito. Para que a troca implique a mudança de sinal

$$c_k^+ c_{k'}^+ = -c_{k'}^+ c_k^+ \quad (5A.22)$$

e correspondentemente

$$c_k c_{k'} = -c_{k'} c_k, \quad c_k c_{k'}^+ = -c_{k'}^+ c_k, \quad (k \neq k') \quad (5A.23)$$

Para $k = k'$ a relação 5A.22 e a primeira das 5A.23 são igualmente válidas, uma vez que de 5A.20 os produtos $c_k^+ c_k^+$ e $c_k c_k$ dão zero. De 5A.20 vem que para a segunda equação de 5A.23

$$c_k c_k^+ |0\rangle = |0\rangle, \quad c_k^+ c_k |0\rangle = |0\rangle, \quad c_k c_k^+ |1\rangle = |0\rangle, \quad c_k^+ c_k |1\rangle = |1\rangle, \quad (5A.24)$$

e portanto

$$\boxed{c_k c_k^+ + c_k^+ c_k = 1 \quad \text{ou} \quad [c_k, c_{k'}^+]_+ = \delta_{kk'}} \quad (5A.25)$$

Conclui-se que nas relações de comutação para fermiões os comutadores são substituídos por anticomutadores $[c_k, c_{k'}^+]_+$. As relações 5A.20 e as relações de comutação levam a equações análogas a 5A.8 que descrevem o efeito dos operadores

$$\begin{aligned} c_k^+ |\dots n_k \dots\rangle &= \sqrt{1 - n_k} (-1)^{\nu_k} |\dots n_k + 1 \dots\rangle \\ c_k |\dots n_k \dots\rangle &= \sqrt{n_k} (-1)^{\nu_k} |\dots n_k - 1 \dots\rangle \end{aligned} \quad (5A.26)$$

em que $\nu_k = \sum_{i < k} n_i$. Assim, temos sinal positivo quando há um número par de estados no vector próprio à esquerda de n_k , e sinal negativo quando o número é ímpar.

Resta-nos ver como converter as equações da mecânica quântica da *representação-r* para a representação *número de ocupação* ou *segunda quantização*. Para fazer isso consideremos o caso mais simples de um operador hamiltoniano H que é construído por uma soma de hamiltonianos monopartícula $h(\mathbf{r}_i)$: $H = \sum_i h(\mathbf{r}_i)$.

Consideremos o caso de *bosões*. A função de onda, que é invariante mediante uma troca de partículas, é uma soma de todas as permutações de partículas

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\dots}} \sum_P P \phi_\alpha(r_1) \dots \phi_\alpha(r_{n_1}) \dots \phi_\omega(r_N) \quad (5A.27)$$

em que a soma é estendida a todas as permutações dos índices $\alpha, \dots, \omega$, e em que n_1 factores têm o índice α , n_2 factores o índice β , etc. O hamiltoniano pode escrever-se

$$\begin{aligned} H &= \sum_i h(\mathbf{r}_i) \\ H &= \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' | h | \lambda \rangle a_k^+ a_k \end{aligned} \quad (5A.28)$$

sendo

$$\langle \lambda' | h | \lambda \rangle = \int \phi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) h \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\tau \quad (5A.29)$$

Para fermiões, a função de onda muda sinal cada vez que duas partículas permutam. A função de onda será portanto a soma de todas as permutações de pares de partículas alternadamente com sinal mais e menos:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \quad (5A.30)$$

também habitualmente escrito sob a forma de determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{k_1}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_{k_2}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{k_N}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5A.31)$$

que em segunda quantificação se pode, por convenção, escrever:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = c_{k_N}^+ c_{k_{N-1}}^+ \dots c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ |0\rangle = \prod_{k_i} c_{k_i}^+ |0\rangle \quad (5A.32)$$

Esta representação interpreta-se como a criação sucessiva de electrões de momento $\mathbf{k}_i$, a partir do *vácuo*. A antissimetria das funções de onda supõe-se implícita, pelo que (5A.32) representa o determinante de Slater (5A.31).

Podemos escrever a função de onda conjugada de Ψ

$$\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} \dots c_{k_{N-1}} c_{k_N} \quad (5A.33)$$

E o hamiltoniano

$$\begin{aligned} H &= \sum_i h(\mathbf{r}_i) \\ H &= \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k \end{aligned} \quad (5A.34)$$

em que os ϵ_k são os valores próprios da energia das quase-partículas.

Por sua vez, os elementos matriciais envolvendo dois estados electrónicos podem escrever-se como

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k, k'} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle c_{k'}^+ c_k, \quad \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int \phi_{k'}^*(\mathbf{r}) V \phi_k(\mathbf{r}) d\tau \quad (5A.35)$$

E a interacção entre dois electrões

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle c_{k_4}^+ c_{k_3}^+ c_{k_2} c_{k_1} \quad (5A.36)$$

em que

$$\langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle = \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_{k_4}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{k_3}^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) \quad (5A.37)$$

INTERACÇÕES ELECTRÃO-FONÃO. PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE

6.1 INTRODUÇÃO

Na descrição do modelo de bandas, os electrões num sólido são quase-partículas que ocupam estados monoelectrónicos, descritos por funções de Bloch $|n, \mathbf{k}, \sigma\rangle$, em que n é o índice de banda, $\mathbf{k}$, o vector de onda do electrão e σ , o spin. No final do capítulo 4, vimos já algumas das consequências da estrutura de bandas para as propriedades de semicondutores.

Neste capítulo vamos ver como as *interacções electrão-fonão* influenciam as propriedades de sistemas com muitos electrões, e em particular as propriedades de transporte.

Vamos ocupar-nos de electrões numa só banda, a banda de condução, pelo que omitiremos o índice n sempre que não haja ambiguidade. Também omitiremos o spin, uma vez que nas transições no interior da banda de condução a orientação do spin se mantém. O electrão será então descrito apenas pelo seu vector de onda $\mathbf{k}$.

Por seu turno, os *fonões* são excitações da rede cristalina. O estado vibracional da rede é caracterizado pelo número de fonões dos estados de vector de onda $\mathbf{q}$ e do ramo j do espectro de dispersão $\omega_j(\mathbf{q})$.

A interacção *electrão-fonão* envolve a *aniquilação* (absorção) ou *criação* (emissão) de um fonão ($\mathbf{q}$) que provoca a variação do estado do electrão $|\mathbf{k}\rangle$ para o estado $|\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\rangle$. Na parte de cima da figura 6.1 representam-se estes dois processos. Em primeiro lugar

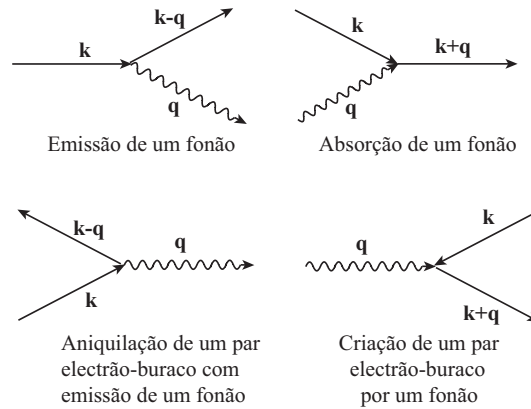


Figura 6.1: *Diagramas de interacção electrão-fonão e electrão-buraco. Se se supuser o tempo a decorrer da esquerda para a direita, os electrões a andar para trás representam buracos, e os gráficos da segunda linha representam processos de aniquilação e de criação de pares electrão-buraco.*

estamos interessados no grau de ocupação dos estados electrónicos.

As propriedades dos sólidos estão directamente relacionadas com a sua estrutura e morfologia e com a estrutura de bandas, densidade de estados e grau de ocupação.

O cálculo das propriedades dos sólidos envolve normalmente, como já vimos, o cálculo do número de electrões—a densidade electrónica, n , na banda de condução que se obtém pelo integral

$$n = \int_0^\infty D(E) f_0(E) dE \quad (6.1)$$

em que $D(E)$ é a densidade de estados e $f_0(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

Os limites de integração implicam que a largura de banda é muito maior do que $k_B T$. Designaremos por $f_0(E)$ a distribuição de Fermi-Dirac no equilíbrio termodinâmico e por $f(E)$, a mesma, fora do equilíbrio. Assim,

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (6.2)$$

na qual μ é o potencial químico (energia de Fermi termodinâmica), definido como a energia livre de Helmholtz de um electrão que fosse adicionado a um conjunto de N electrões, $\mu = F_{N+1} - F_N$. ($F = U - TS$; U = energia interna, S = entropia).

Recorde-se que quando $T \rightarrow 0$

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} f_0 = 1 & \text{para } E < \mu \\ \lim_{T \rightarrow 0} f_0 = 0 & \text{para } E > \mu \end{cases}$$

pelo que, por definição de nível de Fermi, como último nível preenchido a $T = 0$ K, vem:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \mu_0 = E_F$$

Vimos no capítulo 2, que, mesmo a temperaturas da ordem da ambiente, μ difere de E_F em apenas cerca de 0.01%, podendo quase sempre fazer-se a aproximação

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (6.3)$$

6.2 EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN

Nos processos de interacção electrão-fonão há troca de momento e de energia entre os electrões e a rede. Esta interacção é da maior importância quando os dois sistemas não estão em equilíbrio termodinâmico. Quando se aplica um campo eléctrico a um sólido, os

electrões são acelerados e a energia absorvida é dissipada nas vibrações da rede cristalina, ou seja, com a emissão de fonões. Neste processo estabelece-se um regime de corrente estacionária no qual a aceleração dos electrões pelo campo eléctrico é compensada pela sua desaceleração com emissão de fonões. A energia assim dissipada é a responsável, em particular, pelo efeito Joule (aquecimento do sólido). Quando se deixa de aplicar o campo eléctrico, os processos de interacção reestabelecem a situação de equilíbrio termodinâmico. A interacção electrão-fonão não é a única responsável pela dissipação de energia no sistema electrónico. Muitos outros processos contribuem para essa dissipação, tais como a difusão devida a imperfeições da rede, impurezas, limites de grão, etc. Neste capítulo limitar-nos-emos à interacção electrão-fonão, e consideraremos o sólido como infinito e perfeito. O transporte de carga ou de energia é assim influenciado pela interacção electrão-fonão e constitui um dos temas mais importantes da física do estado sólido. As propriedades de transporte podem, em princípio, ser calculadas se conhecermos o número de electrões com um dado momento e num dado local, em função do tempo. A função de distribuição correspondente deriva da chamada equação de Boltzmann, que pode ser resolvida, em muitos casos, na aproximação de um tempo de relaxação, que é a constante de tempo do decaimento exponencial da perturbação do sistema electrónico. Além da perturbação do sistema electrónico devida ao campo devemos também considerar as perturbações ao sistema de fonões provenientes de variações da temperatura.

A substituição da distribuição de Boltzmann pela distribuição de Fermi-Dirac que é equivalente à introdução do princípio de exclusão de Pauli, permite, mesmo utilizando um tratamento semiclássico, obter resultados satisfatórios desde que os estados electrónicos possam ser descritos em termos de grupos de onda e se limitarmos o nosso estudo ao movimento de electrões em meios cujas heterogeneidades sejam a uma escala macroscópica. Essa limitação reside no facto de que a construção de grupos de onda gera uma incerteza na energia das partículas em estudo. No contexto desta limitação, é possível definir uma probabilidade de ocupação de estados que seja função não só do momento e do tempo, mas também da posição¹. Podemos escrever essa função de distribuição $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$. Pretendemos estudar a quantidade $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ — a concentração local de portadores (electrões ou buracos), no estado $\mathbf{k}$, na vizinhança do ponto $\mathbf{r}$.

A qualquer temperatura, T , a função de distribuição de equilíbrio será a distribuição de Fermi-Dirac $f_0(E)$. Podemos obter o número total de electrões (densidade electrónica) numa dada região do espaço conjunto dos momentos e das posições (espaço das fases) por simples integração no espaço dos momentos e no espaço real

Em equilíbrio térmico a contribuição para a densidade electrónica dos electrões numa banda $E(\mathbf{k})$ com vector de onda no elemento de volume do espaço recíproco $d\mathbf{k}$ é dado

¹Note-se, no entanto, que o princípio de incerteza implica que, em sistemas (quânticos) microscópicos não se possam definir simultaneamente o momento e a posição de uma partícula.

por

$$f[E(\mathbf{k})] \frac{dN}{d\mathbf{k}} d\mathbf{k} = f[E(\mathbf{k})] \frac{2}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} = \frac{d\mathbf{k}/4\pi^3}{1 + e^{[E(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T}} \quad (6.4)$$

em que $dN/d\mathbf{k}$ é a densidade de estados, sendo, naturalmente, $f[E(\mathbf{k})]$ a probabilidade desses estados estarem ocupados.

Como vimos no final do capítulo 4, só as bandas parcialmente preenchidas precisam de ser consideradas quando se calculam as propriedades de um sólido. De facto, como vimos, uma banda totalmente preenchida não pode contribuir para correntes eléctricas ou térmicas. Temos então para o número total de electrões (densidade electrónica) numa dada região do espaço dos momentos e do espaço real,

$$dn = \frac{1}{4\pi^3} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{k} d\mathbf{r}, \quad d\mathbf{k} = d^3k, \quad d\mathbf{r} = d^3r \quad (6.5)$$

Fazendo a restrição $f \leq 1$, satisfazemos o princípio de exclusão de Pauli.

A definição desta função de distribuição requer uma aproximação semiclássica na medida em que estamos, de certo modo, a especificar simultaneamente o momento e a posição dos electrões. Procuremos agora uma equação que descreva as variações da função de distribuição ao longo do tempo e que sirva de base ao cálculo das propriedades de transporte.

Para tal, fixemos a nossa atenção num valor particular do momento e numa posição particular do sistema e procuremos a derivada da função de distribuição em ordem ao tempo. Poderíamos recorrer ao teorema de Liouville que estabelece que a densidade de pontos no espaço das fases $(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ é constante ao longo das trajectórias de fase. É, no entanto, mais simples, chegar ao resultado desejado fazendo algumas considerações de ordem física.

Consideremos um estado ocupado, i.e. $f = 1$. Na presença de campos aplicados este estado evolui no espaço das fases de acordo com as equações semiclássicas, mas permanece ocupado e portanto f permanece igual a um. Se seguirmos a evolução de um estado vazio, $f = 0$, f também não varia com o tempo. Em quaisquer circunstâncias, a derivada total de f em ordem ao tempo será nula ao longo das trajectórias no espaço das fases. A equação $\frac{df}{dt} = 0$ dar-nos-ia directamente uma equação de transporte.

Devemos, no entanto, admitir a possibilidade de o electrão sofrer colisões (processos irreversíveis) que não estão incluídas nos campos aplicados. Num processo colisional, o momento do electrão vai variar dando um salto descontínuo no espaço das fases. Então, a equação de transporte deverá ser da forma $\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}}$ em que o segundo termo

representa a variação da função de distribuição devida a colisões. Podemos agora escrever a forma geral da equação de transporte, que é a famosa equação de Boltzmann.

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} \quad (6.6)$$

Vejamos o significado físico de alguns dos termos da equação. O termo $\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t}$ é a variação do momento com o tempo, num dado ponto da trajectória. Corresponde portanto à força, $\mathbf{F}$, ($\mathbf{F} = \hbar \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t}$) aplicada nesse ponto e nesse instante. O termo $\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}$ é a variação da posição na trajectória para um dado valor do momento. $\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ é a velocidade do grupo de onda, $\mathbf{v}$. Podemos então reescrever a equação de transporte

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} \quad (6.7)$$

Vejamos o significado físico desta equação.

A taxa de variação da função de distribuição para uma dada posição e momento, tem três contribuições. A primeira é um termo de deslocação—os electrões deslocam-se com uma velocidade $\mathbf{v}$ e se a função de distribuição varia no espaço, o número de electrões que saem dessa região difere do número dos que nela entraram. O segundo termo representa a variação da função de distribuição devida à variação de momento, em consequência da aceleração provocada pela força $\mathbf{F}$. Finalmente, o terceiro termo representa a variação da função de distribuição no tempo, devida a colisões. Se considerarmos apenas colisões elásticas, podemos escrever

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} = \int \left\{ f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] - f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] \right\} Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' \quad (6.8)$$

em que o primeiro termo do integral representa o processo de dispersão de $\mathbf{k}'$ para $\mathbf{k}$, o segundo termo, o processo de dispersão de $\mathbf{k}$ para $\mathbf{k}'$ e $Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = Q(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ representa a probabilidade de transição se $\mathbf{k}$ estiver ocupado e $\mathbf{k}'$ vazio (ou vice-versa).

Devido à complexidade dos processos colisionais, que além do mais são irreversíveis, tornando o seu tratamento matemático extremamente difícil, é usual fazer os cálculos no contexto da *aproximação do tempo de relaxação*. É claro que se a função de distribuição fosse a distribuição de equilíbrio, não haveria variação de f devido às colisões. No entanto, se a distribuição difere da distribuição de equilíbrio, é de esperar que decaia exponencialmente com o tempo para a sua forma de equilíbrio. Esta premissa pode ser posta sob a forma

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} = - \frac{f - f_0}{\tau} = - \frac{f_1}{\tau} \quad (6.9)$$

em que τ é o tempo de relaxação.

A aproximação do tempo de relaxação implica que a distribuição das partículas dispersas (*scattered*) é independente da distribuição das partículas incidentes; que se tivermos uma distribuição de equilíbrio inicialmente, as colisões não a vão alterar; e que τ é uma função das propriedades dos electrões, $\tau = \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, mas não de nenhum mecanismo colisional particular.

Por integração de (6.9), atendendo a que, no equilíbrio, $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$, obtém-se

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau}$$

Esta aproximação é bastante razoável e está de acordo com um grande número de factos experimentais. É, no entanto evidente que não será válida nos detalhes dos processos colisionais a nível microscópico. Usando a forma (6.7), podemos escrever a equação de transporte sob a forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (6.10)$$

Na maior parte dos casos, estamos interessados em estudar o efeito de campos aplicados e procuramos uma resposta linear. Quer dizer que podemos escrever a função de distribuição sob a forma $f = f_0 + f_1$, em que f_0 é a distribuição de equilíbrio baseada na densidade electrónica média (que não varia com a posição) e f_1 é o desvio relativamente ao equilíbrio. Se substituirmos na equação (6.10) e retivermos apenas os termos de primeira ordem (lineares nos campos aplicados), obtemos a *equação de Boltzmann linearizada*.

No estado estacionário, o primeiro termo da equação (6.10) será nulo. Por outro lado,

$$f_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu)/k_B T}} = f_0[E_n(\mathbf{k})] \quad (6.11)$$

em que μ é o potencial químico e $E_n(\mathbf{k})$ corresponde à banda de energia.

Podemos então escrever (6.10) como

$$-\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{-e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}} \quad (6.12)$$

substituindo $f = f_0 + f_1$, vem²

$$-\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T - \frac{-e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k f_0 = -\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_1 + \frac{-e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k f_1$$

e finalmente, fazendo $f_0 = f_0(E - \mu/k_B T)$ e calculando a derivada em ordem a $\mathbf{r}$:

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v}_k \cdot \left[-\frac{E - \mu}{T} \nabla T + (-e) \left(\mathbf{E} - \frac{1}{-e} \nabla \mu \right) \right] = -\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_1 + \frac{-e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k f_1 \quad (6.13)$$

²Representamos o gradiente (em ordem a $\mathbf{r}$), por ∇ (ou $\nabla_{\mathbf{r}}$), sendo $\nabla_{\mathbf{k}}$, o gradiente em ordem a $\mathbf{k}$.

Esta é a equação de Boltzmann linearizada (desprezamos $\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_1$, que seria da ordem de $\mathbf{E}^2$). Substituindo (6.11) em (6.13), obtemos uma equação integro-diferencial para $f_1(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ —a *distribuição fora do equilíbrio*.

6.2.1 CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA

Se tivermos um campo $\mathbf{E}$, num meio "infinito" mantido a T constante, então podemos tomar apenas o termo da equação (6.13) que contém o campo eléctrico

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-e) \mathbf{E} = -\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}} = \int \left[f_1(\mathbf{k}) - f_1(\mathbf{k}') \right] Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' \quad (6.14)$$

obtém-se a condutividade eléctrica, σ .

Utilizando a aproximação do tempo de relaxação

$$-\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}} = \frac{f_1}{\tau}$$

e substituindo na equação (6.13), vem

$$f_1 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-e) \mathbf{E} \quad (6.15)$$

Note-se que usámos $(-e)$ para a carga do electrão. Se os portadores fossem "buracos" deveríamos substituir $(-e)$ por $(+e)$.

Da expressão (6.15) vem para a densidade de corrente,

$$\mathbf{j} = -e \frac{1}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f d^3k = -e \frac{1}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_1 d^3k = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int d^3k \frac{\partial f_0}{\partial E} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \quad (6.16)$$

uma vez que $\int e \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_0 d^3k = 0$.

Para simplificar, vamos considerar um cristal de simetria cúbica e supor que o campo é aplicado na direcção x , i.e., $\mathbf{E} = E_x \mathbf{e}_x$. Quando integrarmos, a única componente da corrente será a componente em x . Podemos portanto substituir $\mathbf{v}$ por v_x e fazer a média $\langle v_x^2 \rangle = v^2/3$. Obtemos

$$j_x = \frac{2e^2 \tau E_x}{3(2\pi)^3} \int d^3k v^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (6.17)$$

que podemos transformar num integral em E^4 . Atendendo ainda que $(-\frac{\partial f_0}{\partial E})$ é uma função $\delta(E - E_F)$, como já se referiu (cap. 2). De facto, a função $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ tem um pico

³A integranda é uma função ímpar, através de $\mathbf{v}$ e f_0 é par, i.e., $f_0(\mathbf{k}) = f_0(-\mathbf{k})$.

⁴ $d^3k = \int_{S(E)} \frac{dS}{\nabla_{\mathbf{k}} E} dE$

muito acentuado para $E = E_F$, como se viu—a distribuição de Fermi-Dirac decai rapidamente de um para zero, na vizinhança da energia de Fermi, sendo portanto $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ aproximadamente da forma de um função delta negativa. Vem

$$j_x = \frac{2e^2\tau E_x}{3(2\pi)^3} \int dE \left[\int_{S(E)} \frac{dS}{\nabla_k E} v^2 \delta(E - E_F) \right] \quad (6.18)$$

Integrando em E ao longo da superfície de energia constante e utilizando a expressão da velocidade. Obtém-se então

$$j_x = \frac{2e^2\tau E_x}{3(2\pi)^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{(\nabla_k E)} \frac{1}{\hbar^2} (\nabla_k E)^2 \delta(E - E_F) = \frac{2e^2\tau E_x}{3(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \int_{S(E)} dS \frac{1}{\hbar} (\nabla_k E) \delta(E - E_F) \quad (6.19)$$

que se pode integrar em superfície tendo em conta que a função $\delta(E - E_F)$ implica que a integração seja ao longo da superfície $E = E_F$, podendo-se extrair a condutividade

$$\sigma = \frac{e^2\tau}{12\pi^3\hbar} \langle v_F \rangle S_F \quad (6.20)$$

em que

$$\langle v_F \rangle = \frac{1}{S_F} \int_{S(E_F)} dS |\mathbf{v}(\mathbf{k})| = \frac{1}{S_F} \int_{S(E_F)} dS \left| \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_k E \right) \right|$$

é a velocidade média sobre a superfície de Fermi e S_F a área da superfície de Fermi.

Podemos escrever esta expressão sob a forma

$$\sigma = \frac{n_{ef} e^2 \tau}{m^*} \quad (6.21)$$

sendo n_{ef} a densidade electrónica efectiva, dada por

$$n_{ef} = \frac{m^*}{12\pi^3\hbar^2} \int_{S(E_F)} dS |\nabla_k E| \quad (6.22)$$

Chegamos assim a uma expressão para a condutividade eléctrica em termos de um tempo de relaxação, τ , que é equivalente ao tempo médio entre colisões na teoria clássica; de uma densidade electrónica efectiva, n_{ef} , que depende apenas da forma da superfície de Fermi e do gradiente em k de $E(\mathbf{k})$ (derivada em ordem a $\mathbf{k}$) na superfície de Fermi ($\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$). Vê-se assim, como seria de esperar, que a condutividade está associada aos electrões na vizinhança do nível de Fermi.

Note-se que se calcularmos a densidade electrónica efectiva na aproximação do gás de Fermi (modelo de ondas planas), teremos

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad (\nabla_k E)_{k_F} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right)_{k_F} = \frac{\hbar^2 k_F}{m^*}$$

e o integral de superfície $= 4\pi k_F^2$, obtendo-se portanto

$$n_{ef} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = n \quad (6.23)$$

que é, naturalmente, equivalente à expressão (2.13).

A fórmula (6.15) mostra que f_1 só tem valor elevado na superfície de Fermi. Alguma densidade de portadores é adicionada ao lado onde $\mathbf{v}_k \cdot e\mathbf{E}$ é positivo, onde os electrões são acelerados pelo campo. A mesma quantidade é subtraída do outro lado (Fig. 6.2) Formalmente, esta translação da esfera de Fermi pode ser obtida do seguinte modo:

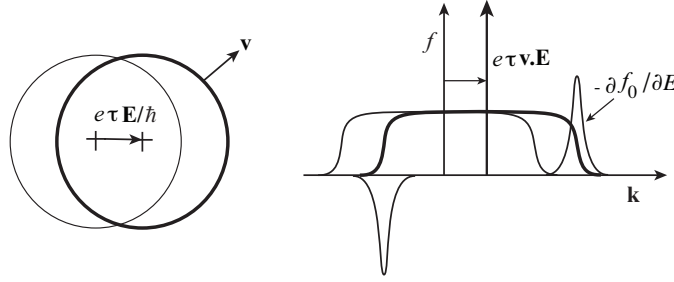


Figura 6.2: A função f_1 só tem um valor elevado na superfície de Fermi. É adicionada alguma densidade electrónica ao lado onde $\mathbf{v}_k \cdot e\mathbf{E}$ é positivo, isto é, onde os electrões são acelerados pelo campo. A mesma quantidade é subtraída do outro lado.

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \frac{e\tau}{\hbar} \mathbf{E} = f_0 \left(\mathbf{k} - \frac{e\tau}{\hbar} \mathbf{E} \right) \quad (6.24)$$

Podemos também escrever

$$f = f_0 \left[E(\mathbf{k}) - e\tau \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{E} \right] \quad (6.25)$$

isto é, é como se cada electrão no estado $\mathbf{k}$ tivesse ganho uma energia $\delta E_{\mathbf{k}}$ entre colisões

$$\delta E_{\mathbf{k}} = e\tau \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{E} \quad (6.26)$$

Esta quantidade corresponde ao argumento para o método cinético de Drude, em que esta energia extra adquirida entre colisões é equivalente a uma velocidade de deriva $\delta \mathbf{v}$ na direcção do campo

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{v} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{v}} &= e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \tau \\ \delta \mathbf{v} &= \frac{e\tau}{m} \mathbf{E} \end{aligned} \quad (6.27)$$

e se tivéssemos n partículas por unidade de volume, sendo $\mathbf{j} = ne\delta\mathbf{v}$, vem $\sigma = ne^2\tau/m$. Para metais, assumindo o modelo do gás de electrões livres, poderíamos ter escrito (6.20) como

$$\sigma = \frac{1}{3} (e v_F)^2 \tau D(E_F) \quad (6.28)$$

que realça que a condutividade só depende das propriedades dos electrões junto ao nível de Fermi, e que estes electrões transportam uma corrente elevada, $(e v_F)$, em vez de uma alta densidade de electrões a derivar lentamente, como assume o método cinético.

Para um semiconductor, a fórmula cinética é apropriada

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (6.29)$$

em que

$$\mu_{e,h} = \frac{e \tau_{e,h}}{m_{e,h}^*} \quad (6.30)$$

sendo e a carga elementar, e referindo-se os índices e e h a electrões e buracos, respectivamente.

O problema que fica por resolver é o do cálculo do tempo de relaxação, τ . É um problema extremamente complexo, uma vez que envolve processos colisionais microscópicos irreversíveis. Não vamos aqui abordar esse problema em detalhe. Façamos, no entanto algumas considerações.

6.2.2 TEMPO DE RELAXAÇÃO E CONDUTIVIDADE NOS METAIS

Se admitirmos que uma contribuição para o termo colisional da equação de transporte de Boltzmann é devido a transições $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$, (ver parte de cima da Fig.6.1) envolvendo fonões (interacção electrão-fonão). A variação da função de distribuição é devida a processos em que os electrões saem do elemento de volume d^3k e a processos em que os electrões entram no elemento de volume d^3k .

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col} = \int [f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}] Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d^3k' \quad (6.31)$$

em que $Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ é a probabilidade das transições. Se as transições forem elásticas

$$Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' = \delta(E - E') D(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\Omega' dE$$

em que $d\Omega'$ é o elemento de ângulo sólido na direcção de $\mathbf{k}'$. A magnitude de $\mathbf{k}'$ é fixa pela conservação de E .

Integrando a equação 6.14 vem

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} = \tau \int_{SF} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}'_{\mathbf{k}}) \cdot \mathbf{E} D(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\Omega' \quad (6.32)$$

Esta equação é verificada quando temos uma superfície de Fermi esférica, com $|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|$ constante, e $D(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = D(\theta)$. Vem logo

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) D(\theta) d\Omega' \quad (6.33)$$

O tempo de relaxação é portanto inversamente proporcional a um integral da probabilidade de dispersão sobre todos os processos de dispersão, mas ponderado através do factor $(1 - \cos \theta)$ a favor dos que envolvem dispersão com grandes ângulos.

A conservação do momento cristalino, $\mathbf{k}$, e da energia implicam que

$$E_{\mathbf{k}} = E'_{\mathbf{k}} \pm \hbar \omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (6.34)$$

em que o sinal $+$ ($-$) se refere a emissão (absorção) de fonões. Esta equação limita o número de fonões que podem participar em processos colisionais a processos envolvendo apenas um fonão, nomeadamente

$$\omega(\mathbf{q}) = \pm \frac{1}{\hbar} [E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}] \quad (6.35)$$

Consideremos, em primeiro lugar, o limite das altas temperaturas, para o qual $k_B T \gg \hbar \omega(\mathbf{q})$ para os modos possíveis, i.e., para temperaturas acima da temperatura de Debye, θ_D . Neste limite, o número de fonões de frequência ω é

$$n(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega(\mathbf{q})} \quad (6.36)$$

Assim, o número total de fonões que participam nestes processos é directamente proporcional a T e portanto a resistividade será também proporcional a T (e a condutividade inversamente proporcional a T), mais concretamente, poderia demonstrar-se que

$$\tau \approx \frac{2\hbar}{k_B T} \quad (6.37)$$

Note-se que τ depende da energia dos electrões intervenientes nas colisões através dos seus vectores de onda, $\mathbf{k}$. No entanto, nos metais simples, esses electrões estão na vizinhança do nível de Fermi, pelo que é aceitável utilizar um único τ , que é inversamente proporcional à temperatura.

A condutividade será portanto dada por

$$\sigma = \frac{n_{ef} e^2}{m^*} \frac{2\hbar}{k_B T}; \quad T \gg \theta_D \quad (6.38)$$

A baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$) a situação é mais complicada. Em primeiro lugar, só os fonões que satisfazem a condição $\hbar\omega(\mathbf{q}) \leq k_B T$ podem ser absorvidos ou emitidos. Só estes existem em número apreciável para poderem ser absorvidos. Por outro lado, uma vez que só existem níveis electrónicos não ocupados na vizinhança de E_F (nomeadamente, com energias no intervalo $E_F \pm k_B T$) só podem ser emitidos fonões com energias nessa gama. Um cálculo relativamente sofisticado levaria⁵ a um resultado em que τ seria proporcional a T^{-5} .

$$\sigma \sim \frac{1}{T^5}; \quad T \ll \theta_D \quad (6.39)$$

Estes resultados são os que se observam para a maior parte dos metais simples. Note-se, no entanto, que existem outros mecanismos colisionais que afectam a condutividade, nomeadamente envolvendo impurezas.

6.2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA E EFEITOS TERMOELÉCTRICOS

Consideremos agora portadores na presença de gradientes de temperatura (∇T) e campo $\mathbf{E}$. Utilizando a aproximação do tempo de relaxação, podemos escrever

$$f_1 = f - f_0 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e \left(\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu \right) + \frac{E(\mathbf{k}) - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \quad (6.40)$$

Se escrevermos a densidade de corrente e o fluxo de calor como

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -e \frac{1}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f d^3 k \\ \mathbf{j}_q &= \frac{1}{4\pi^3} \int [E(\mathbf{k}) - \mu] \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f d^3 k \end{aligned} \quad (6.41)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= e^2 \mathbf{K}^{(0)} \cdot \mathbf{E}' + \frac{e}{T} \mathbf{K}^{(1)} \cdot (-\nabla T) \\ \mathbf{j}_q &= e \mathbf{K}^{(1)} \cdot \mathbf{E}' + \frac{1}{T} \mathbf{K}^{(2)} \cdot (-\nabla T) \end{aligned} \quad (6.42)$$

em que os $\mathbf{K}$ são tensores cujas componentes são da forma⁶

$$K_{\alpha\beta}^{(n)} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{\tau}{\hbar} \int dE [E(\mathbf{k}) - \mu]^n \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \int v_{F\alpha} v_{F\beta} \frac{dS}{|\mathbf{v}_F|} \quad (6.43)$$

em que dS é um elemento de superfície de energia constante, e $\mathbf{E}' = \mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu$.

⁵Ver, por exemplo, Harrison, "Solid State Theory" pag.418 ou Ashcroft pag.524.

⁶Ver Ashcroft e também http://www.itp.phys.ethz.ch/education/lectures_fs11/solid e especialmente http://www.itp.phys.ethz.ch/education/lectures_fs11/solid/notes.pdf

No caso em que $T \ll T_F$ os tensores $\mathbf{K}$ podem calcular-se recorrendo à expansão em série de Taylor do tipo.

$$\int \phi(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = \phi(\mu) + \frac{1}{6} \pi^2 (k_B T)^2 \left[\frac{\partial^2 \phi(E)}{\partial E^2} \right]_{E=\mu} + \dots \quad (6.44)$$

CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica é o coeficiente do gradiente de temperatura para o fluxo de calor.

Experimentalmente, $\mathbf{E} = 0$ não é assegurado. A condição é pôr a amostra em circuito aberto, com $\mathbf{j} = 0$.

Da equação da densidade de corrente, $\mathbf{j}$, conclui-se que vai existir um campo eléctrico

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e^2} (\mathbf{K}^{(0)})^{-1} \mathbf{K}^{(1)} \frac{e}{T} \cdot \nabla T \quad (6.45)$$

Substituindo na equação de $\mathbf{j}_q$, vem

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{T} \mathbf{K}^{(1)} (\mathbf{K}^{(0)})^{-1} \mathbf{K}^{(1)} \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \mathbf{K}^{(2)} \cdot \nabla T = \frac{1}{T} \left(\mathbf{K}^{(2)} - \mathbf{K}^{(1)} (\mathbf{K}^{(0)})^{-1} \mathbf{K}^{(1)} \right) \cdot (-\nabla T) \quad (6.46)$$

Se fizermos $\mathbf{K}^{(1)} (\mathbf{K}^{(0)})^{-1} \mathbf{K}^{(1)} \approx 0$, (a correcção é desprezável para metais), vem

$$\boxed{\mathbf{j}_q = \kappa (-\nabla T)} \quad (6.47)$$

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{T} \mathbf{K}^{(2)}}$$

sendo κ , a condutividade térmica, e

$$\mathbf{K}^{(2)} = \frac{1}{3} \pi^2 (k_B T)^2 \mathbf{K}^{(0)}(\mu)$$

e, se fizermos

$$\sigma = e^2 \mathbf{K}^{(0)}$$

vem

$$\boxed{\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T} \quad (6.48)$$

que é a lei de Wiedermann-Franz.

Na condução eléctrica, cada electrão transporta a carga e , e é actuado por um campo $e\mathbf{E}$. A corrente por unidade de campo é proporcional a e^2 .

Na condução térmica, cada electrão transporta a energia térmica $k_B T$ e é actuado por uma força térmica $k_B \nabla T$. A relação entre κ e σ deve ser da ordem de $\frac{k_B^2 BT}{e^2}$. De (6.40) vem (fazendo $\mathbf{E}' = 0$)

$$f - f_0 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[\frac{E(\mathbf{k}) - \mu}{T} \right] \cdot (-\nabla T) \quad (6.49)$$

O efeito sobre f_0 é espalhar a distribuição do lado em que $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-\nabla T)$ é positivo, e aguçar do outro lado (Fig. 6.3)

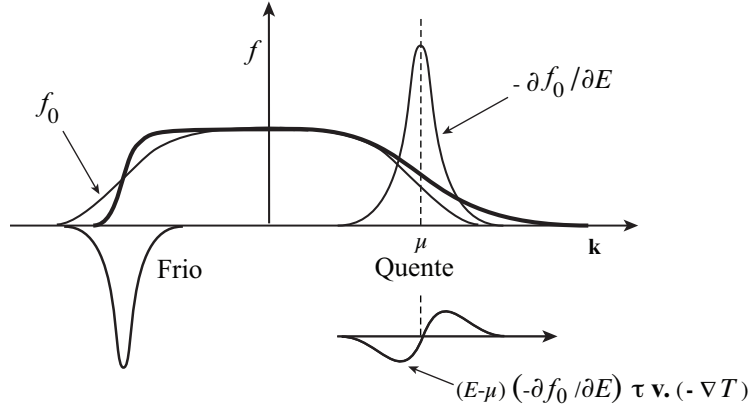


Figura 6.3: O efeito sobre f_0 é espalhar a distribuição do lado em que $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-\nabla T)$ é positivo, e aguçar do outro lado.

$$f = f_0 - (\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla T) \frac{\partial f_0}{\partial E} = f_0 (T - \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla T) \quad (6.50)$$

Os electrões na direcção de $\nabla T < 0$ (descendo o gradiente de temperatura) estão mais quentes da quantidade

$$\delta T = \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla T \quad (6.51)$$

enquanto que os que vão na direcção oposta estão mais frios do que a temperatura média do gás de electrões (Fig-6.4).

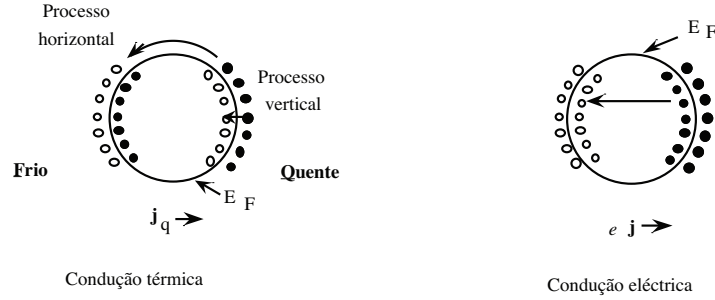


Figura 6.4: *Analogia com argumentos cinéticos.* Na condução térmica não há corrente. Os electrões quentes movem-se na direcção de $\mathbf{j}_q$ e os frios, na direcção oposta. Os electrões excitados acima de E_F , à direita, condensados dentro de E_F , à esquerda. Processo horizontal, elástico, Wiedemann-Franz. Processo vertical, inelástico.

EFEITOS TERMOELÉCTRICOS

Os efeitos termoelétricos têm origem na interacção entre as correntes eléctricas e térmicas.

A equação (6.45) mostra que um gradiente de temperatura gera um campo eléctrico $\mathbf{E}$. Num sólido isotrópico

$$\mathbf{j} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = \frac{1}{eT} \left((\mathbf{K}^{(0)})^{-1} \mathbf{K}^{(1)} \right) \nabla T = Q \nabla T \quad (6.52)$$

em que Q é o *poder termoelétrico absoluto* ou *coeficiente de Seebeck* (Fig.6.5).

$$Q = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\sigma'(E)}{\sigma} \Big|_{E=E_F} \quad (6.53)$$

em que

$$\sigma'(E) = \frac{\partial}{\partial E} \sigma(E) \Big|_{E=E_F}$$

Para os metais simples,

$$Q = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{N(E_F)}{n(E_F)} = -\frac{S}{ne} \quad (6.54)$$

que é a *entropia por electrão* e que pode ser estimada para baixas temperaturas:

$$Q = -\frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 T}{e E_F} = -\frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{e T_F}$$

Para o sódio e para o potássio, por exemplo, $T_F \approx 3 \times 10^4$ K, dando $Q = -14$ meV K⁻¹. No entanto, para o lítio e para o cézio, o sinal é diferente devido a efeitos de arrastamento de fonões (*phonon drag*)

Podemos considerar dois tipos de efeitos termoelétricos.

EFEITO DE SEEBECK

Estabelece-se um gradiente de temperatura numa amostra em circuito aberto Fig.6.5 . É observada uma força electromotriz, $\mathbf{E}$, tal que

$$\begin{aligned} \phi &= \int_0^1 \mathbf{E}_B dx + \int_1^2 \mathbf{E}_A dx + \int_0^2 \mathbf{E}_B dx \\ &= \int_2^1 Q_B \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_1^2 Q_A \frac{\partial T}{\partial x} dx \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (Q_A - Q_B) dT \end{aligned} \quad (6.55)$$

A tensão observada é o *Efeito de Seebeck* . Para medir o poder termoelétrico de um dado

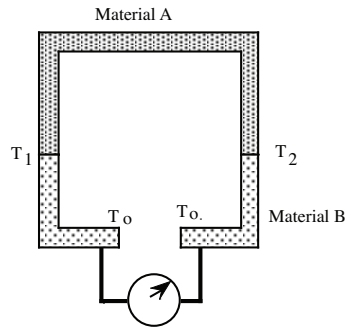


Figura 6.5: *Estabelece-se um gradiente de temperatura numa amostra em circuito aberto. A tensão observada é o efeito de Seebeck.*

material é necessário construir um circuito como o da Fig.6.6 com um metal, normalmente o ouro, cujo poder termoelétrico seja conhecido.

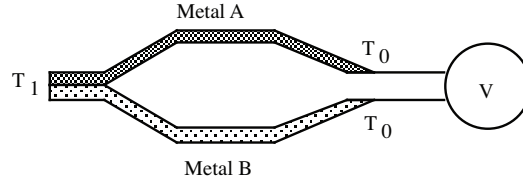


Figura 6.6: Esquema de um circuito para medir o poder termoelétrico. O voltímetro mede a diferença entre as tensões termoelétricas geradas pelo gradiente de temperatura ($T_1 - T_0$).

EFEITO DE PELTIER

Se mantivermos $\nabla T = 0$ e se se fizer passar uma corrente $\mathbf{j}$, usando uma bateria, (Fig.6.7) da equação de $\mathbf{j}$, vem

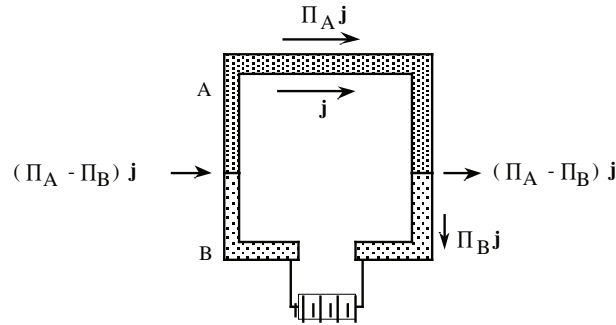


Figura 6.7: No material A, temos a corrente de calor $\Pi_A \mathbf{j}$ e no material B, a corrente de calor $\Pi_B \mathbf{j}$. Nas junções, o fluxo tem que se ajustar, dando origem ao efeito de Peltier, ficando uma junção mais quente e outra mais fria.

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_q &= e \mathbf{K}^{(1)} \mathbf{E} \\ \mathbf{j} &= e^2 \mathbf{K}^{(0)} \mathbf{E}\end{aligned}$$

e portanto

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{e} (\mathbf{K}^{(0)})^{-1} \mathbf{K}^{(1)} \mathbf{j} = \Pi \mathbf{j} \quad (6.56)$$

O coeficiente de Peltier pode, assim, ser definido como

$$\Pi = Q T$$

De acordo com a figura 6.7 é gerada uma contribuição para a corrente de calor

$$\mathbf{j}_q = (\Pi_A - \Pi_B)\mathbf{j} = T_0(Q_A - Q_B)\mathbf{j}$$

significando que se pode controlar a transferência de calor entre dois reservatórios por uma corrente eléctrica.

6.2.4 EFEITO DE HALL

Pode chegar-se a resultado idêntico ao obtido no segundo capítulo para o efeito de Hall, recorrendo à equação de transporte de Boltzmann. Conclui-se igualmente que quando se aplica um campo magnético a um sistema no qual flui uma corrente, há uma tendência para que os transportadores de carga sejam deflectidos lateralmente.

A equação de Boltzmann, na aproximação do tempo de relaxação, e na presença de um campo magnético, pode ser escrita como

$$e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \frac{f_1}{\tau} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k f_1 \quad (6.57)$$

Não podemos resolver esta equação em relação ao termo de primeira ordem, como fizemos no caso da condutividade, mas podemos tirar algumas conclusões plausíveis, baseadas no facto de que (como se pode inferir da equação), o campo magnético vai deflectir a distribuição. Podemos portanto tentar uma forma análoga à obtida no caso da condutividade, mas em que o campo eléctrico $\mathbf{E}$ é substituído por um vector geral $\mathbf{G}$, a definir. Façamos por analogia com (6.15)

$$f_1 = e\tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{G} \quad (6.58)$$

Podemos agora calcular a derivada de f_1 em relação a $\mathbf{k}$ ($\nabla_k f_1$) atendendo ainda a que $\hbar\mathbf{k} = m\mathbf{v}_k$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{k}} &= e\tau \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left[\left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{G} \right] = \\ &= e\tau \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \right] \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{G} + \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial \mathbf{v}_k}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{G} \right\} = \\ &= e\tau \left[\frac{\partial^2 f_0}{\partial E \partial \mathbf{k}} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{G} + \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\hbar}{m} \cdot \mathbf{G} \right] = \\ &= e\hbar\tau \left[\frac{\partial^2 f_0}{\partial E^2} (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{G}) \mathbf{v}_k + \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\mathbf{G}}{m} \right] \end{aligned}$$

O primeiro termo não contribui porque vai dar um factor $\mathbf{v}_k \cdot (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) = 0$. Substituindo em (6.57), e cortando o factor comum ($-e \frac{\partial f_0}{\partial E}$) e atendendo a (6.58)

$$\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{E} + \frac{e\tau}{m} \mathbf{G} \cdot (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) - \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{G} = 0 \quad (6.59)$$

ou

$$\mathbf{v}_k \cdot \left[\mathbf{E} + \frac{e\tau}{m} (\mathbf{B} \times \mathbf{G}) - \mathbf{G} \right] = 0 \quad (6.60)$$

Em (6.60) atendemos a que $\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A})$. Esta equação terá uma solução para todos os valores de $\mathbf{v}_k$, se e só se

$$\mathbf{E} = \mathbf{G} - \frac{e\tau}{m} (\mathbf{B} \times \mathbf{G}) \quad (6.61)$$

Note-se que a corrente associada à nossa função de distribuição de primeira ordem pode ser obtida do mesmo modo que no caso da condutividade eléctrica e o resultado será da mesma forma, $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{G}$.

Podemos então escrever

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{j}}{\sigma} - \frac{e\tau}{m\sigma} (\mathbf{B} \times \mathbf{j}) \quad (6.62)$$

Na ausência de campo magnético, o segundo termo desaparece e obtemos o resultado anterior para a condutividade. O segundo termo é uma componente do campo eléctrico normal ao campo magnético e à corrente. A constante de proporcionalidade é chamada o coeficiente de Hall e é dada por

$$R = \frac{-e\tau}{m\sigma} = \frac{1}{n(-e)} \quad (6.63)$$

Note-se que o sinal do coeficiente de Hall é o mesmo dos transportadores de carga, que considerámos negativo, $-e$.

Se tivéssemos considerado que os transportadores eram "buracos", o coeficiente de Hall seria positivo.

$$\boxed{R = -\frac{1}{ne}} \quad \text{para electrões;} \quad \boxed{R = +\frac{1}{ne}} \quad \text{para buracos} \quad (6.64)$$

Note-se também que a magnetorresistência é nula (eq. 6.62) no caso dos electrões serem livres.

INTERACÇÃO ELECTRÃO-ELECTRÃO MEDIADA POR FONÕES
SUPERCONDUTIVIDADE

7.1 ASPECTOS QUALITATIVOS

A 8 de Abril de 1911, Heike Kamerlingh Onnes e os colegas Cornelis Dorsman, Gerrit Jan Flim, e Gilles Holst descobriram, por serendipidade, o fenómeno da supercondutividade.

Kamerlingh Onnes, que tinha previamente conseguido liquefazer o hélio ($T_{eb} = 4.12$ K) (em 1908), procurava comprovar experimentalmente a teoria de Drude para as muito baixas temperaturas a que tinha agora acesso. Dada a necessidade de o metal a usar ter de ser muito puro (para eliminar a componente residual da resistividade, que se torna muito importante a baixas temperaturas), usaram mercúrio por ser mais fácil a sua purificação. Esperavam encontrar uma diminuição gradual da resistividade à medida que, baixando a temperatura, se aproximasse do limite que conseguia atingir (aproximadamente 1 K). Contudo, o que observou surpreendeu-o. De facto, a diminuição gradual da resistividade era observada até cerca de 4 K, ocorrendo então uma diminuição brusca até uma resistência que ele media como sendo 10^{-5} ohm.

O valor da resistência encontrado aproximava-se do limite de sensibilidade dos aparelhos usados, pelo que se pensou ter atingido o estado de condutor perfeito a uma temperatura superior a 0 K. Verificava-se, no entanto, que mesmo usando mercúrio relativamente impuro, a queda brusca da resistividade continuava a observar-se.

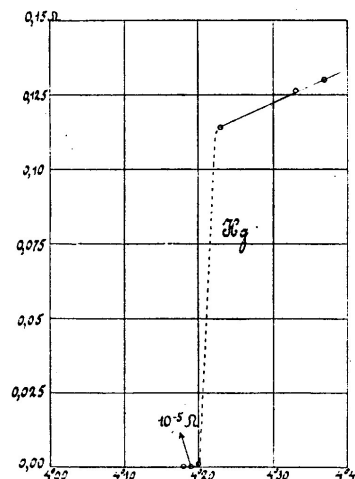


Figura 7.1: Gráfico obtido por Kamerlingh Onnes, para uma amostra de mercúrio.

Posteriormente verificou que nem para todos os metais se observava esta queda brusca

ASPECTOS QUALITATIVOS

da resistividade e que, para os metais nos quais essa queda ocorria, a temperatura a que se evidenciava (temperatura crítica, T_c), não era igual para todos.

Tabela 7.1: *Temperaturas críticas para alguns metais*

Metal	T_c/K
Mercúrio	4.153 K
Chumbo	7.193
Nióbio	9.50
Tálio	2.39
Índio	3.404
Gálio	1.091

Dois anos depois foi atribuído a Onnes o prêmio Nobel pela sua "investigação sobre as propriedades da matéria a baixas temperaturas, que conduziu *inter alia* à produção de hélio líquido"

7.1.1 FENÓMENOS BÁSICOS

As propriedades mais importantes dos supercondutores que são bem definidas e conhecidas são as seguintes:

- Condutividade perfeita, i.e., resistência eléctrica nula (Kamerlingh Onnes, 1911¹) para $T < T_c$. T_c é chamada a temperatura crítica.
- Correntes persistentes: o próprio Kamerlingh Onnes, depois de muitas outras experiências, relatou, em Abril de 1914, a descoberta de correntes eléctricas que continuam a circular indefinidamente sem o circuito ser alimentado—correntes persistentes—em anéis de materiais supercondutores. Kamerlingh Onnes queria saber quão pequena era a resistência eléctrica no estado supercondutor, pois não acreditava que fosse mesmo zero. Fez muitas experiências e numa delas resolveu medir o tempo que levava a decair a corrente eléctrica induzida por um íman num pequeno anel de chumbo arrefecido a 1.8 kelvin, e portanto no estado supercondutor. A certa altura retirou o íman e esperou ver a corrente diminuir rapidamente para zero. No entanto, a corrente continuou a circular durante uma hora, sem diminuição perceptível. Durante o seu relato à Academia Real Holandesa das Artes e Ciências, onde tinha em Abril de 1911 relatado a sua descoberta da supercondutividade, Kamerlingh Onnes disse ter muita pena de não poder ter levado o anel com a corrente persistente, porque o equipamento para a refrigeração a hélio era muito pesado e complicado. Em 1932, um dos seus colaboradores na descoberta da supercondutividade, Gerrit Jan Flim, foi de avião a Londres levando um crióstato portátil com um anel de chumbo mergulhado em hélio líquido, onde circulava uma corrente persistente de 200 amperes. Fez a viagem, para demonstrar o efeito sensacional da supercondutividade numa das animadas conferências das sextas feiras tradicionais da Royal Institution.
- A supercondutividade pode ser destruída por um campo magnético exterior superior a um campo crítico H_c (1914). Verifica-se empiricamente que

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

- A supercondutividade pode também ser destruída por uma corrente crítica².

$$J_c(T) = J_c(0) \frac{T_c - T}{T_c}$$

- Diamagnetismo perfeito (Meissner e Ochsenfeld, 1933)³: o campo magnético não pe-

¹H. K. Onnes (1911). "The resistance of pure mercury at helium temperatures". Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 12: 120.

²Esta regra não é válida para filmes finos.

³W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933)

netra no interior do material ($B = 0$). Para ser mais exacto, o campo, de facto, existe numa camada superficial do material com espessura da ordem de $\lambda \approx 10^{-5} - 10^{-6} \text{cm}$, na qual as correntes persistentes fluem. Verifica-se a lei empírica

$$\lambda(T) = \lambda(0) \frac{1}{\sqrt{1 - (T/T_c)^4}}$$

de modo que $\lambda \rightarrow \infty$ para $T \rightarrow T_c$ (Fig. 7.2). Se aproximarmos um íman de um

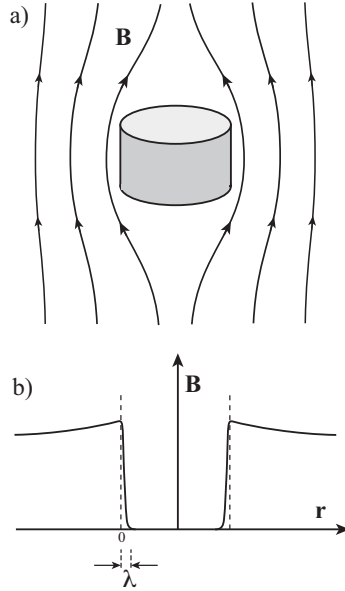


Figura 7.2: *Expulsão do fluxo magnético do interior do supercondutor. λ é a profundidade de penetração*

supercondutor, ele será repellido porque as supercorrentes induzidas no supercondutor irão produzir imagens de cada polo do íman. Surge assim uma força repulsiva e o íman levita. Uma vez que as correntes eléctricas no supercondutor não encontram resistência, podem ajustar-se quase instantaneamente e mantêm a levitação. O íman suspenso pode ser movido, posto em oscilação ou mesmo em rotação rápida—as correntes de levitação ajustam-se de modo a mantê-lo em suspensão (Fig.7.3).

- A transição de fase para o estado supercondutor, na ausência de campos magnéticos exteriores é uma transição de fase do tipo 2, não havendo um calor associado à transição. Em vez disso há uma descontinuidade no calor específico. Se houver um campo exterior $H \neq 0$ (a $T < T_c$) a transição é do tipo 1 (Fig.(7.5)).

INTERACÇÃO ELECTRÃO-ELECTRÃO MEDIADA POR FONÕES
SUPERCONDUTIVIDADE

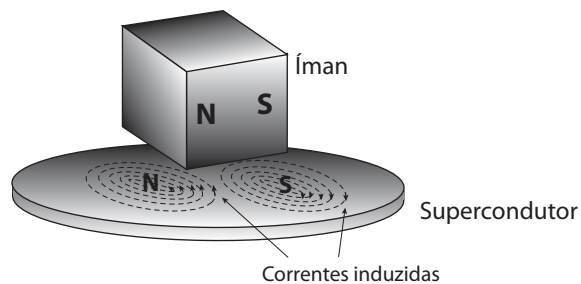


Figura 7.3: Um íman em levitação por cima de um supercondutor cerâmico arrefecido a azoto líquido.

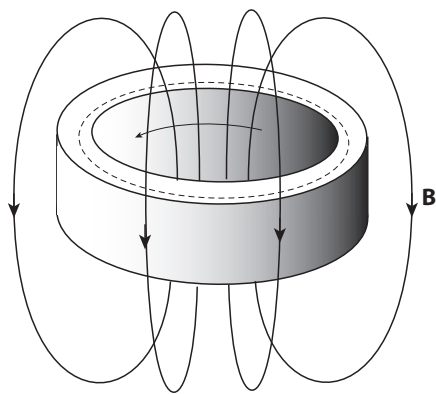


Figura 7.4: Anel de material supercondutor abaixo da temperatura crítica, previamente submetido a um campo magnético externo. Quando o campo é desligado, a corrente ao longo do interior do material do anel permanece, confinando o campo magnético original no buraco do anel.

ASPECTOS QUALITATIVOS

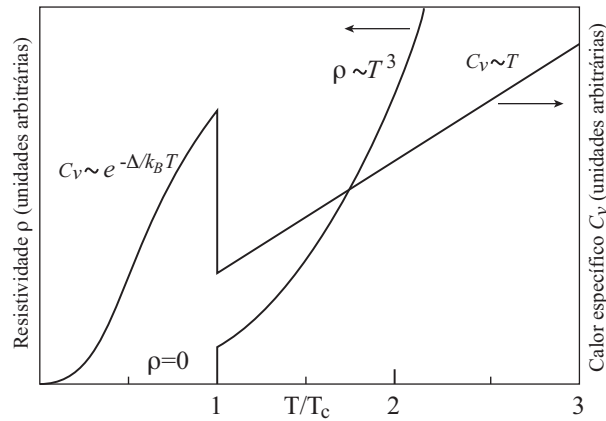


Figura 7.5: Variação da resistividade ρ e do calor específico C_v na vizinhança da transição de fase. A variação da resistividade com T^3 implica que é devida a dispersão $s - d$, típica dos metais de transição.

- A profundidade de penetração varia continuamente desde um valor determinado finito para um valor infinito a $T = T_c$. Isso significa que as propriedades dos electrões também variam continuamente. Ao mesmo tempo, a resistividade varia abruptamente. Poderia pensar-se que os electrões não interactuam com a rede cristalina no estado superconductor. Nesse caso seria de esperar um grande aumento da condutividade térmica, o que não acontece—é contínua para $T = T_c$.
- A contribuição dos electrões para o calor específico segue uma lei empírica proporcional a $e^{-\Delta/k_B T}$, sugerindo a existência de um *hiato* no espectro das excitações elementares. No entanto esse hiato tem uma forte dependência da temperatura, contrariamente ao que acontece nos semicondutores. E deveria anular-se para $T = T_c$.
- Há outros argumentos a favor do hiato no espectro das excitações elementares, nomeadamente, absorção de radiação electromagnética e de som com início a $\hbar\omega = 2\Delta$ (uma vez que é criado um par de excitações por quantum), efeito de túnel, etc.

CONDUTOR PERFEITO VS SUPERCONDUTOR

Se um condutor perfeito fosse colocado na presença de um campo magnético exterior, deveria comportar-se da seguinte forma:

- Se fosse colocado na presença do campo no estado normal, e se então se baixasse a sua

temperatura até um valor inferior a T_c , as linhas de força permaneceriam no interior do condutor, mesmo que depois se retirasse o campo magnético exterior.

- Se fosse colocado no campo magnético exterior, já no estado condutor perfeito (a uma temperatura inferior a T_c), as linhas de força do campo não penetrariam no interior do corpo.

Quando, em 1933, Meissner e Ochsenfeld tentaram reproduzir estes comportamentos previstos teoricamente para condutores perfeitos, as experiências efectuadas revelaram um comportamento diferente :

- Se, para $T < T_c$, o material for sujeito a um campo magnético exterior, o fluxo magnético não penetra no seu interior.
- Na presença de um campo magnético, as linhas de força que para temperaturas superiores a T_c penetram no material, são expelidas se este for arrefecido até uma temperatura inferior à temperatura crítica.

Este comportamento significa que, abaixo da temperatura crítica, os materiais se comportam não apenas como condutores perfeitos, mas também como diamagnetos perfeitos.

7.1.2 PORQUE É QUE UM SUPERCONDUTOR TEM RESISTÊNCIA ELÉCTRICA NULA

Para uma temperatura superior ao zero absoluto, as interações electrão-fonão deveriam provocar o aparecimento de resistência eléctrica. As colisões dos electrões com os átomos seriam inelásticas provocando uma alteração da quantidade de movimento dos electrões e, consequentemente, reduzindo o livre percurso médio. Para um metal no estado supercondutor ($T < T_c$), as vibrações da rede permanecem, mas as colisões passam a ser elásticas havendo conservação da quantidade de movimento dos electrões.

Para um metal supercondutor, a resistividade é de facto zero ?

As medidas directas da resistividade dos supercondutores revelam um valor nulo (dentro do grau de precisão dos aparelhos usados). Medidas mais rigorosas, mas indirectas (como por exemplo a medida da velocidade de decaimento de uma corrente num anel supercondutor) dão valores de resistividade inferiores a $10^{-26} \Omega\text{m}$ o que é cerca de 10^{-18} vezes a resistividade do cobre à temperatura ambiente.

7.1.3 ORIGEM DA SUPERCONDUTIVIDADE. MECANISMO DE BCS

A teoria microscópica que permite explicar a transição metal-supercondutor (nos metais e ligas metálicas), foi apresentada por Bardeen, Cooper e Schrieffer em 1957 e ficou conhecida por teoria de BCS⁴. De acordo com esta teoria, há a formação de pares de electrões supercondutores (pares de Cooper), verificando-se que:

- Estes electrões estão “emparelhados”, de modo a que em cada par, os dois electrões têm spins opostos e quantidades de movimento, iguais em módulo mas com sentidos opostos.
- A interacção entre os electrões constituintes de um par de Cooper é uma interacção a longa distância (os dois electrões não estão necessariamente juntos, podendo estar espalhados por uma distância considerável).

O mecanismo conducente à formação dos pares de Cooper, consiste numa interacção dos electrões com as vibrações da rede (interacção electrão-fonão). O facto de a temperatura crítica (T_c), depender quer da rigidez do material quer da massa dos átomos que o constituem (efeito isotópico), constitui uma prova em favor deste mecanismo.

Verifica-se ainda que os metais e ligas metálicas com maiores valores de T_c são maus condutores à temperatura ambiente.

Têm sido feitos vários testes à teoria, que têm revelado uma boa concordância entre a experiência e os resultados experimentais, para os metais e ligas metálicas que apresentam uma transição para o estado supercondutor. No entanto, a teoria não tem ajudado muito no *design* de materiais supercondutores.

7.1.4 DISTRIBUIÇÃO DOS ELECTRÕES NUM SUPERCONDUTOR

Para um metal a 0 K, o último nível ocupado (nível de Fermi) está situado no interior da banda de condução. Por aumento de temperatura, os electrões são facilmente promovidos nos níveis dessa banda. Para um supercondutor a 0 K, há, onde estava o nível de Fermi, um hiato de alguns milieletrões volt com um nível a meio o qual contém os pares de Cooper (que não têm de satisfazer o princípio de exclusão de Pauli).

Na figura 7.6 compara-se o diagrama de bandas de energia de um metal com o de um supercondutor, ambos a 0 K .

⁴J. Bardeen, L.N.Cooper,J.R.S.Schrieffer; Phys.Rev.106(1957),162 ; 108(1957),1175

INTERACÇÃO ELECTRÃO-ELECTRÃO MEDIADA POR FONÕES
SUPERCONDUTIVIDADE

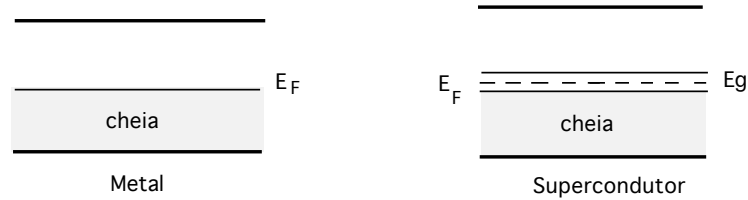


Figura 7.6: Diagrama de bandas de energia, a 0 K, para um metal e para um supercondutor. A largura do hiato (“gap”) do supercondutor está exagerada.

A figura permite evidenciar o facto de a transição metal-supercondutor resultar na criação de um hiato (“gap”). O seu valor (E_g), que na nomenclatura da teoria BCS é 2Δ , diminui com aumento de temperatura, anulando-se quando se atinge a temperatura crítica.

Este hiato representa a quantidade de energia necessária para quebrar um par de Cooper, promovendo os electrões que o constituíam, à banda superior. Esta banda está pois vazia a 0 K, aumentando a sua ocupação com a temperatura.

7.1.5 TRANSIÇÃO METAL-SUPERCONDUTOR. SUPERCONDUTORES DO TIPO I E DO TIPO II

Na ausência de campo magnético exterior, um metal que apresente transição para o estado supercondutor à temperatura crítica T_c , permanece nesse estado para temperaturas entre 0 K e T_c .

Acontece no entanto que, como foi já referido, com aumento da temperatura diminui o número de pares de Cooper até que, para $T = T_c$, já só temos electrões “normais”. Significa isto que, atingida a temperatura crítica, ocorre a transição entre o estado supercondutor e o estado normal. Esta transição é uma transição de segunda ordem:

- Há continuidade da energia de Gibbs e da sua derivada em relação à temperatura ($g_s = g_n$) e $(\partial g / \partial T)_s = (\partial g / \partial T)_n$, em que g_s e g_n representam a energia de Gibbs por unidade de volume, para os estados supercondutor e normal, respectivamente).
- Não há calor latente associado à transição.
- Há uma descontinuidade no calor específico.

De notar no entanto que, na presença de um campo magnético exterior, a transição metal-supercondutor já é de primeira ordem (há calor latente de transição e uma des-

continuidade na derivada da energia de Gibbs)⁵. A temperatura a que ocorre a transição para o estado supercondutor diminui, em relação a T_c , se houver um campo magnético exterior. Para uma qualquer temperatura T , inferior ou igual a T_c , existe um valor de campo magnético (campo magnético crítico, H_c) para o qual o supercondutor transita para o estado normal. Esse valor de campo é máximo para $T = 0$ K e é nulo para $T = T_c$. Na figura 7.7, indica-se a variação do campo crítico com a temperatura. A uma determi-

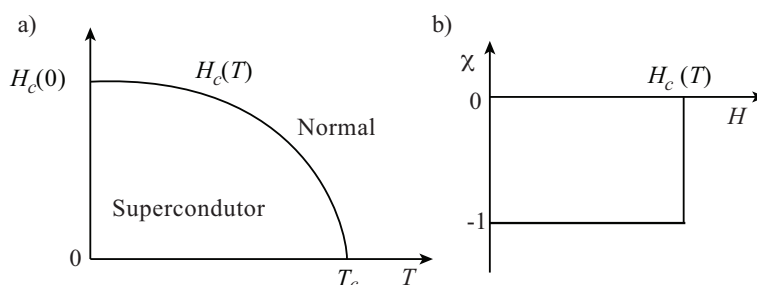


Figura 7.7: a) *Evolução do campo crítico com a temperatura e delimitação das zonas dos estados normal e supercondutor.* b) *Susceptibilidade magnética de um supercondutor do tipo I.*

nada temperatura, antes de se atingir o campo crítico correspondente, não há penetração do fluxo magnético no corpo do material (excepto numa camada superficial muito fina). Quando o campo exterior ultrapassa esse valor de campo crítico, o supercondutor passa ao estado normal (metálico), e o fluxo magnético penetra em todo o material.

Para um supercondutor a uma temperatura T e sujeito a um campo magnético exterior inferior ao campo crítico (para essa temperatura), ter-se-á $\chi = -1$, ($-1/4\pi$, no sistema c.g.s.). Quando se ultrapassa o valor do campo crítico, χ toma um valor positivo.

Este é o comportamento dos supercondutores denominados por tipo I. Há um outro tipo de supercondutores, ditos do tipo II, com maior interesse tecnológico, cujo comportamento em presença de campos magnéticos exteriores é diferente, embora o mecanismo responsável pela supercondutividade seja comum. Os supercondutores do tipo II, apresentam dois valores de campo crítico (H_{c1} e H_{c2}). Para valores de campo inferiores a H_{c1} , todo o material é supercondutor; entre H_{c1} e H_{c2} , só parte do material está no estado supercondutor estando o restante no estado normal (estado misto ou estado

⁵A.C. Rose-Innes, E.H. Rhoderick; "Introduction to Superconductivity", Pergamon Press Ltd., 2.ed (1980)

vortex—caracterizado por uma distribuição regular das porções normais no seio do material supercondutor) e, para valores superiores a H_{c2} , todo o material readquire o comportamento metálico normal. Este comportamento é ilustrado na figura 7.8. Para este

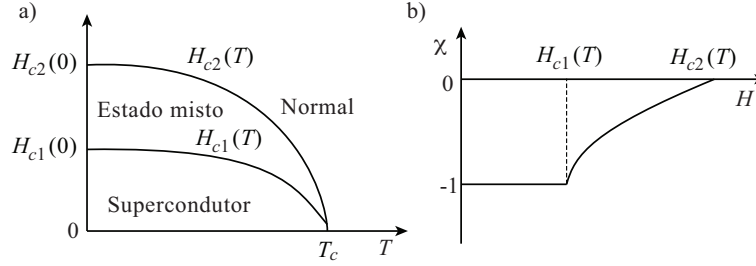


Figura 7.8: a) Campos críticos para um supercondutor do tipo II. b) Susceptibilidade de um supercondutor do tipo II.

tipo de supercondutores, a variação da susceptibilidade magnética com o valor do campo exterior, é a indicada na figura ao lado em que o valor de H_{c2} é em geral muito superior a H_{c1} .

O maior interesse tecnológico pelos supercondutores do tipo II, resulta do seguinte. A circulação de corrente num supercondutor (que se faz à superfície) cria um campo magnético. Para os supercondutores do tipo I, a corrente máxima que podem transportar sem que o campo associado ultrapasse o valor do campo crítico (para evitar a transição para o estado normal) é muito pequena. No caso dos supercondutores do tipo II, apesar do baixo valor de H_{c1} , o valor de H_{c2} é já suficientemente elevado, de modo que permite um transporte de corrente em quantidade suficiente para aplicação tecnológica, sem se exceder H_{c2} . Neste caso, excede-se em geral H_{c1} , pelo que se trabalha na situação de estado misto.

7.1.6 MATERIAIS CERÂMICOS SUPERCONDUTORES

Até 1986, os materiais supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas eram metais e ligas metálicas, tendo a liga Nb_3Ge o valor mais alto ($T_c = 23 \text{ K}$).

Além desta classe de materiais, eram também conhecidos materiais orgânicos supercondutores (com $T_c \approx 12 \text{ K}$) e materiais cerâmicos como por ex.: $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($T_c = 12 \text{ K}$) e $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($T_c = 12 \text{ K}$)⁶. Estes valores de temperatura crítica podiam, no entanto,

⁶L.J. De Jongh; Physica C 152(1988),171

ser compreendidos no contexto da teoria de BCS.

Bednorz e Müller, em 1986, trabalhando com materiais cerâmicos de composição geral $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$, e ao medirem a sua resistividade, verificaram a presença de uma transição do tipo supercondutor a cerca de 30 K ⁷.

Apesar de algum cepticismo inicial, rapidamente o resultado foi confirmado. Iniciava-se uma das mais empolgantes corridas científicas no domínio dos novos materiais. A pesquisa de novos supercondutores tinha-se, até aqui, restringido essencialmente a metais e ligas metálicas e havia algum tempo que se não verificava um salto espectacular nos valores de T_c , tendo-se atingido uma situação em que estes aumentavam quase linearmente ao longo do tempo, e a uma velocidade muito lenta. Acresce ainda que, de acordo com a teoria de BCS, se estava muito próximo do limite máximo previsto.

A partir do composto inicial, foi obtida toda uma família $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), com $T_c \approx 40 \text{ K}$ ⁸. Posteriormente, Chu et al.⁹, sintetizaram o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$, que apresentava uma temperatura de transição de cerca de 90 K.

Ainda à base de óxidos de cobre, foram descobertas mais duas famílias de supercondutores: Bi-Ca-Sr-Cu-O e Tl-Ba-Ca-Cu-O . Um dos valores de T_c mais elevados, que foi conseguido, foi de 125 K, para o composto $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ ¹⁰. Posteriormente, foi referido em 1993, um valor de $T_c = 138 \text{ K}$, para o composto de fórmula $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$.

7.1.7 SUPERCONDUTORES ORGÂNICOS

No final dos anos 50, havia uma grande excitação nos meios científicos relacionada com as teorias da supercondutividade, nomeadamente com a teoria microscópica de BCS (Bardeen, Cooper e Schrieff, 1957) e ainda com a teoria fenomenológica de Ginsburg-Landau (1955). A teoria de BCS baseava-se na hipótese de que a interacção atractiva entre os electrões, que formam os pares de Cooper, era mediada por fonões, o que implicava temperaturas críticas muito baixas. Porque não procurar outra entidade mediadora da interacção atractiva que permitisse temperaturas críticas mais altas? Assim nasceram várias ideias mais ou menos brilhantes embora todas infrutíferas. Uma delas, a ideia de Little¹¹, de conceber sistemas moleculares em que possíveis “excitões” pudessem mediar a interacção atractiva, a temperaturas elevadas, deu origem a grande optimismo. Começou então a desenhar-se uma nova perspectiva para os sólidos moleculares.

⁷J.G. Bednorz, K.A. Muller; Z. Phys. B - Condens. Matter 64(1986),189

⁸K. Takagi et al; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987),L123

⁹C.W. Chu et al; Phys. Rev. Lett. 58(1987),908

¹⁰C.C. Torardi et al ; Science 240(1988),631

¹¹W. A. Little, Phys. Rev. 134A(1964) 1416

INTERACÇÃO ELECTRÃO-ELECTRÃO MEDIADA POR FONÕES
SUPERCONDUTIVIDADE

Claro que ninguém conseguiu sintetizar as moléculas sugeridas por Little, mas a descoberta sucessiva de materiais sintéticos cada vez mais condutores levou a grandes investimentos em I & D e lançou a corrida aos supercondutores orgânicos. A procura de supercondutores com altas (ou mesmo baixas!) temperaturas críticas, em materiais orgânicos moleculares continuou, até que, finalmente em 1979, foi anunciado por K. Bechgaard e D. Jerome, o primeiro supercondutor orgânico com T_c da ordem de 1 K.

Existe hoje um número considerável de materiais orgânicos que exibem supercondutividade, em alguns casos apenas quando submetidos a pressões elevadas¹², nomeadamente os baseados nas moléculas TMTSF e BEDT-TTF (também conhecida por ET). O su-

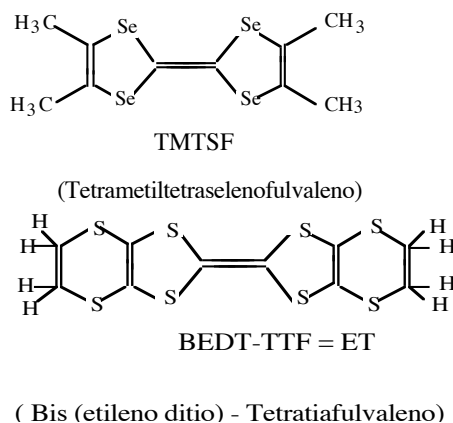


Figura 7.9: *TMTSF* e *BEDT-TTF*

percondutor orgânico com temperatura crítica mais elevada, actualmente, é um sal com a fórmula $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ($T_c = 12.8$ K).

O essencial é que, do arranjo molecular na estrutura cristalina, resulte uma estrutura electrónica adequada às propriedades pretendidas. Num caso típico, como o $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$, as moléculas de BEDT-TTF estão empilhadas de tal modo que existe uma sobreposição considerável de orbitais moleculares π , ao longo do empilhamento, permitindo a formação de bandas de energia relativamente largas e que ficam parcialmente preenchidas.

Os contra-íões, como o do $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, têm a função de assegurar a neutralidade do sistema, recebendo ou cedendo electrões ao outro empilhamento e/ou simplesmente actuando como agentes de coesão e arquitectura estrutural.

¹²O efeito da pressão é o de permitir integrais de transferência mais elevados e consequentemente larguras de banda maiores, na medida em que diminui a distância entre moléculas.

SUPERCONDUTORES BASEADOS NO FULERENO E NO GRAFENO

A primeira referência ao fulereno surgiu na Nature volume 318, de 14 Novembro de 1985. Desde os finais de 1990 e especialmente durante 1991 esta molécula tem sido alvo de enorme atenção nos meios de comunicação de grande impacto, mesmo fora da comunidade científica, tal como aconteceu mais recentemente com o grafeno.

Alguns dos derivados do fulereno são supercondutores a temperaturas críticas relativamente elevadas, como o $\text{RbTl}_2\text{C}_{60}$ ($T_c = 48 \text{ K}$). Mais uma vez surge a esperança de vir a obter materiais que sejam supercondutores à temperatura ambiente, que constituam a base de novas tecnologias. De facto, se fizermos um gráfico da evolução dos valores de T_c , para os materiais cerâmicos, orgânicos e os recentes fulerenos (C_{60}), as expectativas de vir a obter materiais supercondutores à temperatura ambiente antes do fim do século passado eram bastante grandes. Mas tal não aconteceu. Os físicos teóricos, que na década de 1980 afirmavam ser impossível atingir temperaturas críticas da ordem da temperatura ambiente estão, no entanto, agora muito mais abertos a essa possibilidade e começam a acreditar que não existe, de facto, nenhuma limitação de fundo.

Também há já referência a derivados do grafeno que são supercondutores, nomeadamente de grafeno dopado com potássio.

7.1.8 APLICAÇÕES DOS SUPERCONDUTORES

As aplicações possíveis dos materiais supercondutores são consequência das duas propriedades: ausência de resistência eléctrica e diamagnetismo perfeito.

O facto de possuírem resistência eléctrica nula significa que, por passagem de corrente, não há libertação de calor por efeito de Joule.

Os materiais condutores normais, têm na libertação de calor uma das maiores limitações ao seu uso. Na electrónica, particularmente na construção de computadores, este facto constitui um forte factor limitativo da miniaturização, pois é necessário que haja espaço para dissipar o calor libertado. A utilização dos supercondutores permitiria evitar este problema.

Os supercondutores podem também ser usados no armazenamento de energia. Actualmente, a energia é armazenada em tensão. A utilização de supercondutores, permitiria guardar a energia em corrente. Esta seria mantida em circulação, em materiais supercondutores, não havendo perdas por dissipação.

Outra potencial aplicação dos supercondutores é na construção de magnetos. Os clássicos, são constituídos por enrolamento de fio metálico, em geral cobre. A utilização de fios supercondutores permitiria reduzir o seu tamanho, devido à maior eficiência dos supercondutores e à ausência de libertação de calor. Neste caso, permitiria, por exemplo, reduzir o tamanho dos actuais aceleradores de partículas bem como reduzir o seu custo, quer de instalação quer de operação. De notar que actualmente já são usados materiais supercondutores. Contudo, os utilizados são constituídos por ligas metálicas, que necessitam de hélio como líquido criogénico.

Por analogia às junções semicondutor-semicondutor e aos transístores, há junções envolvendo supercondutores. A mais conhecida é a junção formada por dois supercondutores separados por uma fina camada isoladora (conhecida por junção Josephson), havendo ainda junções envolvendo metais (não supercondutores).

Uma das aplicações mais promissoras destas junções, resulta da construção de SQUID's (*Superconducting Quantum Interference Devices*) que são constituídos por duas junções Josephson em paralelo. Os SQUID's podem ser usados como detectores de campos magnéticos muito fracos, na construção de memórias, etc. Uma das características mais espectaculares dos supercondutores é o seu carácter diamagnético. Este efeito pode ser visível por levitação de um íman, sobre uma placa de material supercondutor. Tendo em conta esta característica, projectam-se comboios que se moveriam suspensos no ar. Têm havido na Europa e no Japão protótipos deste tipo de comboios. Os exemplos dados são apenas algumas das aplicações possíveis.

De notar que os supercondutores, à base de metais e ligas metálicas eram já utilizados. Contudo, como o valor de T_c mais elevado era de 23 K (para a liga Nb_3Ge), é necessário usar hélio para os manter a uma temperatura inferior à temperatura crítica, o que torna dispendioso o seu uso.

A utilização destes novos materiais, permite por um lado o emprego de azoto líquido, muito mais barato que o hélio e, por outro, a sua preparação apresenta-se como mais simples e barata. Contudo, estes materiais encerram alguns problemas que é necessário resolver, antes de se encarar a sua aplicação tecnológica. O método usual de preparação (pastilhas e filmes), dá materiais que, além de nalguns casos serem heterogéneos, são multigranulares. As junções intergrãos, constituem descontinuidades de que resulta uma diminuição da quantidade de corrente que podem transportar, sem atingir a densidade de corrente crítica (limite máximo de densidade de corrente que podem transportar sem ocorrer a transição para o estado normal). Tratando-se de materiais cerâmicos, têm problemas mecânicos característicos - dureza e fragilidade. Torna-se assim extremamente difícil a obtenção de fios que sejam maleáveis (forma necessária para a maioria das aplicações previstas, como por exemplo a construção de enrolamentos).

Nesta altura os esforços estão dirigidos quer para a melhoria das propriedades mecânicas e físicas dos compostos já conhecidos, quer para a procura de novos materiais.

7.2 UM POUCO DE TEORIA

Bibliografia: M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", McGraw Hill (1975)

Meissner e Ochsenfeld descobriram, não só que os campos magnéticos são expelidos do interior de um material no estado supercondutor, o que poderia ser explicado pela condutividade perfeita, mas também que um campo magnético (aplicado acima da temperatura crítica) é expelido do interior de um material supercondutor quando este é arrefecido abaixo da temperatura crítica, T_c (ver Fig.7.2). Este fenómeno não pode ser explicado pela condutividade perfeita, que tenderia a manter o fluxo magnético. A existência de um efeito de Meissner reversível implica que a supercondutividade será destruída por um campo magnético crítico, H_c , que está relacionado termodinamicamente com a diferença entre as energias livres no estado normal e no estado supercondutor, para $H = 0$. Mais precisamente, H_c é determinado igualando a energia $H^2/8\pi$ por unidade de volume, associada com a manutenção do campo contra a pressão magnética, à energia de condensação.

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = f_n(T) - f_s(T) \quad (7.1)$$

em que $f_n(T)$ e $f_s(T)$ são respectivamente as energias livres de Helmholtz nos estados normal e supercondutor.

Verifica-se a relação empírica (ver Fig.7.7)

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] \quad (7.2)$$

Acima da temperatura crítica, no estado normal, e na presença do íman, haverá um campo magnético no corpo do anel. Quando se arrefece abaixo da temperatura crítica e o anel se torna supercondutor, o campo é expulso do material do anel, mas haverá um fluxo magnético no seu exterior e através do buraco do anel. E, quando se retira o campo aplicado, as linhas de campo, que representam o fluxo magnético, e passam pelo buraco do anel ficam presas. O fluxo magnético no buraco do anel gera uma corrente eléctrica que mantém o fluxo constante.

Isto tudo implica que a função de onda dos electrões supercondutores deve permanecer estacionária à volta do anel.

Quando Schrödinger descobriu a sua equação, imaginou que, no caso da partícula ser um electrão, a probabilidade, que ele próprio associou à função de onda, era a densidade de carga eléctrica, mas quando resolveu a equação para o átomo de hidrogénio, constatou que essa ideia não funcionava. Foi nessa altura que Max Born interpretou a função de onda como uma amplitude de probabilidade—a ideia de que o seu quadrado não era a densidade de carga mas apenas a probabilidade por unidade de volume de encontrar o electrão num dado sítio.

No entanto, num supercondutor a função de onda para os electrões assume um significado idêntico ao inicialmente proposto por Schrödinger.

A função de onda de um supercondutor é da forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})} e^{i\theta(\mathbf{r})}$$

em que $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga no ponto $\mathbf{r}$, e θ é um factor de fase.

Segundo a teoria quântica, a amplitude de probabilidade para uma partícula com carga q ir de um ponto a até um ponto b , na presença de um campo magnético (descrito por um potencial vector¹³ $\mathbf{A}$) é

$$\langle b|a \rangle = \psi = \psi_{A=0} e^{\frac{i}{\hbar} q \oint_a^b \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}} \quad (7.3)$$

Se for à volta de um anel, bem no seu interior (além da distância de penetração, $1/\lambda$, da superfície, onde a corrente é zero),

$$\psi = \psi_{A=0} e^{\frac{i}{\hbar} q \Phi} \quad (7.4)$$

em que $\Phi = \oint_a^b \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$ é o fluxo magnético. Por outro lado, num supercondutor, é válida a (eq:7.3). Como a função de onda ao longo do anel tem de ter o mesmo valor quando volta ao mesmo sítio, só pode ter um comprimento de onda que seja submúltiplo do perímetro do anel: θ tem de ser um múltiplo de 2π , isto é, $\theta = n 2\pi$, com n inteiro. Igualando os ψ nas eqs. 7.4 e 7.3, vem $\frac{q}{\hbar} \Phi = n 2\pi$ e portanto

$$\Phi = n \frac{2\pi\hbar}{q} = n \frac{h}{q}$$

como tinha sido previsto por Fritz London¹⁴. Mas quando em 1961 foi observado experimentalmente por Deaver e Fairbank e independentemente por Doll e Nabauer, o valor do

¹³As relações entre o campo eléctrico $\mathbf{E}$, o campo magnético $\mathbf{B}$ o potencial eléctrico ϕ e o potencial vector, $\mathbf{A}$, são as seguintes: 1) $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$ e $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ no sistema SI; 2) $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$ no sistema cgs.

¹⁴A observação de que o fluxo magnético no interior de um anel supercondutor é quantizado confirma a previsão de London de que a supercondutividade é um fenómeno quântico macroscópico

quantum de fluxo medido era metade do previsto por London. Hoje, percebe-se porquê! Segundo Bardeen, Cooper e Schrieffer, o valor da carga eléctrica deve ser a carga de um par de electrões, ou seja, $q = 2e$, em que e é o valor absoluto da carga do electrão, também chamada a *carga elementar*, dando $\Phi = n \frac{h}{2e}$ ou

$$\Phi = n \Phi_0; \quad \Phi_0 = \frac{h}{2e}$$

sendo Φ_0 o quantum de fluxo. O valor concreto é

$$\Phi_0 = 2.067833667(52) \times 10^{-15} \text{ Wb ou V s}$$

Os valores entre parêntesis representam a incerteza neste valor.

O quantum de fluxo magnético, $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$, pode ser medido com grande precisão pelo efeito de Josephson.

Por outras palavras, a onda, que representa a função de onda, tem de ter a mesma amplitude sempre que passe pelo mesmo sítio. Portanto só pode ter um comprimento de onda que seja um submúltiplo do perímetro do anel. Assim, se dermos uma volta completa ao longo do anel, o factor de fase tem de ser um múltiplo de 2π . Isso implica que o fluxo magnético tenha de ser da forma $\Phi = n \frac{h}{q}$ em que h é a constante de Planck, q é a carga eléctrica da partícula descrita pela função de onda e responsável pelo fenómeno, e n é um número inteiro: 0, 1, 2, 3, ...

O fluxo magnético só pode ter os valores $0, \frac{h}{q}, 2\frac{h}{q}, 3\frac{h}{q}$, etc. e nunca valores intermédios como aconteceria se o material fosse um condutor perfeito, mas não um supercondutor.

7.2.1 EQUAÇÕES DE LONDON

A condutividade perfeita e o diamagnetismo perfeito foram descritos em 1935 pelos irmãos London¹⁵ através de duas equações envolvendo os campos eléctrico e magnético microscópicos:

$$\mathbf{E} = \Lambda \frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} \quad (7.5)$$

$$\mathbf{B} = -\Lambda \nabla \times \mathbf{J}_s \quad (7.6)$$

em que

$$\Lambda = \mu_0 \lambda^2 = \frac{m}{n_s e^2} \quad (7.7)$$

¹⁵F. and H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A 149, 71 (1935)

sendo

$\mathbf{E}$ = campo eléctrico microscópico
 $\mathbf{B}$ = campo magnético microscópico
 Λ = parametro fenomenológico
 n_s = densidade de electrões supercondutores
 λ = profundidade de penetração
 $\mathbf{J}_s$ = densidade de corrente supercondutora
 μ_0 = permitividade do vácuo

A equação (7.5) descreve a condutividade perfeita, uma vez que o campo eléctrico acelera os electrões em vez de simplesmente manter a sua velocidade em oposição à resistência de um condutor normal.

Aplicando o operador rotacional ($\nabla \times$) à equação (7.6) e atendendo à equação de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (7.8)$$

pode obter-se a equação¹⁶

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda^2} \quad (7.9)$$

cujas soluções com significado físico é da forma

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{-r/\lambda} \quad (7.10)$$

A equação (7.10) implica que o campo magnético não penetra no interior do supercondutor, decaindo exponencialmente com uma profundidade característica, λ (ver Fig.7.2).

Uma demonstração das equações de London baseia-se na hipótese de que o momento canónico é dado por

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \quad (7.11)$$

e argumentando que na ausência de campo, o estado fundamental terá momento $\mathbf{p} = 0$ (teorema devido a Bloch).

Fazendo $\mathbf{p} = 0$ na equação 7.11, vem para os electrões supercondutores

$$\langle \mathbf{v}_s \rangle = \frac{-e\mathbf{A}}{mc} \quad (7.12)$$

que será verdadeira se a função de onda do estado fundamental for "rígida" e mantiver a forma do seu estado fundamental $\mathbf{p} = 0$.

¹⁶ $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B}$, uma vez que $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$

Designando por n_s a densidade de electrões que participam neste estado fundamental rígido, vem

$$\mathbf{J}_s = n_s e \langle \mathbf{v}_s \rangle = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \mathbf{A} \quad (7.13)$$

Derivando (7.13) em ordem ao tempo, obtém-se a equação (7.5) e fazendo o rotacional $(\nabla \times \mathbf{J}_s)$, obtém-se a equação (7.6)¹⁷.

O valor de n_s será no máximo, $n_s = n$ que é a densidade electrónica do estado normal. Este valor limite será correcto para $T = 0$ K e será de esperar que n_s decresça exponencialmente quando $T \rightarrow T_c$.

Um dos problemas destas deduções consiste em ter suposto que a função de onda era rígida. Pippard¹⁸ introduziu um parâmetro, ξ_0 , a que chamou *comprimento de coerência* e que está relacionado com a extensão da função de onda dos electrões supercondutores. Com o argumento simples do princípio de incerteza pode concluir-se que

$$\xi_0 \approx a \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \quad (7.14)$$

sendo a , uma constante numérica da ordem de um. O argumento é o seguinte: Só os electrões no intervalo $k_B T_c$ da energia de Fermi, poderão ter relevância para um fenómeno que tem lugar a T_c e estes electrões têm uma gama de momentos $\Delta p \approx k_B T_c / v_F$ (v_F = velocidade de Fermi). Então $\Delta x \geq \hbar / \Delta p \approx \hbar v_F / k_B T_c$.

ξ_0 representa de certo modo o tamanho dos grupos de onda dos electrões supercondutores.

7.2.2 TEORIA DE GINSBURG-LANDAU

Já em 1950, sete anos antes de BCS, Ginsburg e Landau¹⁹ introduziram uma função de onda complexa, ψ , como parâmetro de ordem para os electrões supercondutores, tal que a densidade local de electrões supercondutores era dada por

$$n_s = |\psi(x)|^2 \quad (7.15)$$

Usando o princípio variacional, derivaram a seguinte equação

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + \beta |\psi|^2 = -\alpha(T) \psi \quad (7.16)$$

¹⁷ $\mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$; $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$

¹⁸ A.B. Pippard, Proc. Roy. Soc. (London) A 216, 547(1953)

¹⁹ V.L. Ginsburg and L.D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20, 1064(1950)

que é análoga à equação de Schrodinger para uma partícula livre mas com um termo não linear. ψ pode ser considerada como a função de onda do movimento do centro de massa dos pares de Copper. A teoria de GL introduz um comprimento característico

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^* \alpha(T)|^{1/2}} \quad (7.17)$$

A $\xi(T)$ chama-se *comprimento de coerência* e caracteriza a distância sobre a qual $\psi(r)$ pode variar sem indevido aumento de energia.

Num supercondutor puro $\xi(T) \approx \xi_0$ para $T \ll T_c$. Na vizinhança de T_c , $\xi(T)$ diverge com $(T_c - T)^{-1/2}$.

A razão entre λ (profundidade de penetração do campo magnético) e ξ (comprimento de coerência), chama-se *parâmetro de Ginzburg-Landau*

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (7.18)$$

Para um supercondutor típico, $\lambda \approx 500 \text{ \AA}$ e $\xi \approx 3000 \text{ \AA}$ e portanto $\kappa \ll 1$.

SUPERCONDUTORES DO TIPO II

Em 1957, Abrikosov investigou teoricamente o que aconteceria se κ fosse muito grande, i.e., $\xi < \lambda$. Chegou à conclusão que se $\kappa > 1/\sqrt{2}$, os materiais teriam um comportamento completamente diferente do previsto para os supercondutores conhecidos até então. Demonstrou que para $\kappa > 1/\sqrt{2}$, em vez de uma transição de 1ª ordem para

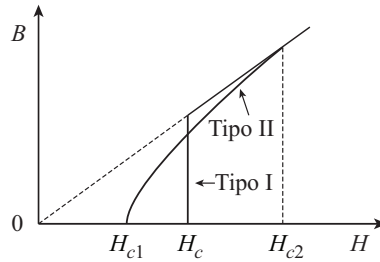


Figura 7.10: *Indução magnética nos supercondutores do tipo I e do tipo II*

$H = H_c$, haveria um aumento contínuo da penetração do fluxo que começava para valores de campo $H = H_{c1}$ e atingia $B = H$ num segundo campo crítico H_{c2} conforme o esquema da Fig.7.12.

Os supercondutores do tipo II não são diamagnetos perfeitos, senão abaixo de H_{c1} .

7.2.3 TEORIA DE BCS

Só em 1957 surgiu a teoria de BCS, que explicava a supercondutividade, de maneira muito elegante e inovadora. Pela sua explicação, John Bardeen, Leon Cooper, e Robert Schrieffer receberam o Prémio Nobel de Física em 1972.

A ideia básica da teoria BCS reside na existência dos pares de Cooper, resultantes do potencial atractivo entre 2 electrões, mediada por um fonão. A importância da interacção electrão-fonão na explicação da supercondutividade foi primeiramente sugerida por Frölich²⁰ em 1950. Esta sugestão foi confirmada experimentalmente pela descoberta do efeito isotópico, segundo o qual H_c e T_c são proporcionais a $1/\sqrt{M}$ para isotopos do mesmo elemento.

Origem da interacção atractiva:

O conceito físico fundamental é que um electrão no seu movimento polariza o meio, atraindo iões positivos. Este excesso de carga positiva atrai um segundo electrão originando uma interacção atractiva entre os 2 electrões (Fig.7.11). Se esta interacção for suficientemente forte para vencer a repulsão de Coulomb surge uma atracção efectiva e daí resulta a possibilidade de supercondutividade. Esta interacção é portanto mediada por fonões (deslocação dos iões da rede cristalina) e pode ser calculada no âmbito dos formalismos da interacção electrão-fonão.

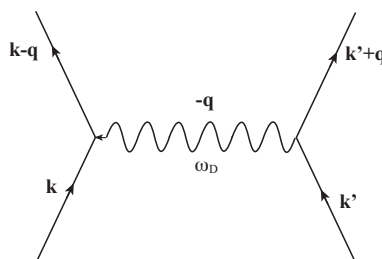


Figura 7.11: *Diagrama da interacção atractiva entre os electrões de um par de Cooper, mediada por um fonão. O processo de interacção é confinado a uma coroa de espessura ω_D na vizinhança de superfície de Fermi.*

De um modo simplista e atendendo à conservação do momento, verifica-se que se um electrão sofre uma transição de $\mathbf{k}$ para $\mathbf{k}'$, haverá uma troca de momento com um fonão de moment $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ e a sua frequência será $\omega_{\mathbf{q}}$. É assim previsível que a contribuição para a blindagem da interacção electrão-electrão (mediada pelo fonão) seja proporcional

²⁰H. Frölich, Phys. Rev. 79, 845 (1950)

a $1/(\omega^2 - \omega_q^2)$. Num tratamento mais completo e no âmbito da aproximação de Thomas-Fermi a interacção entre 2 electrões toma a forma

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} + \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} \cdot \frac{\omega_q^2}{\omega^2 - \omega_q^2} \quad (7.19)$$

O primeiro termo representa a repulsão coulombiana blindada ($\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$; k_s = parâmetro de blindagem tal que $1/k_s$ = extensão da blindagem). O segundo termo representa a interacção mediada pelo fonão de frequência ω_q . Este termo será negativo para $\omega < \omega_q$ podendo dar origem a um $V(\mathbf{q}, \omega) < 0$ ou seja a um potencial atractivo entre os 2 electrões que ficam de certo modo ligados (par de Cooper).

O formalismo BCS implica que os 2 electrões que formam o par de Cooper têm momento $\mathbf{k}$ e $-\mathbf{k}$ e spins opostos. O potencial atractivo $-V$ deve ser da ordem de grandeza da energia de Debye $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$. (Θ_D = temperatura de Debye).

O HIATO E A TEORIA BCS

Embora sugerido por Damt e Mendelssohn²¹, a existência de um hiato entre o estado fundamental e os estados excitados num supercondutor, só foi posta em evidência experimentalmente com a medida do calor específico de supercondutores, feita por Corak et al.²² Estes autores demonstraram que para $T < T_c$ o calor específico era da forma

$$C_{vs} \approx \gamma T_c a e^{-bT_c/T} \quad (7.20)$$

($a = 10$ e $b = 1.5$), enquanto que no estado normal, i.e., para $T > T_c$,

$$C_{vn} \approx \gamma T \quad (7.21)$$

Estas medições e muitas outras, posteriormente, demonstraram a existência de um hiato, que Bardeen, Cooper e Schrieffer²³ na sua elegante formulação do mecanismo da supercondutividade esclareceram.

Na teoria de BCS demonstra-se que mesmo uma atracção muito fraca entre electrões, como a que surge na interacção electrão-fonão, pode provocar uma instabilidade na superfície de Fermi e provocar a formação de pares de electrões com momentos e spins opostos. Estes pares de electrões (pares de Cooper) têm uma extensão espacial da ordem

²¹Proc. Roy. Soc. (London) A185, 225(1946)

²²W.S. Corak, B.B. Goodman, C.B.Satterthwaith and A. Wexler, Phys. Rev. 96, 1442 (1954); 102, 656 (1956)

²³J. Bardeen, L.N. Cooper e J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)

de ξ_0 e de certo modo, representam os transportadores de carga no estado supercondutor. Uma das previsões da teoria é que será necessário um mínimo de energia $E_g = 2\Delta(T)$ para separar um par de Cooper criando 2 excitações (quase-partículas). Este $\Delta(T)$ está relacionado com a temperatura crítica T_c pela expressão, válida para $T \ll T_c$:

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528 k_B T_c \quad (7.22)$$

PARES DE COOPER

No estado supercondutor, cada par de electrões, também chamado *par de Cooper*, constitui como que uma partícula única—uma espécie de molécula formada por dois electrões—com spin zero. E deixam, por isso, de obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, podendo vários pares ocupar o mesmo nível de energia. Diz-se que seguem a estatística de Bose-Einstein, ou que são partículas de Bose-Einstein, ou bosões²⁴.

Num material supercondutor, abaixo da temperatura crítica, as vibrações dos átomos entram em acção, e levam os electrões a formar pares, de spin zero. Ao mesmo tempo, a banda de energia separa-se em duas, com um hiato entre elas, e um nível a meio que pode ser ocupado pelos pares de electrões, que não obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Abaixo da temperatura crítica, os electrões que estavam nos últimos níveis preenchidos no estado normal, vão todos atrás uns dos outros para o estado a meio do hiato. E como esse nível pode conter tantos pares de electrões quantos houver no material, quando se aplica um campo eléctrico, os pares de electrões vão deslocar-se sem resistência.

Para ver como surge a ligação entre os 2 electrões, consideremos um modelo simples de 2 electrões adicionados ao mar de Fermi a $T = 0$ K com a condição de que estes 2 electrões interagem um com o outro mas não com os outros (do mar de Fermi) excepto através do princípio de exclusão. Por argumentos relacionados com o teorema de Bloch é natural que o estado fundamental tenha momento total nulo e que portanto, os electrões tenham momentos opostos. Isto sugere uma função de onda

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1)} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2)} \quad (7.23)$$

Tomando em conta o princípio de exclusão (antissimetria das funções de onda), o estado fundamental será da forma

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\sum_{\mathbf{k} > k_F} g_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \quad (7.24)$$

²⁴Muitos físicos preferem chamar "condensado fermiónico" aos pares de Cooper do estado supercondutor, uma vez que os electrões são individualmente partículas que seguem a estatística de Fermi-Dirac.

Substituindo esta função de onda na equação de Schrödinger para o problema pode demonstrar-se que os coeficientes $g_{\mathbf{k}}$ e os valores próprios da energia estão relacionados por

$$(E - 2 E_{\mathbf{k}})g_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}' > E_F} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \quad (7.25)$$

em que $E_{\mathbf{k}}$ são as energias dos electrões não perturbados e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, os elementos matriciais da interacção (ver expressão 7.19). Se existirem soluções tais que $E < 2 E_F$ haverá formação de pares de Cooper. Cooper fez a aproximação $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V$ para estados entre $\mathbf{k}_F$ e $\mathbf{k}_F \pm \hbar\omega_D$ (ω_D = frequência de Debye) e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 0$ para estados fora desse intervalo.

Nestas condições a equação (4.26) dá

$$g_{\mathbf{k}} = V \frac{\sum g_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}} - E} \quad (7.26)$$

somando ambos os lados e eliminando $\sum g_{\mathbf{k}'}$ obtém-se

$$\frac{1}{V} = \sum_{\mathbf{k} > E_F} (2E_{\mathbf{k}} - E)^{-1} \quad (7.27)$$

Substituindo o somatório por integral e introduzindo a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$, obtém-se

$$\frac{1}{V} = N(E_F) \int_{E_F}^{E_F \pm \hbar\omega_D} \frac{dE}{2E_{\mathbf{k}} - E} = \frac{1}{2} N(E_F) \ln \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_D}{2E_F - E} \quad (7.28)$$

No caso geral em que $N(E_F)V \ll 1$, teremos

$$\boxed{E \approx 2 E_F - 2 \hbar\omega_D e^{-2/N(E_F)V}} \quad (7.29)$$

Esta expressão mostra que existe um estado ligado com energia negativa relativamente ao nível de Fermi, sendo esse estado constituído por um par de electrões que separadamente teriam energia $E > E_F$. Note-se o envolvimento da densidade de estados no nível de Fermi.

Um tratamento mais completo conduziria à existência de um hiato

$$\Delta \approx 2 \hbar\omega_D e^{-1/N(E_F)V} \quad (7.30)$$

e à expressão

$$E_k = (\Delta_k^2 + \xi_k^2)^{1/2} \quad (7.31)$$

para os estados excitados. Nesta expressão $\xi_k = E_k - E_F$ = energia relativamente ao nível de Fermi.

Note-se que em todas estas expressões se considerou $T = 0$. O efeito da temperatura poderia introduzir-se através da distribuição de Fermi-Dirac e conduziria às seguintes expressões importantes:

$$\begin{aligned} \Delta(0) &\approx 1.76 k_B T_c \\ \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} &\approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad \text{para } T \approx T_c \end{aligned} \quad (7.32)$$

que relacionam o hiato com T_c e mostram como este varia na vizinhança de T_c .

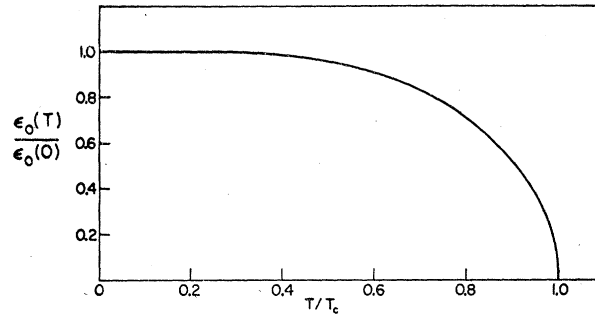


Figura 7.12: Razão entre o valor do hiato para as excitações elementares e o valor para $T = 0$ K, vs. temperatura. Reproduzido de J. Bardenn, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys.Rev.* vol.108,(1957), 1175

7.2.4 EFEITOS DE JOSEPHSON

A essência do estado supercondutor consiste na existência de um condensado de partículas descrito por uma função de onda $\psi(r)$ que tem amplitude e fase e que mantém a coerência de fase ao longo de distâncias macroscópicas, $\xi(T)$. Este condensado de partículas é análogo, mas não idêntico ao condensado de Bose-Einstein, em que os pares de Cooper têm o comportamento de bósons como no caso do hélio superfluido.

O significado físico do grau de liberdade fase, foi evidenciado por Josephson²⁵ que previu que os pares de Cooper poderiam passar, por efeito túnel, de um supercondutor para outro (separados por um isolador) mesmo a diferenças de potencial nulas, com uma densidade de corrente

$$J = J_0 \sin(\theta_1 - \theta_2) \quad (7.33)$$

²⁵B. D. Josephson, *Phys. Letters* 1, 251 (1962)

em que $J_0 = \text{constante}$, θ_i é a fase nos supercondutores 1 e 2.

Brian Josephson, previu, e a experiência confirmou, vários efeitos, em 1962, quando tinha 22 anos e fazia o trabalho de tese de doutoramento em Cambridge:

1. A existência de uma corrente através de uma junção supercondutor/isolador/supercondutor, $S|I|S$, mesmo sem a aplicação de uma diferença de potencial, i.e., $V = 0$ (Fig.7.13).

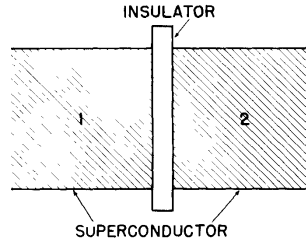


Figura 7.13: *Junção entre dois supercondutores, separados por uma película muito fina de material isolador.*

2. A aplicação de uma diferença de potencial DC não nula, i.e., quando $V \neq 0$ gera uma corrente alterna através da junção cuja frequência é $f = \frac{2e}{h}V$
3. A aplicação uma diferença de potencial alterna (AC) gera uma corrente através da junção cuja característica $I - V$ apresenta picos a intervalos de $\frac{q}{h}\omega$, em que ω é a frequência da corrente AC. Pela medida destes intervalos pode calcular-se a razão $\frac{2e}{h}$ que é

$$\frac{2e}{h} = 483.5912 \text{ MHz}/\mu V$$

4. Se for aplicado um campo magnético na região entre duas junções (Figs.7.14 e 7.15) observam-se oscilações rápidas da corrente com variações no campo magnético devidas ao termo de interferência $\cos(e\Phi/\hbar)$ da equação

$$J_{total} = J_0 \sin \delta_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar}$$

Consideremos uma junção supercondutor/isolador/supercondutor, $S|I|S$ (Fig.7.13) em que a camada isoladora é suficientemente pequena para que possa haver efeito de túnel através da junção.

UM POUCO DE TEORIA

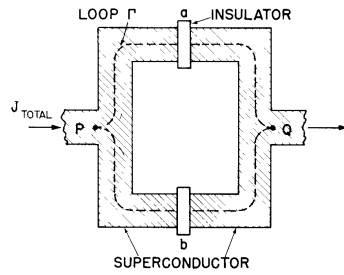


Figura 7.14: Duas junções de Josepshon em paralelo. A um dispositivo deste género chama-se Superconducting Quantum Interference Device (SQUID). Fig. de Feynman Lectures on Physics Vol 3.

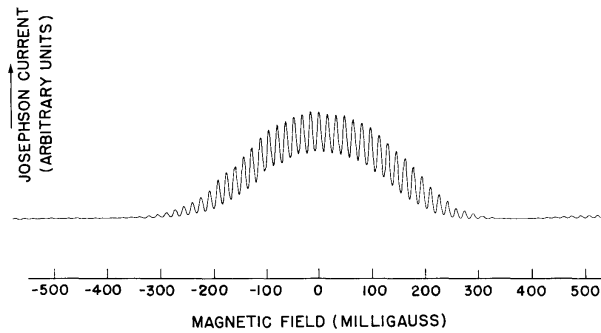


Figura 7.15: Gráfico da corrente através de um par de junções em função do campo magnético aplicado na região entre as junções. As oscilações são devidas ao termo de interferência $\cos(e\Phi/\hbar)$ entre as duas junções da equação). Fig. de Feynman Lectures on Physics V.3.

Seja ψ_1 a amplitude para encontrar um electrão de um lado e ψ_2 a amplitude para encontrar o electrão do outro lado.

A dinâmica das duas funções de onda (equação de Schrödinger dependente do tempo) é determinada pelas duas equações acopladas

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= \mu_1 \psi_1 + K \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= \mu_2 \psi_2 + K \psi_1 \end{aligned} \quad (7.34)$$

em que K é uma constante que representa o acoplamento através da junção, e μ_1, μ_2 são os potenciais químicos de cada lado (energias de Fermi, se forem metais).

Vamos supor que as funções de onda são da forma

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\rho_1} e^{i\theta_1} \\ \psi_2 &= \sqrt{\rho_2} e^{i\theta_2} \end{aligned} \quad (7.35)$$

em que ρ_1 e ρ_2 são as densidades de pares de Cooper e θ_1 e θ_2 são as respectivas fases.

Substituindo as equações 7.35 nas equações 7.34 obtém-se

$$\begin{aligned} \hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} &= -\hbar \frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 2K \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin(\theta_1 - \theta_2) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\theta_2 - \theta_1) &= \mu_2 - \mu_1 \end{aligned}$$

Estas são as equações que governam os efeitos de Josephson, mas podem ser escritas de forma mais compacta. A derivada em ordem ao tempo da densidade de pares de Cooper descreve uma densidade de corrente e podemos escrever $J = \frac{\partial \rho_1}{\partial t}$. Se aplicarmos um diferença de potencial V através da junção, os níveis de energia deslocam-se de acordo com $\mu_2 - \mu_1 = 2eV$. Escrevendo $J_0 = 2K \sqrt{\rho_1 \rho_2} / \hbar$ e $\delta = \theta_1 - \theta_2$ vem

$$\boxed{J = J_0 \sin \delta} \quad (7.36)$$

$$\boxed{\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V} \quad (7.37)$$

As equações 7.36 e 7.37 são as equações gerais da teoria da junção de Josephson. A corrente I (cuja densidade é J) chama-se corrente de Josephson ou supercorrente. A característica $I - V$ não linear está na origem de vários fenómenos físicos. Vamos estudar alguns casos simples:

EFEITO DE JOSEPHSON DC

Das equações (7.36) e (7.37) é claro que a corrente DC pode fluir através da junção mesmo a tensão nula, $V = 0$ enquanto a densidade de corrente DC for menor do que J_0 . A diferença de fase ajustar-se-á de acordo com a equação (7.36)

EFEITO DE JOSEPHSON AC

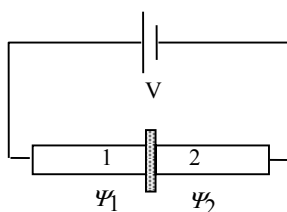


Figura 7.16: Gráfico da corrente através de um par de junções em função do campo magnético aplicado na região entre as junções. As oscilações são devidas ao termo de interferência $\cos(e\Phi/\hbar)$ entre as duas junções da equação). Fig. de Feynman Lectures on Physics V.3.

Se for aplicada uma tensão V (ou uma corrente DC maior do que I_0) na junção obtém-se das equações (7.36),(7.37)

$$J = J_0 \sin \left(\frac{2e}{\hbar} V t \right) \quad (7.38)$$

Assim, quando é aplicada uma tensão a corrente de Josephson irá oscilar com uma frequência angular

$$\omega_J = \frac{2e}{\hbar} V \quad (7.39)$$

em que $\frac{2e}{\hbar} = 483.5912 \text{ MHz}/\mu\text{V}$. Este é um resultado notável—de que um campo eléctrico DC (corrente directa) vai induzir uma corrente alterna—foi, não só observado, mas tem sido a base para técnicas de medição da relação fundamental e/h com grande precisão.

DEPENDÊNCIA DA CORRENTE DE JOSEPHSON COM O CAMPO MAGNÉTICO

Consideremos o caso ainda mais notável de um dispositivo com duas junções em paralelo (Fig.7.14) na presença de um campo magnético $\mathbf{B}$.

A corrente de Josephson através da junção a , na presença de um campo magnético será, de acordo com as equações (7.3, 7.39)

$$J_a = J_0 \sin \left[\delta_0 + \frac{2e}{\hbar} \int_{cima} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right] \quad (7.40)$$

em que o parêntesis recto é a diferença de fase Δ_{fasePQ} através da junção a . Identicamente

$$J_b = J_0 \sin \left[\delta_0 + \frac{2e}{\hbar} \int_{baixo} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right] \quad (7.41)$$

Se considerarmos que as diferenças de fase através da junção a seja igual à diferença de fase através da junção b , e se as subtrairmos obtemos a diferença das fases pelo integral de linha de $\mathbf{A}$ ao longo do circuito atravessando ambas as junções:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar} \int_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \frac{2e}{\hbar} \Phi \quad (7.42)$$

em que o integral sobre $\mathbf{A}$ é o fluxo magnético Φ através do circuito. As duas diferenças de fase vão diferir de $\frac{2e}{\hbar}$ vezes o fluxo Φ que passa entre os dois ramos do circuito.

Podemos controlar esta diferença de fase variando o campo magnético no circuito e ajustar as diferenças de fase de modo a provocar a interferência entre as correntes através de cada uma das junções. A corrente total será a soma de J_a e J_b . Por conveniência vamos escrever

$$\delta_a = \delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi, \quad \delta_b = \delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi$$

Então temos para a corrente total

$$J_{total} = J_0 \left[\sin \left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi \right) + \sin \left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi \right) \right] \quad (7.43)$$

que, dá²⁶

$$J_{total} = 2J_0 \sin \delta_0 \cos \left(\frac{e}{\hbar} \Phi \right) \quad (7.44)$$

Deixemos de parte o δ_0 que dependerá, entre outras coisas, de uma eventual diferença de potencial aplicada à junção. De qualquer modo o $\sin \delta_0$ nunca será maior do que 1. Então a corrente máxima para um dado Φ será dada por

$$J_{max} = J_0 \left| \cos \left(\frac{e}{\hbar} \Phi \right) \right| \quad (7.45)$$

Esta corrente máxima vai variar com o fluxo Φ e ela própria terá máximos sempre que $\frac{e}{\hbar} \Phi = \frac{e}{\hbar} \frac{2\pi}{n} \Phi = n\pi$, ou seja

$$\Phi = n \frac{h}{2e} = n \Phi_0$$

²⁶atendendo a que $\sin(x+y) + \sin(x-y) = 2 \sin x \cos y$

sendo n um número inteiro. Quer dizer, a corrente tem máximos para valores do fluxo múltiplos do quantum de fluxo Φ_0 .

A corrente de Josephson através da junção dupla tem o comportamento indicado na Fig.7.15 e esse facto é verificado experimentalmente. As oscilações rápidas da corrente em função do campo magnético são devidas ao termo de interferência $\cos\left(\frac{e}{h}\Phi\right)$ da equação (7.45).

Uma das questões intrigantes da mecânica quântica é a de saber se o potencial vector $\mathbf{A}$ existe num lugar em que não haja campo. Resultados obtidos em experiências em que o campo não está na vizinhança dos fios e apresentam correntes que oscilam em função do fluxo, de acordo com a equação (7.45), confirmam a "realidade física do potencial vector".

Um outro aspecto notável é o fenómeno de interferência entre as correntes das duas junções, fenómeno, em tudo idêntico ao da experiência de Young, em que um feixe de luz dá franjas de interferência quando passa por duas fendas (Fig.7.17).

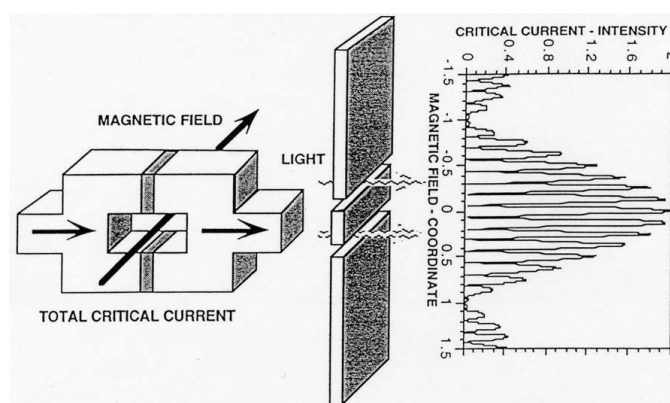


Figura 7.17: Analogia de um SQUID num campo magnético com a experiência de Young—interferência da luz ao passar por duas fendas.

Os dispositivos baseados em junções de Josephson como o da Fig.7.14 têm o nome de *Superconducting Quantum Interference Devices* (SQUID) e, entre outras aplicações, servem para medir campos magnéticos com grande precisão.

O valor de $\frac{2e}{h}$ que agora se chama constante de Josephson, e é, como se pode verificar, o inverso do quantum de fluxo magnético

$$K_J = \frac{2e}{h} = 4.83597891(12) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}\text{V}^{-1}$$

INTERACÇÃO ELECTRÃO-ELECTRÃO MEDIADA POR FONÕES
SUPERCONDUTIVIDADE

relaciona a carga elementar e com a constante de Planck h . Pode ser medida com a precisão de 1 em 10^8 . O seu valor é independente do tamanho, da forma, ou composição do anel, desde que seja de material supercondutor²⁷ e esteja abaixo da temperatura crítica.

A constante de Planck pode ser calculada com grande precisão, por exemplo, pelo efeito de Hall quântico, descoberto por Klaus von Klitzing, e que é a versão quantizada, com valores discretos, do efeito de Hall, que consiste na observação de uma diferença de potencial entre dois pontos de um material semiconductor por onde flui uma corrente eléctrica, gerada por um campo magnético aplicado perpendicularmente à direcção da corrente. A diferença de potencial é proporcional à corrente eléctrica, sendo a constante de proporcionalidade, a resistência, dada pela lei de Ohm $V = IR$. Neste caso, a resistência chama-se *resistência de Hall* e tem um valor muito bem definido, agora chamado *constante de von Klitzing*:

$$R_K = \frac{h}{e^2} = 25\,812.8056(12) \, \Omega$$

Todas essas constantes envolvem a constante de Planck e o valor absoluto da carga do electrão! E isso permite calcular a constante de Planck com uma grande precisão:

$$h = 6.62606896(33) \times 10^{-34} \, \text{J s}$$

e o valor da carga elementar e , também pode ser medido com muita precisão com uma simples experiência de electroquímica:

$$e = 1.602176487(40) \times 10^{-19} \, \text{C}$$

☺

²⁷do tipo II



7A TRANSIÇÕES DE FASE

É uma condição necessária para a ocorrência de qualquer processo espontâneo, a de que a energia de Gibbs do sistema diminua. Portanto, numa transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ teremos $(\mu_\beta - \mu_\alpha) < 0$, em que μ_α e μ_β são os potenciais químicos¹ das fases α e β respectivamente.

Atendendo a que $G = H - TS$ e que $dH = dq + Vdp$, teremos para um processo adiabático $dG = Vdp - Sdt$ e portanto

$$\frac{d\mu}{dT} = -S$$

i.e., a derivada do potencial químico em relação à temperatura é a entropia negativa molar (Fig.7A.1).

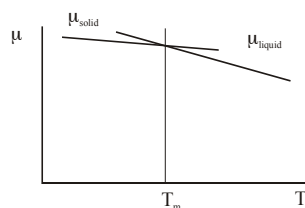


Figura 7A.1: Variação do potencial químico com a temperatura numa transição como a fusão de um sólido—há uma descontinuidade no potencial químico μ .

Ehrenfest classificou as transições de fase baseado no comportamento da energia livre termodinâmica em função de outras variáveis termodinâmicas. Segundo este esquema, as transições eram rotuladas pela derivada de menor ordem que fosse descontínua para a transição. As transições de *primeira ordem* têm uma descontinuidade na primeira derivada da energia de Gibbs com respeito a uma outra variável como, por exemplo, a temperatura. As transições de *segunda ordem* são contínuas na primeira derivada, mas são descontínuas na segunda derivada.

Nas transições de primeira ordem (e.g., fusão, sublimação):

— $\frac{d\mu}{dT}$ é descontínua na temperatura de transição.

¹O potencial químico de um sistema é a energia de Gibbs por mole, $\mu = G/n$, em que $G = H - TS$ é a energia de Gibbs, sendo H , a entalpia, S , a entropia e T , a temperatura absoluta

- O calor específico $c_p = T \frac{\partial S}{\partial T}$ é infinito à temperatura de transição e $\partial^2 \mu / \partial T^2$ é descontínua.
- O volume molar, V , a entropia, S e a entalpia, H são descontínuas à temperatura de transição.
- A transição de fase tem uma entalpia de transição não nula.

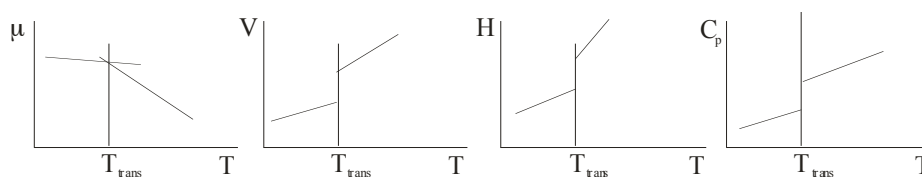


Figura 7A.2: Variação de μ , V , H , e c_p com a temperatura numa transição de primeira ordem.

Estas transições ocorrem com uma mudança brusca na *simetria* do sistema: na fusão, por exemplo, o sistema (sólido) é anisotrópico (baixa simetria) e passa a isotrópico (simetria elevada). Em geral, a fase de maior simetria corresponde a $T > T_c$.

Nas transições de segunda ordem (e.g., transição para o estado ferroelétrico, e transição para o estado supercondutor):

- $\frac{d\mu}{dT}$ é contínua na temperatura de transição.
- O calor específico $c_p = T \frac{\partial S}{\partial T}$ é descontínuo na temperatura de transição.
- O volume molar, V , a entropia, S e a entalpia, H são contínuos à temperatura de transição.
- As derivadas do volume molar e da entalpia, vs. temperatura, são descontínuas na temperatura de transição.

Há um tipo de transições provocadas por fonões, para as quais a variação do calor específico com a temperatura consiste num máximo estreito e assimétrico com a forma da letra grega λ , e, que, por isso são chamadas transições λ . Embora esse nome não tenha sido dado pela primeira vez em que apareceu, no NH_4Cl sólido, em 1922, foi a primeira transição λ genuína a ser descoberta. O nome começou a ser dado a partir da descoberta da transição no 4He . Tem sido observada em transições para estados ferroelétricos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, diamagnéticos (supercondutores). A transição λ é considerada uma transição *ordem/desordem* do tipo *pares/singles* e foi analisada em

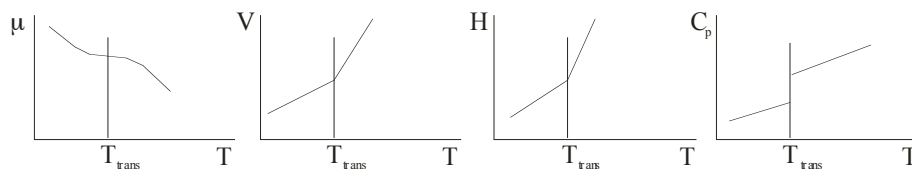


Figura 7A.3: Variação de μ , V , H , e c_p com a temperatura numa transição de segunda ordem.

detalhe por R. J. Thorn². Abaixo da temperatura de transição, o sistema é formado por pares (de spins, dipolos, átomos), que à temperatura de transição se separam em *singles*.

Na transição λ :

- O calor específico $c_p = T \frac{\partial S}{\partial T}$ é descontínuo na temperatura de transição.
- Teoricamente, a transição tem uma entalpia de transição específica, embora na prática, a entalpia de transição só exista como um limite de tempo infinito.
- O volume molar, V , a entropia, S e a entalpia, H são contínuos à temperatura de transição.
- A transição λ é semelhante às transições de segunda ordem, excepto que têm teoricamente um calor específico infinito na temperatura de transição.

Na figura 7A.4 mostra-se a variação do calor específico C_p na transição do tipo λ (supercondutividade) no Y-Ba-Cu-O: ajustamento por mínimos quadrados de expressão teórica de R. J. Thorn, envolvendo a variação do equilíbrio químico entre pares e *singles*.

Há outros tipos de transições de entre as quais se salienta a *transição vítrea* entre uma fase líquida e uma fase vítrea, que ocorre, por exemplo, em polímeros. O estado vítreo é um estado em que há uma desordem congelada, e a sua entropia e densidade dependem da história térmica.

7A.1 PARÂMETROS DE ORDEM

Nas transições de segunda ordem, a simetria do sistema varia continuamente. São caracterizadas por uma susceptibilidade divergente, um comprimento de correlação infinito e

²R. J. Thorn, "On the origin of the lambda-type transition in heat capacity", J. Chem. Thermodynamics 2002, 34, 973–985.

TRANSIÇÕES DE FASE

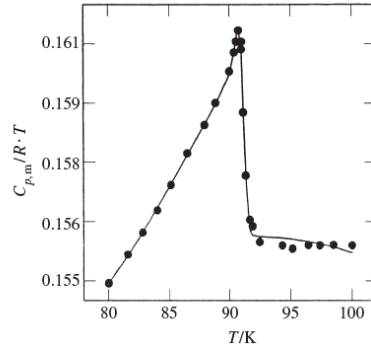


Figura 7A.4: Variação do calor específico, C_p na transição λ no superconduto $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Fig. reproduzida do artigo de R. J. Thorn. Círculos a negro: valores experimentais. Curva a cheio: ajustamento de mínimos quadrados para a teoria envolvendo a variação do equilíbrio químico entre pares e singles.

um decaimento exponencial das correlções na vizinhança de um ponto crítico. A transição para o estado ferromagnético, a transição para o estado supercondutor são exemplos de transições de segunda ordem. A variação contínua da simetria do sistema é caracterizada por um *parâmetro de ordem* ϕ , que é nulo para a fase de maior simetria (e.g., estado normal) e assume valores não nulos para a fase de menor simetria (e.g., estado supercondutor). Nas transições de 2ª ordem ϕ é uma função contínua da temperatura (Fig.7A.5). Os parâmetros de ordem são normalmente quantidades que são nulas, na

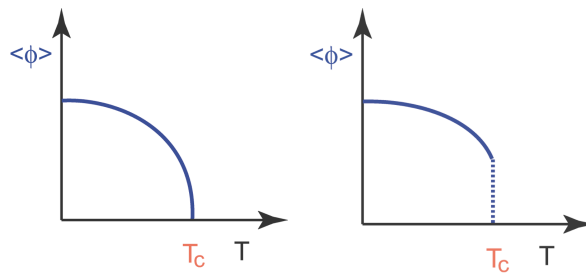


Figura 7A.5: Parâmetro de ordem vs. temperatura em transições de 2ª e 1ª ordem.

fase acima do ponto crítico e não nulas abaixo. É o parâmetro de ordem que define o início da transição de fase. Para um sistema ferromagnético que passa por uma transição de fase, o parâmetro de ordem é a magnetização.

Quando a simetria é quebrada, é necessário introduzir uma ou mais variáveis para descrever o estado do sistema. Por exemplo, para a fase ferromagnética é necessário considerar a magnetização, cuja direcção foi espontaneamente assumida quando o sistema foi arrefecido abaixo do ponto de Curie. Essas variáveis são exemplos de parâmetros de ordem. Um parâmetro de ordem é uma medida do grau de ordem no sistema—varia desde zero para a desordem total até um valor de saturação para a ordem completa.

7A.2 EXPOENTES CRÍTICOS

As transições de fase contínuas são caracterizadas por certos parâmetros chamados *expoentes críticos*. O mais importante é talvez o expoente que descreve a divergência do comprimento de correlação térmica na vizinhança da transição. Um bom exemplo de um expoente crítico é o do calor específico: quando se varia a temperatura T , mantendo todas as outras variáveis termodinâmicas fixas: quando T é próximo de T_c o calor específico tem um comportamento exponencial

$$C_p \propto [T_c - T]^{-\alpha}$$

O mesmo comportamento se verifica para o comprimento de correlação, com o expoente ν em vez de α .

Para $-1 < \alpha < 0$, o calor específico tem uma descontinuidade à temperatura de transição. Este é o comportamento do hélio líquido na chamada transição lambda quando passa do estado normal para o estado de superfluido para o qual $\alpha = -0.0127 \pm 0.0003$. Este é considerado o teste mais preciso até agora (2003) das previsões teóricas para os fenómenos críticos³.

O hélio tem 99.999863% de ^4He (dois neutrões e dois electrões), sendo o restante o ^3He (só com um neutrão). É o único gás que dá um bom superfluido porque as forças intermoleculares são muito fracas. A superfluidade do hélio foi demonstrada para o ^4He , em 1962 por Landau. O hélio condensa a 4.2 K, e torna-se superfluido a 2.17 K (Fig. 7A.6).

Os expoentes críticos não são independentes uns dos outros: só dois são independentes podendo os outros ser deduzidos a partir deles, recorrendo a *relações de escala*.

³Specific heat of liquid helium in zero gravity very near the lambda point”, J. A. Lipa et al., PHYSICAL REVIEW B 68, 174518 (2003).

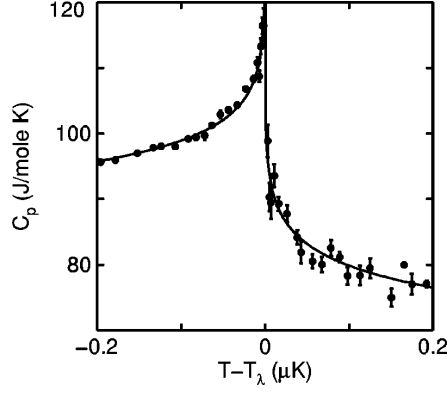


Figura 7A.6: Resultados experimentais na vizinhança da temperatura de transição para a experiência realizada no espaço. A linha mostra o melhor ajustamento dos resultados experimentais com os valores teóricos. As medidas foram feitas no intervalo de temperaturas de 22 mK abaixo da transição até 4 mK acima. A experiência foi realizada em órbita para reduzir o arredondamento da transição provocado pelos gradientes de pressão induzidos pela aceleração da gravidade. Na região assintótica as medidas foram feitas no intervalo de 2 nK.

Para estudar os expoentes críticos, define-se uma temperatura t e um campo⁴ h que são adimensionais:

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad h = \frac{H}{k_B T_c}$$

O expoente crítico λ de uma função $f(t)$ é definido como

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t}$$

Junto da temperatura crítica T_c , a função $f(t)$ é dominada por t^λ . Na tabela (7A.1) dão-se as definições dos expoentes críticos e amplitudes que definem a intensidade das principais singularidades. Em princípio, deveriam considerar-se dois expoentes: um para $t > 0$ e outro para $t < 0$, mas pode demonstrar-se que são iguais.

Note-se que as amplitudes críticas A para o calor específico são proporcionais a um factor $1/\alpha$, o qual permite a descrição de situações para as quais o expoente α é positivo, negativo ou zero. Na tabela 7A.2 dão-se alguns dos expoentes críticos teóricos, valores experimentais e ordens de grandeza aproximadas.

⁴Para sistsemas ferromagnéticos é o campo magnético mas a noção é extrapolável para outras situações.

Tabela 7A.1: *Definição de expoentes críticos e amplitudes*

Expoente	Definição	Descrição
α	$C = \frac{A}{\alpha} t ^{-\alpha}$	Calor específico
β	$\langle \phi \rangle = B(-t)^\beta$	Parâmetro de ordem, $t < 0$
γ	$\chi = \Gamma t ^{-\gamma}$	Susceptibilidade
δ	$\langle \phi \rangle = D_c^{-1} h h ^{(1-\delta)/\delta}$	Isotérmica crítica de ϕ a $t = 0$
ν	$\xi = \xi_0 t ^{-\nu}$	Comprimento de correlação
η	$G(q) = D_\infty q^{-(2-\eta)}$	Função de correlação, $t = 0$

Tabela 7A.2: *Alguns expoentes críticos e valores teóricos e experimentais. Fonte: P.M. Chaikin and T.C.Lubensky, "Principles of Condensed Matter Physics", Cambridge Univ. Press, 1995.*

Expoente	α	β	γ	ν	η
Propriedade	C (calor esp.)	ϕ (p. ordem)	χ (susc.)	ξ (c. corr.)	G (f. corr.)
Definição	$C \sim t ^{-\alpha}$	$\langle \phi \rangle \sim t ^\beta$	$\chi \sim t ^{-\gamma}$	$\xi \sim t ^{-\nu}$	$G(q) \sim q^{-2+\eta}$
Campo médio	0	0.5	1	0.5	0
Outras teorias	0.1 - 0.2	0.30 - 0.36	1.1- 1.4	0.59 - 0.71	0.04
Val. experim.	0.0 - 0.11	0.30 - 0.34	1.24 - 1.82	0.6 - 1.1	0.03 - 0.06
Ord. grand.(3D)	~ 0	$\sim 1/3$	$\sim 4/3$	$\sim 2/3$	~ 0

É notável que há muito pouca variação entre os valores dos expoentes críticos entre sistemas para a mesma dimensão espacial d . A três dimensões, β é da ordem de $1/3$, γ da ordem de $4/3$, ν da ordem de $2/3$, e o expoente do calor específico, α , da ordem de zero. Há, no entanto diferenças substanciais entre sistemas de dimensão diferente. O método baseado no grupo de renormalização introduzido por Kenneth Wilson nos anos de 1970 permite calcular os expoentes e estabelece que eles devem depender da dimensão espacial do sistema, da simetria do parâmetro de ordem, e da simetria e ordem de grandeza das interações, mas não dos detalhes da forma e da intensidade das interações. Assim, há *classes de universalidade* e todas as transições da mesma classe têm os mesmos expoentes críticos.

Outro aspecto notável das transições de segunda ordem é o de que nem todos os expoentes críticos são independentes. Por exemplo, γ é sempre da ordem de 2ν e $\alpha + 2\beta + \gamma$ é da ordem de 2. Estas relações são o resultado da homogeneidade das propriedades de escala das funções de correlação e das variáveis termodinâmicas na vizinhança de T_c , as quais podem ser deduzidas a partir do grupo de renormalização.

7A.3 RENORMALIZAÇÃO

- Considerar a lagrangeana (e.g., $L = T - V$) — Na lagrangeana, as interações têm coeficientes chamados constantes de acoplamento c (e.g., $g \mathbf{S}_{z1} \cdot \mathbf{S}_{z2}$).
- Reduzir cada variável a um "comprimento"
- Introduzir distâncias D = cutoff (distâncias de corte): Pontos fixos: Ultravioleta (D mínimo) e infravermelho (D máximo).

Renormalizar significa ir ajustando as constantes de acoplamento à medida que fazemos variar D .

As constantes de acoplamento variam escalonadamente (scale) com D elevado a um expoente negativo.

$$\frac{c'}{c} \sim \left(\frac{D'}{D} \right)^{-d}$$

Na física dos sólidos, numa transição de fase de 2ª ordem D_{min} = distância entre átomos; $D_{max} = \infty$.

A função de correlação $\langle s(x)s(y) \rangle$ só depende da distância entre x e y . Longe do ponto crítico, decai exponencialmente com a distância, e este decaimento determina um *comprimento de correlação* L , tal que

$$\langle s(x)s(y) \rangle \sim e^{-|x-y|/L}$$

Mas quando nos aproximamos do ponto crítico, o comprimento de correlação tende para infinito, i.e., $L \rightarrow \infty$, e mesmo no ponto crítico $\langle s(x)s(y) \rangle$ decai segundo uma potência da distância:

$$\langle s(x)s(y) \rangle \sim \frac{1}{|x-y|^d}$$

d = expoente crítico

7B INSTABILIDADES EM SÓLIDOS QUASE-UNIDIMENSIONAIS. CONDUTORES E SUPERCONDUTORES ORGÂNICOS.

7B.1 INTRODUÇÃO

Para um estudo mais aprofundado deste tema recomenda-se o artigo de revisão de D. Jérôme e H. J. Schulz: D. Jérôme and H. J. Schulz, "Organic Conductors and Superconductors", Advances in Physics, 51:1, 293-479; <http://dx.doi.org/10.1080/00018730110116362>

Em sólidos de extrema anisotropia, como se observa em condutores e semicondutores orgânicos, quer em materiais moleculares quer em polímeros, as interacções electrão-electrão mediadas por fonões dão origem a instabilidades estruturais e a transições de fase do tipo metal-isolador e transições de spin, bem como o aparecimento de supercondutividade. O formalismo para tratar estas instabilidades é, em grande parte idêntico ao da supercondutividade, e todas estas situações são *fenómenos críticos* que podem beneficiar de um formalismo geral comum.

Em sólidos quase-unidimensionais, as interacções ião-ião, electrão-electrão e electrão-fonão, podem ser muito diferentes consoante a direcção no sólido. São exemplos destas situações os cristais moleculares e os polímeros, condutores e semicondutores, nos quais se podem considerar cadeias de átomos ou moléculas.

A anisotropia nas propriedades destes sólidos pode atingir valores muito grandes, sendo típico que, por exemplo, a condutividade eléctrica seja 10^3 ou 10^5 vezes maior ao longo da cadeia, em que há interacções $\pi - \pi$ entre moléculas empilhadas, ou ao longo de cadeias de polímeros conjugados.

Se considerarmos um sólido a uma dimensão (1D)—situação extrema—a única maneira, pela qual um extremo do sistema sabe o que se passa no outro extremo, é pela informação transmitida directamente ao longo da cadeia. Naturalmente que nesta situação qualquer perturbação ou *flutuação* pode cortar o fluxo de informação e consequentemente a ordem a longo alcance.

Uma vez que, para $T > 0$, há sempre flutuações na rede, um sistema 1D não pode ser efectivamente ordenado, a não ser a $T=0$. Este facto torna os sistemas 1D reais interessantes, uma vez que nunca são estritamente 1D e apresentam muitos tipos de flutuações, instabilidades e transições de fase.

Podem considerar-se vários tipos de instabilidades num sólido 1 D, nomeadamente:

1. Na presença de interacções electrão-fonão, o estado fundamental é instável relativamente à formação de *ondas de densidade de carga*, *CDW* ou *ondas de densidade de spin*, *SDW* (*Instabilidade de Peierls*). Esta instabilidade compete, em geral, com a supercondutividade—instabilidade BCS.
2. Num sistema a uma dimensão com interacções de curto alcance, as flutuações térmicas destroem a ordem a longo alcance a qualquer temperatura $T > 0$.
3. Uma quantidade arbitrariamente pequena de desordem provoca a localização de todos os electrões e portanto transforma um metal unidimensional num isolador.

Devido à interacção electrão-fonão forma-se uma CDW.

É gerado um hiato no nível de Fermi E_F

Em metais quase 1D, a baixa T , a energia elástica necessária para modular a rede cristalina é menor do que o ganho em energia dos electrões de condução, de modo que o estado fundamental é uma CDW.

7B.2 INSTABILIDADE DE PEIERLS

Peierls e Fröhlich¹ mostraram que um sistema electrónico a uma dimensão numa rede deformável é instável relativamente a uma modulação da rede com vector de onda $2k_F$, em que k_F é o vector de onda de Fermi. Um tal sistema é descrito pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{ks} \varepsilon_k a_{ks}^+ a_{ks} + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \frac{g}{\sqrt{L}} \sum_{kqs} a_{k+q,s}^+ a_{ks} (b_q + b_{-q}^+) \quad (7B.1)$$

em que a_{ks}^+ e a_{ks} são respectivamente os operadores de criação e de aniquilação de electrões no estado de Bloch k com spin s e energia ε_k ($\varepsilon_{k_F} = 0$), e b_q^+ e b_q são operadores de criação e de aniquilação de fonões de vector de onda q e energia ω_q . São usadas unidades em que $\hbar = 1$ e L é o comprimento do sistema. Os dois primeiros termos descrevem, respectivamente, os sistemas de electrões e fonões não interactivos. O terceiro termo é o termo de interacção electrão-fonão com constante de acoplamento g , normalmente função de k e q . No presente contexto, os electrões com $|k| \approx k_F$ e os fonões com $|q| \approx 2k_F$ são os mais importantes, de modo que a dependência de g com os vectores de onda pode ser ignorada. Os somatórios são limitados à primeira zona de Brillouin.

¹Peierls, R. E., 1955, *Quantum Theory of Solids* (London: Oxford University Press), p. 108; Fröhlich, H., 1954, *Proc. R. Soc. A*, 223, 296.

INSTABILIDADES EM SÓLIDOS QUASE-UNIDIMENSIONAIS. CONDUTORES E SUPERCONDUTORES ORGÂNICOS.

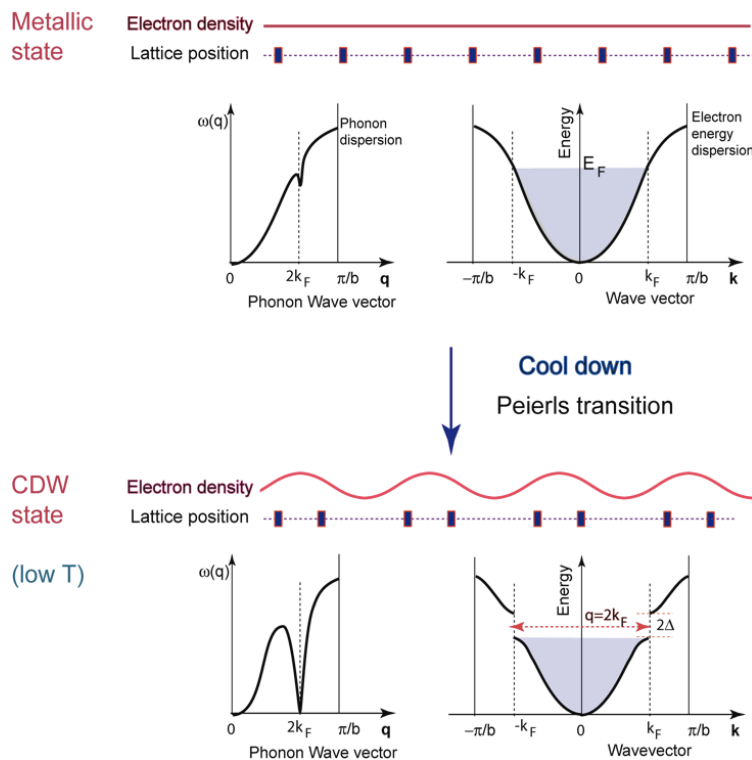


Figura 7B.1: Ondas de densidade de carga e formação do hiato

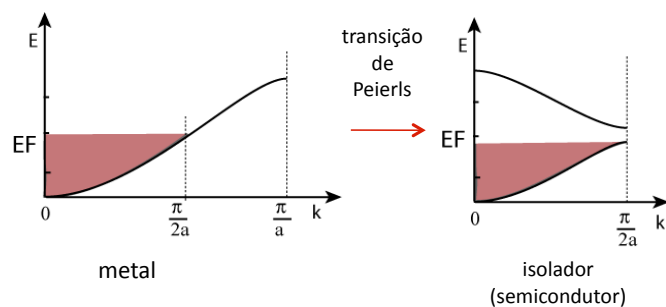


Figura 7B.2: Formação do hiato—transição de Peierls

As oscilações da rede u são dadas em termos dos operadores de fonões, como

$$u(x) = \sum_q \frac{1}{\sqrt{2L\omega_q}} (b_q + b_{-q}^+) e^{iqx} \quad (7B.2)$$

Uma modulação da rede com vector de onda $2k_F$ é descrita por $\langle b_{2k_F} \rangle = \langle b_{-2k_F}^+ \rangle \propto \sqrt{L}$, i.e., os modos de fonões com vector de onda $\pm k_F$ estão ocupados.

Na aproximação do campo médio podemos então descrever aproximadamente o sistema pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{ks} \varepsilon_k a_{ks}^+ a_{ks} + 2\omega_{2k_F} |\langle b_{2k_F} \rangle|^2 + \frac{2g}{\sqrt{L}} \sum_{ks} \left(a_{k+2k_F,s}^+ a_{ks} \langle b_{2k_F} \rangle + a_{k-2k_F,s}^+ a_{ks} \langle b_{2k_F}^+ \rangle \right) \quad (7B.3)$$

i.e., a modulação da rede mistura os estados k com estados $k \pm 2k_F$. Mais importante é a mistura entre os estados quase degenerados com $|k| \approx k_F$ que podem ser tratados aproximadamente no modelo do electrão livre, dando

$$H = \sum_{ks} E_k c_{ks}^+ c_{ks} + L \frac{\omega_{2k_F}^2}{2g^2} |\Delta|^2 \quad (7B.4)$$

$$E_k = (|k| - k_F) \left[v_F^2 (|k| - k_F)^2 + |\Delta|^2 \right]^{1/2}$$

Nesta equação, ε_k foi linearizado na vizinhança dos pontos de Fermi, i.e., $\varepsilon_k = v_F(\mathbf{k} - \mathbf{k}_F)$, (v_F é a velocidade de Fermi), c_{ks}^+ e c_{ks} são operadores de criação e aniquilação de electrões em estados que são combinações lineares dos antigos estados k e $k \pm 2k_F$, e em que definimos o parâmetro de ordem

$$\Delta = \frac{2g \langle b_{2k_F} \rangle}{\sqrt{L}} \quad (7B.5)$$

Como se vê em (7B.4) a modulação da rede implica a abertura de um hiato de largura 2Δ no espectro electrónico no nível de Fermi.

A origem deste hiato é a mesma da teoria de bandas: reflexão de Bragg devida à modulação periódica da rede. Naturalmente, a energia dos electrões diminui com a abertura do hiato. Por outro lado, aumenta a energia elástica descrita pelo segundo termo da primeira equação (7B.4). A energia total dos electrões pode ser calculada por

$$E_{el}(\Delta) = 2 \sum_{k=-k_F}^{k_F} E_k \quad (7B.6)$$

$$= -\frac{L n E_F}{2} \left[1 + \frac{|\Delta|^2}{E_F^2} \ln \left(\frac{2 E_F}{|\Delta|} \right) + \text{termos de ordem superior} \right]$$

Nesta equação, E_F é a energia de Fermi, medida relativamente ao fundo da banda e n é a densidade electrónica. De (7B.6) vê-se que a energia ganha pelos electrões é proporcional a $-\Delta \ln \Delta$, sempre maior do que a perda em energia elástica que é apenas proporcional a $|\Delta|^2$, concluindo-se assim que nesta aproximação (do campo médio) o sistema é instável relativamente a uma modulação da rede para qualquer acoplamento arbitrariamente pequeno (Fig. 7B.3). Para obter o valor do hiato minimiza-se a energia e obtém-se

$$|\Delta| = 2 E_F e^{-1/\lambda}, \quad \lambda = \frac{2 g^2}{\pi v_F \omega_{2k_F}} \quad (7B.7)$$

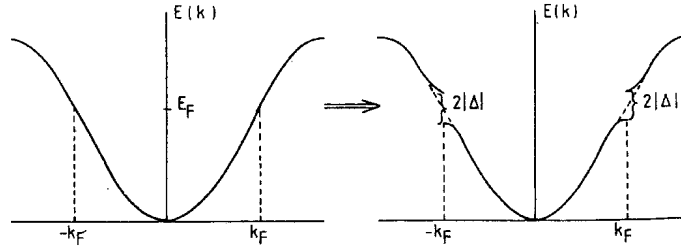


Figura 7B.3: Dispersão electrónica do sistema unidimensional electrão-fonão não distorcida (à esquerda) e da modulação de Peierls (à direita). Os estados com $|k| \lesssim k_F$ ganham energia com a distorção.

Note-se que o termo logarítmico em (7B.6) só aparece se o hiato abre exactamente a $\pm k_F$, i.e., o comprimento de onda da modulação da rede é determinado pelo preenchimento da banda electrónica e é igual a π/k_F . A modulação é

$$\langle u(x) \rangle = \sqrt{\left(\frac{2}{\omega_{2k_F}} \right) \frac{|\Delta|}{g}} \cos(2k_F x + \phi) \quad (7B.8)$$

em que $\langle \dots \rangle$ designa o valor expectável do estado fundamental e ϕ a fase de Δ (i.e., $|\Delta|e^{i\phi}$). Em consequência da modulação da rede há uma modulação da densidade electrónica, usualmente denominada *onda de densidade de carga*, (CDW).

Os estados excitados dependem apenas da amplitude de Δ e não da fase. A simetria translacional tem interessante consequência de que o sistema acoplado *modulação da rede*-CDW pode mover-se ao longo do cristal transportando uma corrente d.c., que idealmente seria infinita. Sabe-se, no entanto, que a possibilidade de mover a CDW é suprimida em cristais reais por vários mecanismos, como impurezas, fixação (*locking*) à rede, etc.

A descrição do estado ordenado de Peierls para $T = 0$ é válida qualitativamente para temperaturas próximas de zero, enquanto a ordem a longo alcance não é destruída.

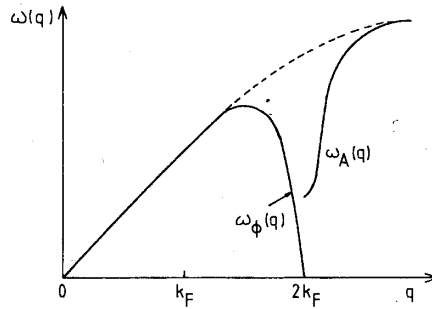


Figura 7B.4: Espectro de fonões do sistema de Peierls modulado no esquema de zona estendida (linha a cheio). A linha a tracejado indica a dispersão de fonões do sistema sem interação. k_F é o limite de zona para o estado modulado

Contudo, para temperaturas suficientemente elevadas é esperada a destruição completa da ordem: os electrões excitados termicamente acima do hiato têm energia $\approx |\Delta|$, e ganharão energia se o hiato diminuir. Uma diminuição de $|\Delta|$ facilita a excitação adicional através do hiato, e o mecanismo prevê que o hiato e a ordem a longo alcance desapareçam completamente acima de uma dada temperatura.

Em sistemas unidimensionais é particularmente notável uma depressão profunda no espectro de fonões na vizinhança do vector de onda $q = 2k_F$, (Fig.7B.5), conhecida por anomalia de Kohn, devida à possibilidade de excitar todos os electrões de um lado da distribuição de Fermi para o outro lado com um único vector de onda e muito pouca energia. Note-se que os fonões com vector de onda na vizinhança de $2k_F$ não só, envolvem deslocamentos da rede mas são também oscilações colectivas fortemente acopladas tanto à rede como à densidade de carga. É este acoplamento que é responsável pela depressão no espectro de fonões. À medida que a temperatura desce a depressão aumenta, e à temperatura crítica T_c^0 tem-se finalmente $\omega_{2k_F} = 0$, indicando a instabilidade do sistema relativamente a uma modulação com vector de onda $2k_F$ (amolecimento completo da rede).

A descrição da transição de Peierls tem muitas semelhanças com a teoria de BCS da supercondutividade, nomeadamente:

- Em ambos os casos, o hiato abre em toda a superfície de Fermi, induzindo um abaixamento rápido da energia dos electrões.
- Em ambos os casos, a instabilidade é assinalada por uma função de correlação que diverge logaritmicamente.

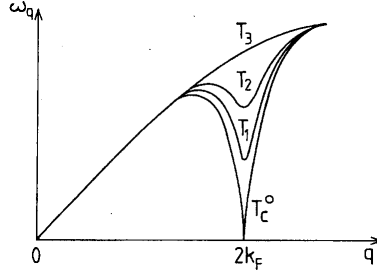


Figura 7B.5: *Evolução da anomalia de Kohn com a temperatura ($T_3 > T_2 > T_1 > T_c^0$).*

- A temperatura de transição e o valor do hiato a $T = 0$ só diferem de um factor de proporcionalidade (originado na frequência de corte de Debye na teoria de BCS). Ambos dão $2\Delta(T = 0)/T_c = 3.5$.
- O efeito de dispersão por impurezas na transição de Peierls é análogo ao efeito de impurezas magnéticas num supercondutor.

7B.3 COMPETIÇÃO ENTRE VÁRIAS INSTABILIDADES NUM GÁS DE ELECTRÕES A UMA DIMENSÃO

A interacção electrão-electrão na vizinhança do nível de Fermi pode ser parametrizada por quatro constantes de acoplamento g_1, g_2, g_3 e g_4 os valores das quais determinam as fases mais estáveis.

Para ter uma noção qualitativa do problema podemos, no âmbito da aproximação do campo médio, procurar a possibilidade da abertura de um hiato no nível de Fermi, avaliando os valores expectáveis de alguns operadores que dêem origem a estados ordenados estáveis. Consideremos então os operadores

$$O_{CDW}(q) = \sum_{ks} b_{-k_F+k-q,s}^+ a_{k_F+k,s} \quad (7B.9)$$

$$O_{SDW\alpha}(q) = \sum_{kss'} b_{-k_F+k-q,s}^+ \sigma_{\alpha}^{ss'} a_{k_F+k,s'} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (7B.10)$$

$$O_{SS}(q) = \sum_{ks} b_{-k_F-k,-s}^+ a_{k_F+k+q,s} \quad (7B.11)$$

$$O_{TS\alpha}(q) = \sum_{kss'} b_{-k_F-k,-s}^+ \sigma_{\alpha}^{ss'} a_{k_F+k+q,s'} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (7B.12)$$

em que a and b são operadores que descrevem electrões que se movem para a direita e para a esquerda, respectivamente, e $\sigma_{\alpha}^{ss'}$ são elementos das matrizes de spin de Pauli. Os operadores $O_{CDW}(q)$ e $O_{SDW_{\alpha}}(q)$ são as componentes de Fourier das densidades de carga e de spin, de vector de onda $(2k_F + q)$ respectivamente. Os $O_{SS}(q)$ e os três possíveis $O_{TS_{\alpha}}(q)$ são os operadores singuleto e tripleto dos pares de Cooper do estado supercondutor.

Para procurar estados ordenados teríamos de calcular valores expectáveis destes operadores.

Se considerarmos, por exemplo, o estado supercondutor o hamiltoniano conduz a uma situação semelhante à da transição de Peierls com um hiato $|\Delta_S|$ na superfície de Fermi que abre a $q = 0$

$$|\Delta_{SS}| = 2 E_F e^{-\frac{1}{\lambda_{SS}}} \quad (7B.13)$$

$$\lambda_{SS} = \frac{g_1 + g_2}{2\pi v_F}$$

para $g_1 + g_2 < 0$. Para $g_1 + g_2 > 0$ não existe solução autoconsistente com $|\Delta|$ finito.

A temperatura de transição é

$$T_c = \frac{2C}{\pi} E_F e^{\frac{1}{\lambda_{SS}}} \quad (7B.14)$$

O mesmo argumento pode ser aplicado às outras transições de fase, substituindo λ_{SS} por

$$\lambda_{CDW} = -\frac{2g_1 - g_2}{2\pi v_F} \quad (7B.15)$$

$$\lambda_{SDW_{\alpha}} = \frac{g_2}{2\pi v_F} \quad (7B.16)$$

$$\lambda_{TS_{\alpha}} = -\frac{g_1 - g_2}{2\pi v_F} \quad (7B.17)$$

A fase mais estável é a que tiver temperatura de transição mais elevada. Além da CDW do tipo Peierls todas as outras fases são possíveis consoante os valores das constantes de acoplamento g_1, g_2, g_3, g_4 . As fases singuleto (SS, CDW) e tripleto (TS, SDW) ocorrem para $g_1 < 0$ e $g_1 > 0$ respectivamente. As fases de ondas de densidade e supercondutora são separadas pela linha $g_1 = 2g_2$ (Fig.7B.6).

7B.4 ESTRUTURAS, PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS E EFEITOS PRECURSORES

A título de ilustração da teoria apresentada acima, dão-se alguns exemplos típicos quer das estruturas cristalinas, quer das propriedades electrónicas e de efeitos precursores.

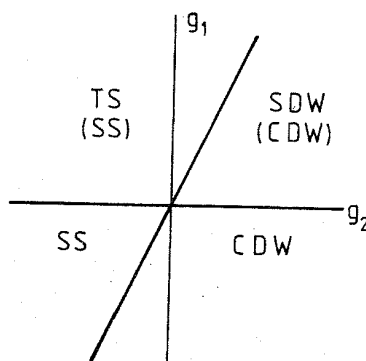


Figura 7B.6: Diagrama no plano $g_1 - g_2$ representativo dos domínios em que os vários operadores dão fases estáveis.

As estruturas cristalinas dos condutores e supercondutores orgânicos são tipicamente constituídas por colunas de moléculas empilhadas em que as interações $\pi - \pi$ entre moléculas são responsáveis pelas propriedades electrónicas. O carácter quase-unidimensional das interações $\pi - \pi$ implica as instabilidades descritas acima. A título de exemplo, representa-se na figura 7B.7 a estrutura molecular e a estrutura cristalina de um dos mais notáveis condutores orgânicos.

Na figura 7B.8 representa-se a dependência da resistividade com a temperatura de alguns condutores orgânicos mais representativos.

As ondas de densidade de carga são processos colectivos e podem dar origem a condutividades levadas mesmo na presença de um hiato. Acima da transição de fase, quando o comprimento de coerência transversal (entre cadeias) se torna menor do que a distância intercadeias, podem existir flutuações nas ondas de densidade de carga que se manifestam como efeitos precursores e podem ser observados por difusão de raios-X (Fig. 7B.9).

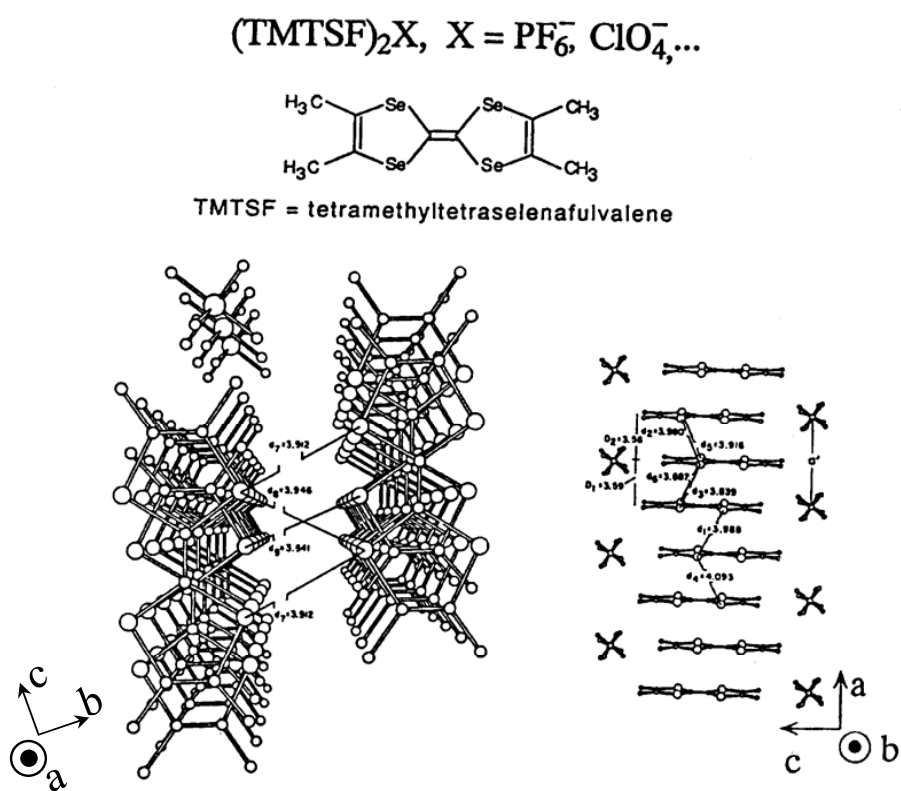


Figura 7B.7: Estruturas cristalinas dos sais de Bechgaard $(\text{TMTSF}_2)\text{X}$.

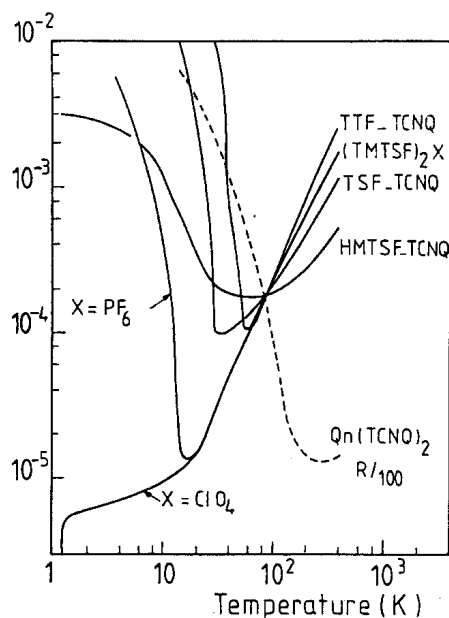


Figura 7B.8: Dependência da resistividade com a temperatura de alguns condutores orgânicos mais representativos. A transição de Peierls é observada a 53, 29 e 24 K para o $TTF-TCNQ$, $TSF-TCNQ$, e $HMTSF-TCNQ$ respectivamente. A transição condutor-semicondutor a 12 K no $(TMTSF)_2PF_6$ é devida à formação de uma onda de densidade de spin (SDW). A resistividade do sal $Qn(TCNQ)_2$ não exibe nenhuma transição ao arrefecer.

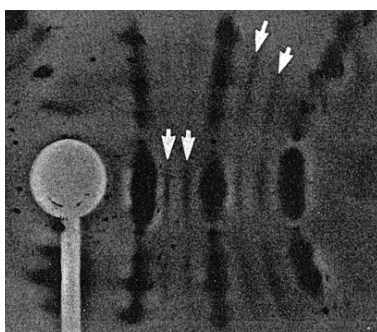


Figura 7B.9: Padrão de difração de raios-X do $HMTSF-TCNQ$ à temperatura ambiente, mostrando linhas difusas a vector de onda $2k_F$ (setas a branco) correspondendo a flutuações estruturais unidimensionais. (de Pouget, J. P. (resultados não publicados)).

8.1 INTRODUÇÃO

Vimos em capítulos anteriores grande parte dos aspectos gerais da física do estado sólido, que são aplicáveis a sólidos cristalinos, nomeadamente as noções decorrentes dos modelos de Drude e de Fermi, as estruturas cristalinas e a teoria de bandas, bem como excitações elementares e excitações.

Justifica-se agora discutir os semicondutores, em particular, pela sua importância tecnológica. Começaremos pelos aspectos específicos da teoria de bandas característicos dos semicondutores.

8.2 ESTRUTURAS DE BANDAS TÍPICAS DE SEMICONDUCTORES

Em geral, como o nome indica, podemos dizer que semicondutores são simultaneamente maus isoladores, e maus metais. A estrutura de bandas dum semicondutor é caracterizada por um hiato pequeno (≤ 3 eV), de modo que é possível obter um número significativo de portadores à temperatura ambiente. Esta densidade de portadores é uma função rápida da temperatura, e, consequentemente, a condutividade eléctrica varia muito com a temperatura.

Existem semicondutores de hiato directo (fig. 8.1a) (por exemplo, GaAs) para os quais o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem para o mesmo valor de $\mathbf{k}$ (em geral (sempre!) para $\mathbf{k} = 0$). Como consequência, fortes transições ópticas (dipolo permitidas, i.e., verticais ($\mathbf{k}_{\text{fotão}} \approx 0$)) são observadas. A taxa de transições directas pode ser calculada utilizando a regra de ouro de Fermi (em que ω é a frequência da radiação incidente e f e i referem-se aos estados finais e iniciais, respectivamente):

$$\text{taxa de transição} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{\text{dipolo}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (8.1)$$

Para semicondutores de hiato indirecto (fig. 8.1b) (por exemplo, Si e Ge) a transição é dipolo proibida até $\hbar\omega > E_g$ (directo). É possível observar absorção óptica através da assistência de fonões. Quantitativamente, é necessário invocar a teoria das perturbações de segunda ordem para descrever este processo.

$$\begin{aligned} \text{taxa de transição} \approx & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\beta} \left| \frac{\langle f | H_{\text{fonão}} | \beta \rangle \langle \beta | H_{\text{fotão}} | i \rangle}{E_i - E_{\beta} - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega \pm \hbar\omega_q) \left(n_q + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) + \\ & + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\beta} \left| \frac{\langle f | H_{\text{fotão}} | \beta \rangle \langle \beta | H_{\text{fonão}} | i \rangle}{E_i - E_{\beta} - \hbar\omega_q} \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega \pm \hbar\omega_q) \left(n_q + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (8.2)$$

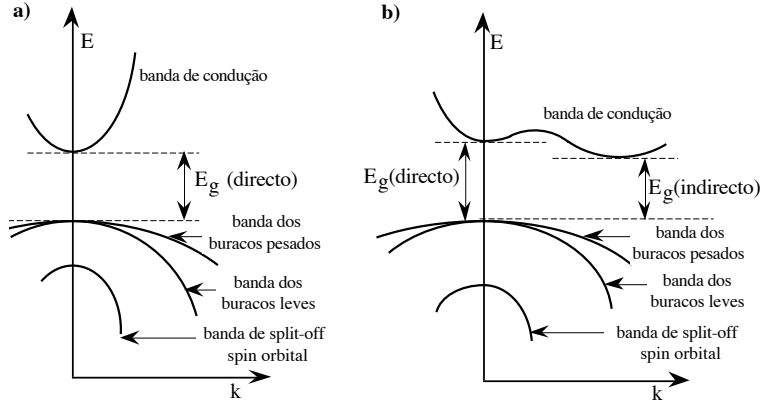


Figura 8.1: *Estruturas de bandas típicas. a) Para semicondutores de hiato directo; b) para semicondutores de hiato indirecto.*

Duas imagens são frequentemente utilizadas para visualizar este processo (fig. 8.2) que envolve transferência entre estados electrónicos com participação simultânea de um fóton e um fonão. A figura 8.2a) mostra correctamente quais os estados que participam na absorção (estados na banda de valência e na banda de condução do semiconductor) mas as energias em jogo estão erradas (a energia do fóton aparece $\gg \hbar\omega$, enquanto o fonão aparece com energias da ordem de eV, em vez de meV como devia ser). Por outro lado, a figura 8.2b) e c) indica correctamente a conservação de energia durante a absorção, mas utiliza estados no meio do hiato que não existem (estados virtuais). É possível ter, quer absorção de fonão (fig. 8.2b), quer emissão de fonão (fig. 8.2c), durante a transição. Para os processos envolvendo absorção de fonões, a absorção é proporcional ao número de fonões n_q (com a absorção a começar para $\hbar\omega = E_g - \hbar\omega_q$), enquanto que para os processos envolvendo emissão de fonões, a absorção é proporcional a $(n_q + 1)$ (com a absorção a começar para $\hbar\omega = E_g + \hbar\omega_q$). Uma vez que, para os processos de absorção indirecta, q , o vector de onda do fonão envolvido é da ordem de G , $\hbar\omega_q$ é elevado (20-50 meV) e portanto os fenómenos envolvendo absorção de fonões tendem para zero à medida que T é reduzida.

O processo de absorção óptica em semicondutores de hiato indirecto ilustra bem como os fonões são adequados para participar em fenómenos que envolvam grandes alterações de $\mathbf{k}$. De facto, sabemos já que a zona de Brillouin para os fonões e electrões é a mesma, de modo que qualquer $\mathbf{k}$ é acessível a um fonão. Por outro lado, a contribuição do fonão para a conservação de energia do processo é, em geral, da ordem dos meV.

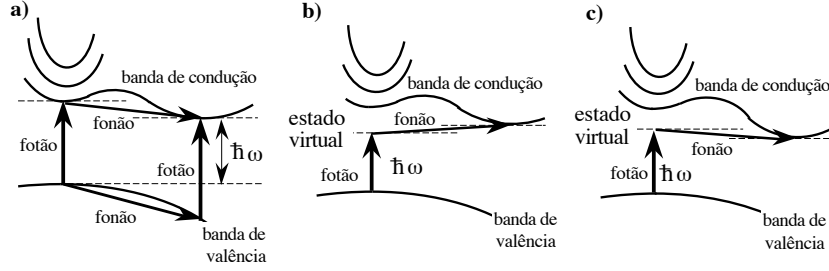


Figura 8.2: Estados que participam na absorção (estados na banda de valência e na banda de condução do semiconductor) Em a) as energias em jogo estão erradas (a energia do fotão aparece $\gg \hbar\omega$, enquanto que o fonão aparece com energias da ordem de eV, em vez de meV como devia ser). b) e c) indicam correctamente a conservação de energia durante a absorção, mas utilizam estados no meio do hiato que não existem (estados virtuais). É possível ter, quer absorção de fonão, b); quer emissão de fonão, c).

8.2.1 MASSAS EFECTIVAS

Frequentemente, semicondutores de hiato directo têm bandas esféricas. Neste caso, temos:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} \propto \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^* \quad (8.3)$$

Semicondutores de hiato indirecto frequentemente têm bandas de condução elipsoidais (fig. 8.3). O silício (fig. 8.3a), tendo o mínimo da banda de condução junto do ponto X (a cerca de 75% da distância ΓX), apresenta 6 vales ao longo das direcções equivalentes $[100]$, enquanto o germânio (fig.8.3b), tendo o mínimo da banda de condução no ponto L , apresenta 8 meios elipsóides ao longo da família de direcções equivalentes $[111]$ (ou seja, 4 elipsóides depois de translações através do vector da rede recíproca, G , adequado). Estes vales adicionais implicam uma densidade de estados adicional que deve ser tomada em conta. Veremos mais adiante que a massa efectiva relevante para o cálculo da densidade de estados é diferente da massa efectiva relevante para cálculos de transporte.

Quando os campos são elevados, os portadores que se movem num vale de massa mais leve podem ganhar energia suficiente para saltarem, através da interacção com fonões, para vales com massa mais elevada (dispersão, ou "scattering" inter-vales). Neste capítulo, vamos assumir sempre que os campos são suficientemente pequenos para que a redistribuição entre vales não ocorra (ou seja, é possível fazer a média sobre todos os vales e obter uma massa efectiva isotrópica).

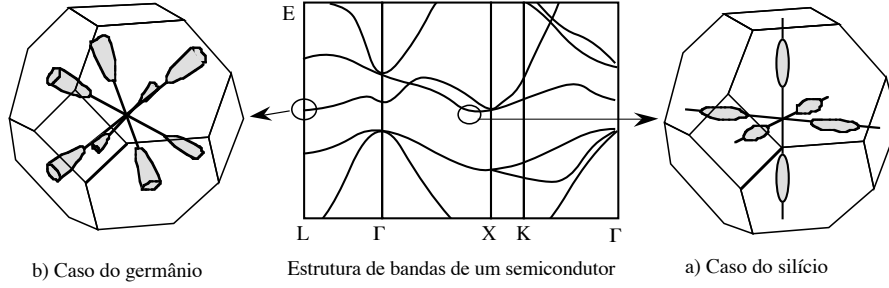


Figura 8.3: Detalhes da estrutura de bandas de semicondutores.

8.2.2 DENSIDADE DE PORTADORES DE CARGA (ELECTRÕES E BURACOS)

No caso de semicondutores intrínsecos puros, a condutividade seria nula para $T = 0$, uma vez que, nesse caso, a banda de valência estaria totalmente preenchida enquanto que a banda de condução estaria completamente vazia. À medida que a temperatura aumenta, alguns electrões vão passar da banda de valência para a banda de condução, deixando "buracos" na banda de valência. A uma dada temperatura, a condutividade será a soma das condutividades dos electrões e dos "buracos". Dado que o preenchimento das bandas (de electrões e de "buracos" é função da temperatura, temos, em primeiro lugar que calcular essa dependência, i.e., temos que calcular a densidade electrónica, $n_c(T)$, na banda de condução e a densidade de "buracos", $p_v(T)$, na banda de valência.

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{E_c}^{E_{c, topo}} dE D_c(E) \frac{1}{e^{(E-E_F/k_B T)} + 1} \\ p_v(T) &= \int_{E_{v, fundo}}^{E_v} dE D_v(E) \left(1 - \frac{1}{e^{(E-E_F/k_B T)} + 1} \right) = \\ &= \int_{E_{v, fundo}}^{E_v} dE D_v(E) \frac{1}{e^{(E_F-E/k_B T)} + 1} \end{aligned} \quad (8.4)$$

Para semicondutores não degenerados, temos, por definição

$$E_c - E_F \gg k_B T \quad E_F - E_v \gg k_B T \quad (8.5)$$

e, por consequência, na banda de condução, temos

$$E > E_c : \quad \frac{1}{e^{(E-E_F/k_B T)} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/k_B T} \quad (8.6)$$

enquanto que na banda de valência temos

$$E < E_v : \quad \frac{1}{e^{(E_F-E/k_B T)} + 1} \approx e^{-(E_F-E)/k_B T} \quad (8.7)$$

Esta substituição da distribuição de Fermi-Dirac pela distribuição de Boltzmann é essencialmente válida desde que o nível de Fermi esteja a uma distância do início das bandas superior a $3k_B T$. Os integrais das equações (8.4) podem então ser reescritos como:

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{E_c}^{E_{c,topo}} dE D_c(E) e^{-(E-E_F)/k_B T} \\ p_v(T) &= \int_{E_{v,fundo}}^{E_v} dE D_v(E) e^{-(E_F-E)/k_B T} \end{aligned} \quad (8.8)$$

O factor $e^{-E/k_B T}$ decresce muito rapidamente acima de E_c (e, correspondentemente, o factor $e^{E/k_B T}$ decresce muito rapidamente abaixo de E_v) de modo que podemos substituir os limites de integração "topo da banda de condução" e "fundo da banda de valência" por infinito. É usual utilizar as expressões do modelo do gás de Fermi, com a massa efectiva m^* em vez de m para $D(E)$. Note-se que nas expressões das densidades de estados nas bandas de condução, $D_c(E)$, e de valência, $D_v(E)$, se deve substituir respectivamente m^* por m_e^* e por m_p^* e em geral $m_e^* \neq m_p^*$. Vem então, para a densidade de estados,

$$\begin{aligned} D_c(E) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \\ D_v(E) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \end{aligned} \quad (8.9)$$

Nas expressões acima utilizamos a forma da densidade de estados da partícula livre com a massa efectiva em substituição da massa do electrão. m^* não é independente de E , mas os factores exponenciais vão cortar os integrais antes desta dependência causar problemas, isto é, longe do fundo das bandas. Complicações adicionais podem surgir agora se tivermos vários vales elipsoidais na banda de condução. Neste caso, teremos,

$$m_c^{*3/2} = [\#\text{vales}] \left[(m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \right]^{3/2} \quad (8.10)$$

a qual resulta, para o silício, em

$$m_c^{*3/2}(Si) = 6 (m_L^* m_T^*)^{1/2} \quad (8.11)$$

e, para o germânio, em

$$m_c^{*3/2}(Ge) = 4 (m_L^* m_T^*)^{1/2} \quad (8.12)$$

Se tivermos uma banda de valência degenerada (isto é, as bandas dos buracos pesados e leves têm a mesma energia quando $\mathbf{k} = 0$) vem, para a massa efectiva da densidade de estados,

$$m_v^{*3/2} = m_{lh}^{*3/2} + m_{lh}^{*3/2} \quad (8.13)$$

em que m_{lh}^* e m_{hh}^* são, respectivamente, as massas efectivas para os buracos leves e buracos pesados.

Integrando as equações (8.8), obtemos, finalmente,

$$\begin{aligned} n_c(T) &= N_c(T) e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \\ N_c(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2 m_c^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ p_v(T) &= N_v(T) e^{-(E_F - E_v)/k_B T} \\ N_v(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2 m_v^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (8.14)$$

em que $N_c(T)$ e $N_v(T)$ são, respectivamente, as densidades de estados efectivas da banda de condução e da banda de valência (correspondendo, respectivamente, ao número total de estados num intervalo $k_B T$ da banda de condução e da banda de valência). A figura 8.4 ilustra as contribuições da densidade de estados e da função de Fermi para o cálculo da densidade de electrões e buracos num semiconductor intrínseco.

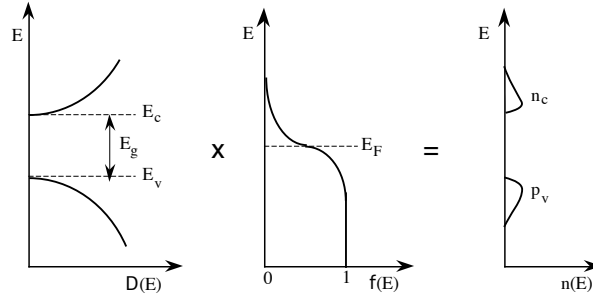


Figura 8.4: Ilustração das contribuições da densidade de estados e da função de Fermi para o cálculo da densidade de electrões e buracos num semiconductor intrínseco.

8.2.3 LEI DA ACÇÃO DE MASSA

É por vezes útil considerar o produto $n.p$

$$n.p = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_c^* m_v^*)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} = N_c(T) N_v(T) e^{-(E_c - E_v)/k_B T} \quad (8.15)$$

Este produto é constante para cada temperatura e é independente da posição do nível de Fermi, desde que o semiconductor não seja degenerado. Por exemplo, no germânio a $T = 300$ K, $n.p = 5.7 \times 10^{38} \text{ m}^{-6}$ e no silício a $T = 300$ K, $n.p = 2.2 \times 10^{32} \text{ m}^{-6}$.

Conhecidas as densidades de transportadores de carga, podemos calcular as condutividades, se conhecermos as mobilidades, definidas como $\mu_e = \frac{e \tau_e}{m_c^*}$ e $\mu_p = \frac{e \tau_p}{m_v^*}$.

Para calcular a condutividade temos que somar as contribuições dos electrões e dos "buracos"

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_p \quad (8.16)$$

A condutividade será portanto proporcional a $e^{-E_g/2k_B T}$. Uma vez que a mobilidade é, em geral, uma função da temperatura da forma $\mu \propto T^x$, o factor exponencial é dominante, pelo que podemos em geral escrever:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2k_B T} \quad (8.17)$$

Isto é, contrariamente ao que se passa nos metais, a condutividade dos semicondutores intrínsecos diminui quando se baixa a temperatura. Fazendo um gráfico do logaritmo da condutividade em função de $1/T$, podemos obter os valores de ?? e do hiato. No final deste capítulo, introduziremos a dependência de m com a temperatura de modo mais quantitativo.

Para semicondutores intrínsecos (isto é, sem impurezas electricamente activas)

$$n = p = n_i \quad (8.18)$$

em que n_i é a concentração dos portadores intrínsecos,

$$n_i = \sqrt{N_c(T) N_v(T)} e^{-E_g/2k_B T} \quad (8.19)$$

O nível de Fermi para um semiconductor intrínseco pode também ser facilmente calculado:

$$E_F = E_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (8.20)$$

8.3 SEMICONDUCTORES DOPADOS

O grande interesse tecnológico dos semicondutores resulta do facto de que as suas propriedades eléctricas podem ser modificadas com precisão, mediante a introdução controlada de átomos estranhos na sua rede cristalina e às propriedades das junções (contactos entre dois semicondutores). A introdução de átomos estranhos na rede cristalina dos semicondutores tem o nome de *dopagem*. Vamos considerar dopantes pouco profundos, isto é, que

têm um electrão ou buraco que é facilmente removido. Consideremos o silício cuja estrutura electrónica é $\text{Si}:[\dots 3s^2 3p^2]$. Se substituirmos um átomo de Si por um átomo de P (ou As, Sb ou Bi) que tem mais um electrão de valência, os átomos substitucionais formam 4 ligações covalentes com o silício, e o quinto electrão fica fracamente ligado ao fósforo (que tem mais um protão que os átomos de silício da rede), sendo facilmente excitável para a banda de condução do silício. Os níveis de energia deste electrão deverão portanto estar localizados muito próximo de E_c (Fig.8.5). Estes dopantes pouco profundas têm energias de ionização, E_I , da ordem dos 50-60 meV. Os átomos dadores $[\dots np^3]$ geram,

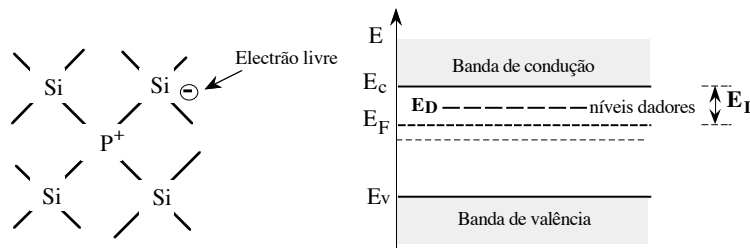


Figura 8.5: Efeito da adição de um dopante do tipo n . Neste caso, o fósforo. O átomo de fósforo ioniza-se, criando um electrão na banda de condução, o qual pode transportar corrente.

no semicondutor, excesso de transportadores negativos, deslocando o nível de Fermi para junto da banda de condução. Os semicondutores assim dopados chamam-se do tipo n .

Do mesmo modo, poderíamos dopar o silício com elementos aceitadores $[\dots ns^2 np^1]$, como o boro (B), que dariam origem a semicondutores do tipo p . Dopantes geralmente utilizados incluem também o Ga e o Al. Como cada um destes átomos tem 3 electrões de valência, pode formar três ligações covalentes, e a quarta e última ligação pode facilmente roubar um electrão a uma ligação de silício próxima (ou equivalentemente, corresponde a um buraco fracamente ligado). Este buraco fica fracamente ligado ao átomo de boro, que tem uma carga negativa quando comparado com os átomos de silício da rede (Fig.8.6). Os dadores acima referidos têm 2 estados de carga possíveis. Um nível aceitador é neutro quando ocupado por um buraco e negativo quando ocupado por um electrão. Um nível dador é neutro quando ocupado por um electrão e positivo quando vazio. Podemos também considerar dadores anfotéricos, em que o dopante pode actuar quer como dador, quer como aceitador. Por exemplo, se introduzirmos Si em GaAs, se o silício substituir um átomo de Ga, actua como dador (4 electrões de valência substituem 3), se substituir um átomo de As, actua como aceitador (4 electrões de valência substituem 5). Dopantes anfotéricos têm 3 estados de carga possíveis (correspondendo à ocupação por 0, 1 ou 2 electrões) e dão origem a dois estados no hiato do semicondutor.

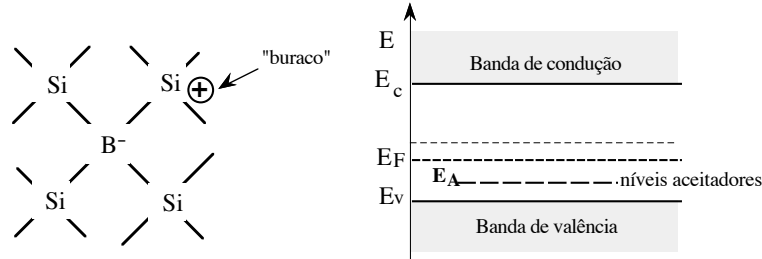


Figura 8.6: Efeito da adição de um dopante do tipo *p*. Neste caso, o boro. O átomo de boro capta um electrão criando um "buraco" na banda de valência, o qual pode transportar corrente.

8.3.1 ESTADOS DOS DOPANTES NO ÂMBITO DA TEORIA DE BANDAS

A presença de dopantes num cristal pode ser interpretada como uma perturbação na rede cristalina, e consequentemente na estrutura de bandas.

Nesse contexto, podemos, na equação de Schrödinger para o cristal, adicionar um termo de energia potencial devido à presença do dopante. Consideremos então o hamiltoniano

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (8.21)$$

em que $V(\mathbf{r})$ é o potencial do cristal e $U(\mathbf{r})$ é o potencial perturbador (devido ao dopante) e que pode ser positivo ou negativo. Podemos escrever a solução desta equação em termos das soluções para o cristal não perturbado (basicamente, formando um pacote de ondas), usando, para estes dopantes, um potencial $U(\mathbf{r})$ da forma

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon \mathbf{r}} \quad (8.22)$$

no cristal com permissividade¹ ϵ e para o caso de um dador. Para um aceitador, basta trocar o sinal.

Se $U(\mathbf{r})$ não variar muito rapidamente, não necessitamos de misturar muitos estados, isto é, muitos $\mathbf{k}$. Neste caso, podemos ainda escrever $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. Se a perturbação for suficientemente fraca para só misturar estados de uma só banda, obtemos uma equação para a função envelope, $F(\mathbf{r})$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon \mathbf{r}} \right] F(\mathbf{r}) = (E_n - E_0) F(\mathbf{r}) \quad (8.23)$$

¹ $\epsilon/\epsilon_0 = \kappa$ é a constante dielétrica

Nesta equação, E_0 é a energia do mínimo (dadores) ou máximo (aceitadores) da banda cujos estados contribuem para os estados do dopante pouco profundo, respectivamente, da banda de condução (E_c) e da banda de valência (E_v). Note-se que esta equação tem a forma da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio, em que a massa do electrão livre foi substituída pela massa efectiva, m^* , e temos um fundo dieléctrico, caracterizado pela permitividade, ε , que inclui os efeitos da blindagem pelos outros portadores presentes. $F(\mathbf{r})$ deve estender-se espacialmente sobre muitos pontos da rede para esta aproximação ser válida, de modo que $F(\mathbf{r})$ seja razoavelmente localizado. Vem então para a extensão da função de onda envelope, a_0^* , e para a energia de ionização, $E_I = E_n - E_0$

$$\begin{aligned} a_0^* &= \frac{m}{m^*} \varepsilon a_0 \\ E_I &= \frac{m^* e^4}{32\pi^2 \varepsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (8.24)$$

Atendendo a que $\frac{m^* e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$, podemos escrever, para o estado fundamental

$$E_I = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\kappa^2} \times 13.6 \text{ eV} \quad (8.25)$$

A função de onda envelope para o estado fundamental, $n = 1$, será

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{*3}}} e^{-r/a_0^*} \quad (8.26)$$

Nestas equações, $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m e^2}$ é o raio de Bohr e m a massa do electrão livre. Para o silício, com constante dieléctrica $\kappa \approx 10$ e $m^* \approx 0.1$, vem que $a_0^* \approx 50 \text{ \AA}$, e $E_I \approx 25 \text{ meV}$. A figura 8.7 ilustra os níveis hidrogenóides para um dador, cujos estados são largamente feitos de funções de onda da banda de condução. A teoria da massa efectiva exige um potencial de longo alcance para o dopante. Se o potencial for de muito curto alcance, é necessario misturar $\mathbf{k}$'s de toda a zona de Brillouin, e de várias bandas, se for um nível profundo. Note-se que um procedimento semelhante foi utilizado no capítulo 5, para os excitações de Wannier.

8.3.2 ESTATÍSTICA DOS PORTADORES PARA DOPANTES

Para o cálculo da número médio de electrões, $\langle n \rangle$, que ocupam um dado nível dador em função da posição do nível de Fermi, μ , vamos usar a "grande função de partição" indicada a seguir (equivalentemente, para o cálculo do número médio de buracos que ocupam um dado nível aceitador, $\langle p \rangle$):

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}}{\sum_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}} \quad (8.27)$$

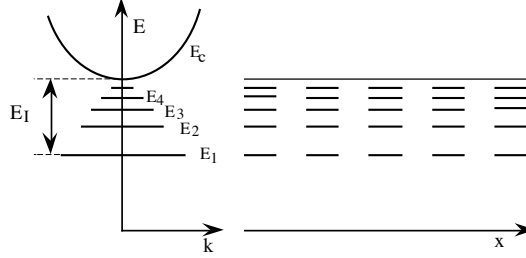


Figura 8.7: *Ilustração dos níveis hidrogenóides para um dador*

em que N_j é o número de estados disponíveis com energia E_j e μ é o potencial químico (nível de Fermi). Vamos assumir que os estados E_j são degenerados com $g = 2$ (spin). Consideremos primeiro o caso dos dadores. Como a figura 8.8 indica, temos quatro possibilidades de ocupação destes estados. Vamos assumir que o estado duplamente

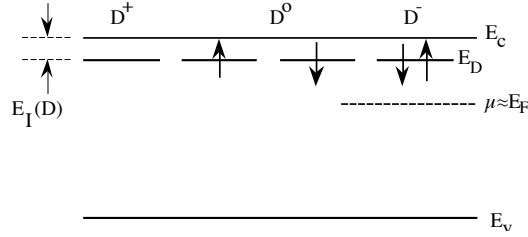


Figura 8.8: *As quatro possibilidades de ocupação de estados dadores.*

ocupado tem energia infinita (devido à repulsão coulombiana), de modo que apenas necessitamos de calcular o somatório sobre os três estados restantes. Por convenção, o dador ionizado tem energia zero, e, quando colocamos um elétron, este tem energia E_D . Vem então

$$\langle n \rangle = \frac{2 e^{-(E_D - \mu)/k_B T}}{1 + 2 e^{-(E_D - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{-(E_D - \mu)/k_B T} + 1} \quad (8.28)$$

obtemos, finalmente, para a densidade de elétrons n_D devidos ao número de dadores por unidade de volume (densidade de dadores), N_D

$$\langle n_D \rangle = \frac{N_D}{\frac{1}{2} e^{-(E_D - \mu)/k_B T} + 1} = \frac{N_D}{\frac{1}{g} e^{-(E_D - \mu)/k_B T} + 1} \quad (8.29)$$

Num semicondutor de hiato indirecto, deveria ter tido em conta que os elétrons poderiam ocupar qualquer dos vales, e $g = 2 \times \text{\#vales}$. No entanto, a degenerescência é levantada pelo campo cristalino e a fórmula acima pode ser utilizada com $g = 2$.

No caso de termos um aceitador, obtemos, correspondentemente, para a probabilidade de ocupação do dopante por um buraco,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\frac{1}{g} e^{-(\mu - E_A)/k_B T} + 1} \quad (8.30)$$

se assumirmos que a energia de dois buracos ocupando simultaneamente o mesmo dopante é infinita (em geral, devido à degenerescência das bandas de valência dos buracos pesados e leves para $k = 0$, $g = 4$, no caso dos buracos). Um modo alternativo de calcular esta probabilidade, se quisermos pensar apenas em termos de electrões, é considerar que um buraco num dopante corresponde a um electrão que falta numa ligação (lembremo-nos que o electrão de facto está deslocalizado ao longo de a_0^*). Estamos portanto na situação da figura 8.9.

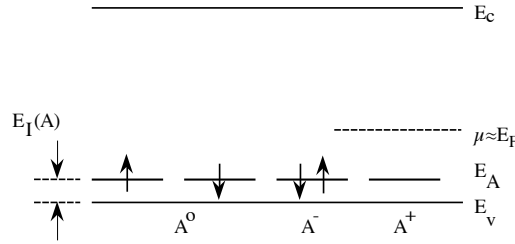


Figura 8.9: As quatro possibilidades de ocupação de estados aceitadores.

Se tomarmos A^+ como tendo energia infinita e $E(A^0) = 0$, obtemos, para os estados aceitadores,

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{2 e^{\mu/k_B T} + 2 e^{-(E_A - 2\mu)/k_B T}}{2 e^{\mu/k_B T} + e^{-(E_A - 2\mu)/k_B T}} \\ \langle p \rangle &= 2 - \langle n \rangle = \frac{1}{\frac{1}{g} e^{-(\mu - E_A)/k_B T} + 1} \end{aligned} \quad (8.31)$$

e

$$\langle p_A \rangle = N_A \langle p \rangle = \frac{N_A}{\frac{1}{g} e^{-(\mu - E_A)/k_B T} + 1}$$

8.3.3 DENSIDADES EXTRÍNSECAS DE PORTADORES

Consideremos a densidade de estados dum semicondutor extrínseco (em que foram introduzidas densidades N_D e N_A de dadores e aceitadores, respectivamente) indicada na figura 8.10. O cálculo da densidade de electrões e buracos pode ser feito resolvendo o

integral do produto da densidade de estados pela probabilidade desses estados estarem ocupados (ou vazios) para calcular primeiro a posição do nível de Fermi, E_F , e sabendo esta, as densidades de portadores. Estas equações são, no entanto, em geral difíceis de resolver. É mais fácil considerar individualmente várias gamas de temperatura em que é possível identificar uma contribuição dominante para a densidade de portadores. Para temperaturas muito elevadas (ou baixa densidades de dopantes) o semicondutor

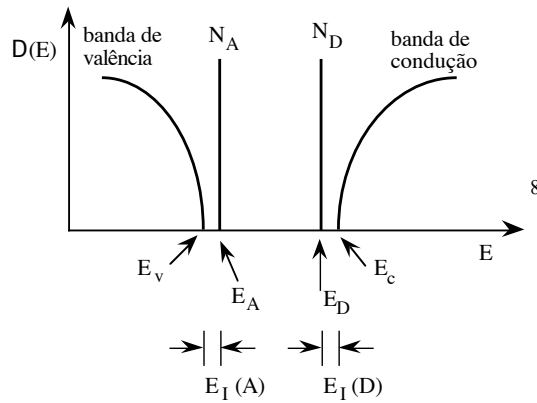


Figura 8.10: Densidades extrínsecas de dadores e de aceitadores.

comporta-se como intrínseco. Uma vez que, neste caso, $n_i \gg N_A$ ou N_D , o semicondutor ignora a presença de dopantes. Neste caso, $n \approx p \approx n_i$ e E_F encontra-se no meio do hiato. Podemos escrever então:

$$N_c(T)e^{-(E_c-E_F)/k_B T} = N_v(T)e^{-(E_F-E_v)/k_B T}$$

$$E_{F(intrínseco)} \equiv E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (8.32)$$

Vamos agora considerar temperaturas moderadas e um só dopante (por exemplo, dadores). Neste caso, em geral, $n_i \ll n_D$. Temos, neste caso

$$\frac{N_D^+}{N_D^0} \approx \frac{D(E)_{(banda\ de\ condução)}}{D(E)_{(dador)}} e^{-E_I/k_B T} \approx \frac{N_c(T)}{N_D} e^{-E_I/k_B T} \quad (8.33)$$

em que N_D^+ , N_D^0 e N_D são, respectivamente, as densidades de dadores ionizados, neutros e total. Embora $E \geq k_B T$, uma vez que $N_c(T) \gg N_D$, temos um largo intervalo de temperaturas no qual todos os dopantes estão ionizados. Vem, então,

$$n = N_D$$

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \ll N_D \quad (8.34)$$

Os electrões, neste caso, são apelidados portadores maioritários, enquanto que os buracos são os portadores minoritários. E_F pode ser obtido através da condição:

$$\begin{aligned} n &= N_D = N_c(T) e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \\ E_F &= E_c - k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_D} \right) \end{aligned} \quad (8.35)$$

A baixas temperaturas, a equação acima mostra que, quando $k_B T$ tende para zero, E_F aproxima-se de E_C . Se $E_F \approx E_D$ não podemos assumir que todos os dopantes estão ionizados. É então necessário olhar para a estatística de ocupação dos dopantes para ver como é que o n depende de T . Podemos escrever a condição de neutralidade da carga,

$$n_c - p_v = N_D - n_d - (N_A - p_a) \quad (8.36)$$

em que n_c e p_v são as densidades dos electrões e buracos livres, respectivamente, N_d e N_a são as densidades totais de dadores e aceitadores, respectivamente, e n_d e p_a são as densidades de electrões e buracos nos estados dadores e aceitadores, respectivamente. Para um material tipo n , p_v e p_a podem ser desprezados na equação acima, e obtemos

$$\begin{aligned} n_c &\approx N_D - n_d - N_A \\ n_c &= N_c e^{-(E_c - \mu)/k_B T} \approx N_D - N_A - \frac{N_D}{\frac{1}{2} e^{(E_D - \mu)/k_B T} + 1} \end{aligned} \quad (8.37)$$

Para temperaturas moderadamente baixas, obtém-se

$$n_c = \sqrt{\frac{N_c(N_D - N_A)}{2}} e^{-(E_c - E_D)/2k_B T} \quad (8.38)$$

A equação acima resulta da condição de $n \approx N_D^+$. Neste caso, a maior parte dos dopantes está neutra e $E_F > E_D$. A 0 K, na ausência de aceitadores, o nível de Fermi deveria situar-se a meio caminho entre E_D e E_C . Na prática, isto nunca acontece, uma vez que existem sempre pequenas concentrações (dopantes) de carácter aceitador, nas quais electrões dos dadores podem cair. Neste caso, o nível de Fermi converge para E_D . Para temperaturas muito baixas (e na presença de alguns aceitadores), obtém-se, utilizando a condição $N_D^+ \approx N_A$:

$$n_c = \frac{N_c(N_D - N_A)}{2N_A} e^{-(E_c - E_D)/k_B T} \quad (8.39)$$

A figura 8.11 mostra a dependência da densidade de electrões e a variação da posição do nível de Fermi com a temperatura de acordo com a discussão anterior.

8.3.4 SEMICONDUCTORES COMPENSADOS

Pode ocorrer (e é, de facto, muito frequente) que um semiconductor não seja dopado com um só tipo de dopante, mas com dois, e opostos. No caso, por exemplo com boro e

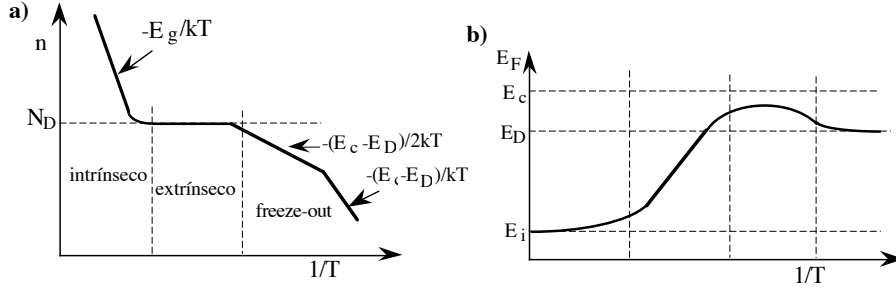


Figura 8.11: Dependência da densidade de electrões e a variação da posição do nível de Fermi com a temperatura.

fósforo. O resultado será que a densidade de portadores finais irá depender da diferença de dopagem, prevalecendo a maior. Em geral, podemos escrever a condição de neutralidade de carga como

$$n_c + N_A^- = p_v + N_D^+ \quad (8.40)$$

em que N_A^- e N_D^+ são, respectivamente, as densidades de dadores e aceitadores ionizados. Se assumirmos que a condição de ionização completa é verificada, então podemos escrever:

$$\begin{aligned} N_A^- &= N_A & N_D^+ &= N_D \\ n_c &= \frac{1}{2}(N_D - N_A + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2}) & \text{(material tipo-n)} \\ p_v &= \frac{n_i^2}{n_c} \end{aligned} \quad (8.41)$$

Se assumirmos que um dopante domina, isto é, se

$$\begin{aligned} (N_D - N_A) &\gg n_i & \text{(material tipo-n)} : & n_c \approx (N_D - N_A) \\ (N_A - N_D) &\gg n_i & \text{(material tipo-p)} : & p_v \approx (N_A - N_D) \end{aligned} \quad (8.42)$$

8.3.5 ESTATÍSTICA DOS PORTADORES EM SEMICONDUTORES DEGENERADOS

Se E_F estiver situado na banda ou perto da banda, o semiconductor diz-se degenerado. Neste caso, não é possível substituir a estatística de Fermi-Dirac pela estatística de Boltzmann. É possível obter semicondutores degenerados quer através da introdução de elevadas concentrações de dopantes, quer através da injeção de portadores (electrões ou buracos) utilizando correntes eléctricas, feixes laser, etc. Se escrevermos, como habitualmente,

$$n_c = \int_{E_c}^{\infty} D_c(E) f(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} m_c^{*3/2} (E - E_c)^{1/2} \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (8.43)$$

e se fizermos a substituição seguinte

$$\eta = \frac{E - E_c}{k_B T} \quad \eta_F = \frac{\mu - E_c}{k_B T} \quad (8.44)$$

obtemos

$$n_c = \frac{2}{\pi} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{2 m_c^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right] \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2} d\eta}{1 + e^{(\eta - \eta_F)}} = \frac{2}{\pi} N_c(T) F_{1/2}(\eta) \quad (8.45)$$

o integral $F_{1/2}(\eta_F)$ pertence à família dos integrais de Fermi, que são do tipo

$$F_p(\eta_F) = \int_0^\infty \frac{\eta^p}{1 + e^{(\eta - \eta_F)}} d\eta \quad (8.46)$$

e se podem facilmente encontrar em tabelas de integrais.

8.3.6 TRANSPORTE EM SEMICONDUCTORES

Em geral, como vimos no capítulo 6, podemos escrever, para um semiconductor tipo- n ,

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E} = e n \left(\frac{e \tau_n}{m_c^*} \right) \mathbf{E} = e n \mu_n \mathbf{E} \quad (8.47)$$

em que a mobilidade do electrão μ_n , relaciona a velocidade de deriva com o campo aplicado. Na presença de electrões e buracos, vem então

$$\sigma = n_c e \mu_n + p_v e \mu_p$$

Num metal, a concentração de electrões, n , é aproximadamente constante, de modo que as variações em σ provêm sobretudo de colisões (interacções com fonões). Como vimos atrás, num semiconductor, n não é constante e é útil separar as contribuições para a condutividade resultantes das variações de densidade de portadores e da mobilidade. Uma mobilidade constante e independente de $\mathbf{E}$ (campo eléctrico) é a aproximação mais simples que podemos fazer (correspondente a considerar um só tempo de relaxação) à relação entre a velocidade e o campo. A fig. 8.12 ilustra o comportamento típico no caso do silício. A massa efectiva a utilizar para descrever o transporte é diferente da massa efectiva que considerámos para descrever a densidade de estados. Para, por exemplo, os electrões no silício, em que temos seis elipsóides ao longo dos eixos [100], podemos escrever para essa direcção:

$$\mathbf{J}_{[100]} = J_{x[100]} \mathbf{e}_x + J_{y[100]} \mathbf{e}_y + J_{z[100]} \mathbf{e}_z = \frac{n}{6} e^2 \tau \left(\frac{E_x}{m_L} \mathbf{e}_x + \frac{E_y}{m_T} \mathbf{e}_y + \frac{E_z}{m_T} \mathbf{e}_z \right) \quad (8.48)$$

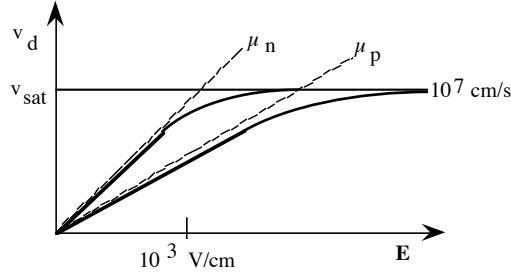


Figura 8.12: Relação entre a velocidade e o campo no caso do silício.

uma vez que neste vale residem $1/6$ dos electrões da banda de condução. De modo análogo, para os restantes 5 vales. Somando as seis contribuições, resulta:

$$\mathbf{J} = n e^2 \tau \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_L} + \frac{2}{m_T} \right) \right] \mathbf{E} \quad (8.49)$$

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_L} + \frac{2}{m_T} \right)$$

Para outros arranjos de vales, procede-se de modo análogo. No caso do germânio, por exemplo, teríamos de considerar os vales nas direcções [111]. No caso dos buracos, temos de ter em conta que, junto a $k=0$, as bandas de valência para os buracos leves e pesados são degeneradas. Neste caso, temos de tomar em conta a fracção de electrões na banda dos buracos pesados e na dos buracos leves. Se considerarmos como factor de ponderação a densidade de estados, vem

$$D(E) \propto (m^*)^{3/2} : \quad p_{hh} \propto m_{hh}^{* 3/2}, \quad p_{lh} \propto m_{lh}^{* 3/2} \quad (8.50)$$

da equação acima, resulta que:

$$p_v \propto m_{hh}^{* 3/2} + m_{lh}^{* 3/2}, \quad \frac{p_{hh}}{p_{lh}} \propto \left(\frac{m_{hh}^{* 3/2}}{m_{lh}^{* 3/2}} \right)^{3/2} \quad (8.51)$$

donde vem, finalmente, que

$$\sigma_p = e^2 \tau_p \left(\frac{p_{hh}}{m_{hh}^*} + \frac{p_{lh}}{m_{lh}^*} \right) = \frac{e^2 \tau_p p_v}{m_v^*} \quad (8.52)$$

$$\frac{1}{m_v^*} = \frac{m_{hh}^{* 1/2} + m_{lh}^{* 1/2}}{m_{hh}^{* 3/2} + m_{lh}^{* 3/2}}$$

Por exemplo, para o silício, em que $m_{hh}^* = 0.49$ e $m_{lh}^* = 0.16$, vem que $m_p^* = 0.37$. A equação acima ilustra que a maior parte dos buracos que contribuem para o transporte são buracos pesados, devido à sua mais elevada densidade de estados.

Embora claramente do âmbito dum curso mais avançado de transporte em semicondutores, convém referir brevemente os mecanismos de colisões mais importantes para semicondutores à temperatura ambiente sujeitos a campos eléctricos moderados. Um mecanismo consiste em colisões com dopantes ionizados. É possível obter a seguinte expressão para a mobilidade, em que N_I é a densidade de dopantes ionizados:

$$\mu_I \propto \frac{T^{3/2} m^{*1/2}}{N_i} \quad (8.53)$$

É importante notar a dependência com a temperatura, que, quando μ é dominada pelas colisões com os dopantes, decresce à medida que T decresce com $T^{3/2}$. As colisões com dopantes ionizados são essencialmente descritas como colisões de Rutherford, em que se usa interacção de Coulomb blindada, e a dependência com a temperatura resulta de que um electrão mais rápido (T mais elevada) é menos deflectido que um electrão lento (T mais baixa). No caso de colisões com fonões acústicos, é possível obter $\mu_{ac} \propto T^{-3/2}$. Esta dependência com T resulta de considerarmos que μ_{ac} é proporcional a τ , em que τ é o cociente do livre percurso médio do portador pela velocidade. A velocidade térmica é proporcional a $T^{1/2}$, enquanto que o livre percurso médio será aproximadamente igual ao inverso da densidade de fonões acústicos, a qual, a temperaturas elevadas, é proporcional a T .

A fig. 8.13 ilustra a variação de μ com T para um semiconductor.

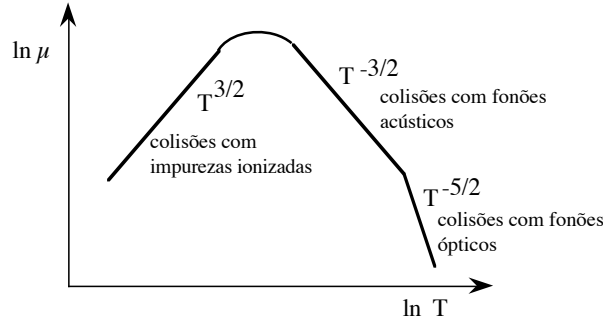


Figura 8.13: Variação da mobilidade, μ , com T para um semiconductor.

Considerámos que os vários mecanismos de colisões eram independentes. Neste caso, podemos invocar a regra de Matthiessen:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_{ac}} \quad (8.54)$$

válida na ausência de interacção coerente entre os mecanismos de colisões.

8.4 DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS DE SEMICONDUCTORES

Do contacto íntimo entre um semiconductor do tipo p e um semiconductor do tipo n resulta uma junção p - n .

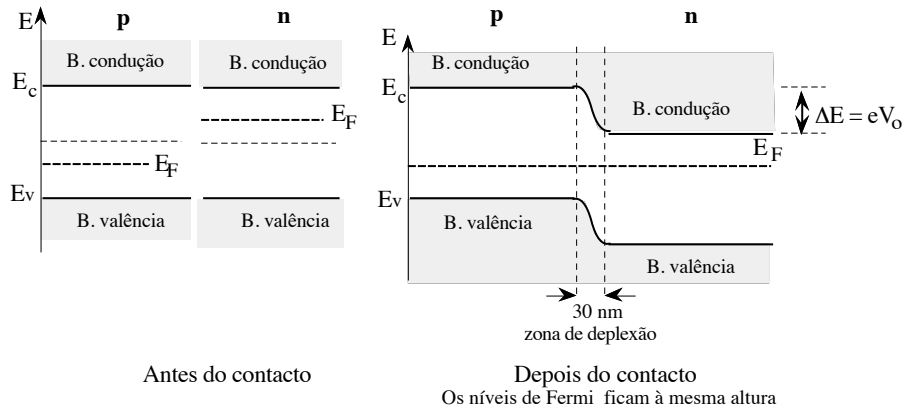


Figura 8.14: Esquema das bandas de energia e da posição do nível de Fermi, antes e depois de realizada uma junção p - n

O interesse da junção (diodo) resulta das suas propriedades rectificadoras:

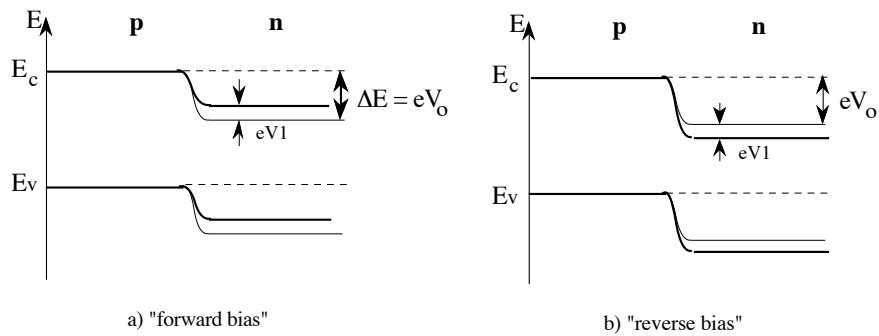


Figura 8.15: Efeito de tensões "forward bias" e "reverse bias" aplicadas numa junção p - n

Como se esquematiza na Fig. 8.15, Se aplicarmos ao lado p da junção, uma tensão positiva $V_1 > 0$, a barreira de potencial é reduzida. De facto, se não houver tensão

aplicada existe uma barreira de potencial $\Delta E = e V_0$ para os electrões, no sentido $n \rightarrow p$ (os electrões têm tendência a descer para os valores de energia mais baixa, enquanto que para os "buracos se passa o oposto). Quando se aplica $V_1 > 0$ ao lado p , o resultado é que a energia ΔE entre os limites das bandas de condução nos dois lados da junção passa a ser $\Delta E = e V_0 - e V_1$. Quando se aplica uma tensão $V_1 < 0$ ao lado p , "reverse bias", a barreira de potencial passa a ser $\Delta E = e V_0 + e V_1$. Deste modo, quando aplicamos à junção uma tensão alterna, ela vai ser rectificadora, na medida em que as partes negativas vão passar no sentido $n \rightarrow p$ mais facilmente em "forward bias" do que em "reverse bias". O resultado é o esquematizado na Fig.4.16.

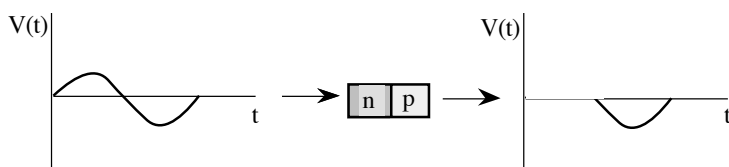


Figura 8.16: *Esquema indicativo da capacidade rectificadora de um diodo*

Chama-se característica do diodo à curva $I(V)$ que tem a forma que se mostrar na Fig.4.17.

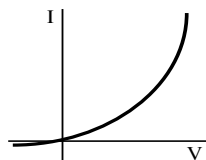
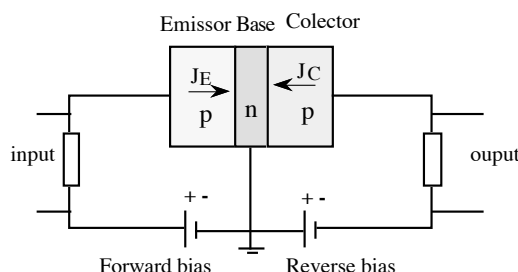


Figura 8.17: *Curva $I(V)$ característica de um diodo*

O TRANSÍSTOR

O *transístor* é a associação de duas junções $p-n-p$ ou $n-p-n$ e a sua função principal é a de amplificador. Na Fig. 8.18 mostra-se o esquema de um transístor $p-n-p$. Uma camada fina de silício do tipo n separa duas regiões do tipo p .

Quando a junção emissora é polarizada positivamente em relação à base, são injectados "buracos" na região n da base e os electrões passam para a região p do emissor. Uma

Figura 8.18: *Esquema de um Transistor*

"forward bias" promove o fluxo de cargas. A região emissora está mais fortemente dopada do que a base e tem portanto uma condutividade maior. A junção do colector tem uma "reverse bias". A base é muito fina, de modo que a maioria dos buracos pode difundir através dela sem se recombinar com os electrões. Os "buracos" que atingem o colector fluem facilmente através dele sob as condições de "negative bias" em J_C . É assim possível injectar uma corrente de "buracos" do emissor e ter 90% ou mais deles que fluem através do colector. Neste exemplo, transistor $p-n-p$, o emissor e o colector são do tipo p , pelo que a corrente transportada é predominantemente uma corrente de "buracos". É, no entanto, possível ter transistores $n-p-n$ nos quais a situação é invertida.

O transistor foi descoberto em 1948 por Bardeen, Brattain e Shockley nos Laboratórios da "Bell Telephone" e deu origem à era da electrónica e da informática. No estado actual da indústria electrónica, o material de base é fundamentalmente o silício, obtido sob a forma de monocristais com um nível de dopantes inferior a 1 ppm (parte por milhão). Esses monocristais são cortados em bolachas, "wafers", com espessuras da ordem de 100 μm sobre as quais são implantados ou "integrados" os circuitos, utilizando processos fotolitográficos extremamente sofisticados. As "wafers" são então cortadas em "chips", cada um dos quais pode conter mais de um milhão de transistores. Embora o silício vá provavelmente continuar a ser o material base da indústria electrónica, por muitos anos, outros materiais começam a ser utilizados em componentes especiais, nomeadamente os semicondutores III-V ou II-VI (e.g. GaAs, CdS, etc.) especialmente para electrónica rápida e optoelectrónica.



9.1 INTRODUÇÃO

Nesta secção discutimos a propagação de ondas electromagnéticas para e no interior de sólidos, especialmente em semicondutores. Os fenómenos de absorção, reflexão e dispersão da luz podem ser descritos como a acção de um campo electromagnético macroscópico de alta frequência sobre o sólido, ou como as interacções entre excitações elementares do sólido e os quanta do campo electromagnético—os *fótons*

As ondas electromagnéticas são soluções das equações de Maxwell, que num meio material e polarizável têm a forma (no sistema SI) (ver Apêndice).

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho && \text{Lei de Gauss} \\
 \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} && \text{Lei de indução de Faraday} \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 && \text{Lei de Gauss para o magnetismo} \\
 \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} && \text{Lei de Ampère}
 \end{aligned} \tag{9.1}$$

Temos também de considerar as relações

$$\begin{aligned}
 \mathbf{D} &= \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E}; & \mathbf{P} &= \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}; & \chi &= N\alpha \\
 \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})
 \end{aligned} \tag{9.2}$$

em que

$\mathbf{E}$ = Campo eléctrico	Unidades: V m^{-1}
$\mathbf{D}$ = Deslocamento eléctrico	C m^{-2}
$\mathbf{B}$ = Indução magnética	T
$\mathbf{H}$ = Campo magnético	A m^{-1}
$\mathbf{P}$ = Polarização	
$\chi = N\alpha$ = susceptibilidade eléctrica; α = polarizabilidade	
$\mathbf{M}$ = Magnetização	
ε_0 = Permitividade do vácuo	
μ_0 = Permeabilidade magnética do vácuo	
$1/\mu_0 = \varepsilon_0 c^2$	

Glossário de variáveis e onstantes ópticas¹:

$\mathbf{k}$	= vector de onda do electrão
$\boldsymbol{\kappa}$	= vector de onda do fotão
$\mathbf{q}$	= vector de onda do fonão
ε_0	= permitividade eléctrica do vácuo
ε	= permitividade eléctrica de um meio material
$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	= permitividade relativa ou <i>constante dieléctrica</i>
$\varepsilon_r = 1 + \chi$;	χ = susceptibilidade eléctrica
$\sigma_{complexo} = \sigma + i\omega\varepsilon$	
$\varepsilon_{complexo} = \varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}$;	$\varepsilon_{r,complexo} = \varepsilon_{r(real)} - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}$
$\mathcal{N} = n + ik$	= índice de refração complexo
n	= parte real do índice de refração
k	= coeficiente de extinção
$\varepsilon_r = \mathcal{N}^2 = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk$	
$\varepsilon_r = \varepsilon_{r1} + i\varepsilon_{r2}$	$\varepsilon_{r1} = n^2 - k^2$ $\varepsilon_{r2} = 2nk$
K	= coeficiente de absorção = $\frac{2\omega}{c}k$
R	= coeficiente de reflexão = $\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$

9.2 FOTÕES. PERSPECTIVA MACROSCÓPICA

Usando as equações de Maxwell e na ausência de cargas, correntes e momentos magnéticos ($\rho = 0$, $\mathbf{J} = 0$, $\mathbf{P} = 0$ e $\mathbf{M} = 0$) podemos escrever a equação de propagação do campo eléctrico de uma onda electromagnética como

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$$

em que E é a componente do campo eléctrico na direcção de propagação (para o campo magnético deveríamos substituir E por H).

¹Recorda-se que para o quadrado de um número complexo $z = a + ib$ podem considerar-se duas situações:
i) $z^2 = (a + ib)^2 = (a + ib)(a + ib) = a^2 - b^2 + i2ab$
ii) $|z|^2 = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$. Também se chama a atenção para o facto de que é comum (e indiferente) usar para a permitividade (e constante dieléctrica) complexa o complexo conjugado, ou seja $\varepsilon_{complexo} = \varepsilon + i\frac{\sigma}{\omega}$.

A partir daqui deduz-se directamente a solução para uma onda plana monocromática

$$E = E_0 e^{i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad \text{ou} \quad E = E_0 \exp[i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]; \quad \omega = \kappa c \quad (9.3)$$

sendo $\boldsymbol{\kappa}$ o vector de onda do fotão ($|\boldsymbol{\kappa}| = \kappa$) e ω a sua frequência angular ($\omega = 2\pi\nu$). Note-se que o momento (módulo) do fotão é $p_{\text{fotão}} = E/c = \hbar\omega/c = \hbar\kappa$ e que, por outro lado, $p_{\text{fotão}} = E/c = h\nu/c = h/\lambda$.

No vácuo, a velocidade da luz é c , mas num meio material de índice de refração n , a velocidade da luz é c/n , ou usando, com mais generalidade, o índice de refração complexo, $c/\mathcal{N}$, em que $\mathcal{N} = n + ik$, sendo n o índice de refração real, e k , o *coeficiente de extinção*.

Num meio material, o vector de onda do fotão é portanto

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \mathcal{N} \quad (9.4)$$

Vem, assim, para a propagação da componente campo eléctrico de uma onda electromagnética (*fotão*), que se propaga segundo z

$$\begin{aligned} E &= E_0 \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c} \mathcal{N} z - \omega t\right)\right] \\ E &= E_0 \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c} n z + i \frac{\omega}{c} k z - \omega t\right)\right] \\ E &= E_0 \exp\left(-\frac{\omega}{c} k z\right) \exp\left[i\omega\left(\frac{n}{c} z - t\right)\right] \end{aligned} \quad (9.5)$$

A onda electromagnética tem portanto duas componentes: uma onda atenuada, correspondente à primeira exponencial e uma onda não atenuada correspondente à segunda exponencial. A onda é atenuada devido ao primeiro termo, e k descreve a *absorção* da onda no meio material e n a sua dispersão.

Em termos da constante dielétrica ε_r , cuja parte real é $\varepsilon_{r1} = n^2 - k^2$ e cuja componente imaginária $\varepsilon_{r2} = 2nk$. ε_{r1} determina a dispersão (através de n) e ε_{r2} determina a absorção (através de k).

As constantes ópticas macroscópicas são determinadas medindo as intensidades da onda transmitida, I_T (*transmitância*) e da onda reflectida, I_R (*reflectância*). Para uma onda que incide perpendicularmente à superfície de um sólido de espessura d , as intensidades da luz transmitida e reflectida são, respectivamente

$$\begin{aligned} I_T &= I_0 \frac{(1 - R^2) \exp(-Kd)}{1 - R^2 \exp(-2Kd)} \left(1 - \frac{k^2}{n^2}\right) \\ I_R &= I_0 R \frac{1 - \exp(-2Kd)}{1 - R^2 \exp(-2Kd)} \end{aligned} \quad (9.6)$$

em que K é o coeficiente de absorção

$$K = \frac{2\omega k}{c} \quad (9.7)$$

e R é o coeficiente de reflexão

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (9.8)$$

Note-se que para chegar a estas expressões é necessário considerar que a intensidade da luz é dada pelo quadrado da amplitude $I = |\mathbf{E}|^2$. Para uma onda que se propaga segundo z e incide perpendicularmente sobre a superfície do sólido temos

$$K = \frac{|E_T|^2}{|E_I|^2}; \quad R = \frac{|E_R|^2}{|E_I|^2}$$

em que E_I , E_R e E_T são as amplitudes das ondas incidente, reflectida e transmitida (Fig.9.1).

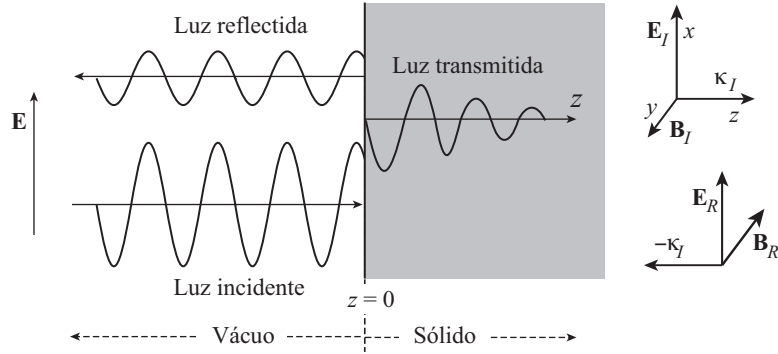


Figura 9.1: Representação esquemática da variação espacial do campo eléctrico, num dado instante, quando a luz incide perpendicularmente à superfície de um sólido. A onda incidente I_I é parcialmente reflectida I_R e penetra no sólido sendo atenuada, I_T .

Atendendo a (9.4), podemos considerar que a onda incidente tem um vector de onda $\kappa_I = \omega/c$ e que a onda transmitida tem um vector de onda $\kappa_T = \mathcal{N}\kappa_I = (n + ik)\kappa_I$.

A onda reflectida terá um vector de onda $-\kappa_I$. A condição de continuidade do campo eléctrico para $z = 0$ (superfície do sólido) implica que

$$E_I + E_R = E_T \quad (9.9)$$

Atendendo a que das equações de Maxwell vem que $|\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{H}}| = \frac{E_0}{H_0} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$ e atendendo a que $\kappa = \omega c$ e $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$, vem

$$|\mathbf{H}| = \varepsilon_0 c |\mathbf{E}| = (\varepsilon_0 / \omega) \kappa |\mathbf{E}|$$

vem para a continuidade do campo magnético a $z = 0$,

$$\frac{\kappa_I}{\omega} \mathbf{E}_I - \frac{\kappa_I}{\omega} \mathbf{E}_R = \frac{\kappa_T}{\omega} \mathbf{E}_T; \quad \kappa_T = \mathcal{N} \kappa_I = (n + i k) \kappa_I \quad (9.10)$$

Multiplicando por ω/ε_0 ,

$$\kappa_I \mathbf{E}_I - \kappa_I \mathbf{E}_R = \kappa_T \mathbf{E}_T$$

Usando a equação 9.9 para eliminar $\mathbf{E}_T$ obtém-se

$$\begin{aligned} (\kappa_I - \kappa_T) \mathbf{E}_I &= (\kappa_I + \kappa_T) \mathbf{E}_R \\ \frac{\mathbf{E}_R}{\mathbf{E}_I} &= \frac{\kappa_I - \kappa_T}{\kappa_I + \kappa_T} = \frac{\kappa_I - (n + i k) \kappa_I}{\kappa_I + (n + i k) \kappa_I} = \frac{1 - (n + i k)}{1 + (n + i k)} = \frac{1 - \mathcal{N}}{1 + \mathcal{N}} \end{aligned}$$

Donde se pode concluir que

$$\begin{aligned} R &= \frac{|\mathbf{E}_R|^2}{|\mathbf{E}_I|^2} = \frac{|1 - \mathcal{N}|^2}{|1 + \mathcal{N}|^2} = \\ &= \frac{|1 - (n + i k)|^2}{|1 + (n + i k)|^2} = \\ &= \frac{|(n - 1) + i k|^2}{|(n + 1) + i k|^2} = \\ &= \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \end{aligned}$$

Vê-se, assim, que medições independentes dos coeficientes de absorção e reflexão são suficientes para fixar os valores de n e de k (de notar que os coeficientes n e k não são completamente independentes, estando ligados pelas relações de dispersão de Kramers-Kronig).

9.3 DISPERSÃO E ABSORÇÃO. PERSPECTIVA MICROSCÓPICA

9.3.1 ABSORÇÃO E EMISSÃO DE RADIAÇÃO

Vamos supor um sistema sujeito a um campo eléctrico, $\mathbf{E}$, o qual actua sobre os momentos dipolares das moléculas, $\boldsymbol{\mu}$, gerando uma energia da forma $-(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu})$. O hamiltoniano da

perturbação correspondente tem a forma:

$$\lambda H' = -(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}) \quad (9.11)$$

em que $\boldsymbol{\mu}$ é o operador momento dipolar, o qual é da forma $\boldsymbol{\mu} = \mu_x + \mu_y + \mu_z$, sendo $\mu_x = -e \sum_n x_k$, em que $-e$ a carga do electrão e x_k as coordenadas cartesianas dos vários electrões.

O cálculo da interacção do campo com o sistema (moléculas) pode ser seguido, para maior simplicidade, através das componentes em x da interacção. No final, podemos adicionar as componentes em y e em z . Façamos

$$E = E_x = E_x^0 \cos \omega t = \frac{1}{2} E_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (9.12)$$

Recorde-se que a evolução do sistema no tempo é dada pela equação de Schrödinger dependente do tempo, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}, t) = H \Psi(\mathbf{q}, t)$, em que H é o hamiltoniano (operador de energia). $\mathbf{q}$ são as coordenadas de espaço e de spin. A função $\Psi(\mathbf{q}, t)$ descreve o comportamento do sistema no espaço e no tempo. As soluções da equação são do tipo $\Psi(\mathbf{q}, t) = \psi(\mathbf{q}) e^{-i\omega t}$. Admitindo que as transições entre dois estados m e n de um sistema podem ser consideradas como o resultado de uma perturbação cujo hamiltoniano é $\lambda H' + \dots$; recorrendo à teoria das perturbações dependentes do tempo, com o hamiltoniano $H = H^0 + \lambda H'(t) + \dots$ e usando combinações lineares com coeficientes $c_n(t)$ para as funções de onda, podemos obter como taxa de variação dos coeficientes, a expressão $\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{mn}t} \lambda H'_{mn}$. Por integração desta equação obtém-se o coeficiente c_m , a partir do qual se calcula a probabilidade da transição $P_{n \rightarrow m} = |c_m|^2$.

Podemos então usar $\lambda H'_{mn} = -\langle m | E_x \mu_x | n \rangle = -E_x^0 \langle m | \mu_x | n \rangle (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ e obter

$$\frac{dc_m}{dt} = +\frac{i}{2\hbar} E_x^0 \langle m | \mu_x | n \rangle \left[e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} + e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} \right] \quad (9.13)$$

em que $\langle m | \mu_x | n \rangle$ é a componente em x do momento de transição. É importante notar que $\langle m | \boldsymbol{\mu} | n \rangle$ depende da molécula e é uma observável. Integrando (9.13) em t , obtém-se²

$$c_m(t) = +\frac{i}{2\hbar} E_x^0 \langle m | \mu_x | n \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} \right] \quad (9.14)$$

A equação (9.14) descreve dois tipos de processos, nomeadamente, a absorção de radiação com passagem do sistema de um dado estado de energia para outro de maior energia, $\omega_{mn} > 0$, e a emissão, ao contrário, com $\omega_{mn} < 0$.

² $\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a}$

No caso da absorção, vemos facilmente que é o primeiro termo dentro do parêntesis recto que é relevante. De facto, quando a frequência da radiação incidente ω se aproxima da frequência da transição $\omega = \omega_{mn}$, esse termo cresce, dando um valor grande, embora não infinito³, para $\omega = \omega_{mn}$. Nestas condições o coeficiente c_m adquire valores significativos e a probabilidade da transição, isto é, de atingir o estado final, é grande — a transição ocorre com uma probabilidade $|c_m(t)|^2$.

Por outro lado, se o sistema estiver num estado excitado, pode transitar para um estado de menor energia, com emissão de radiação (um fóton). A emissão pode ser espontânea, se o sistema se encontrar num estado excitado ou induzida se o sistema for previamente excitado, mediante a acção de uma radiação incidente. Vejamos estes processos em

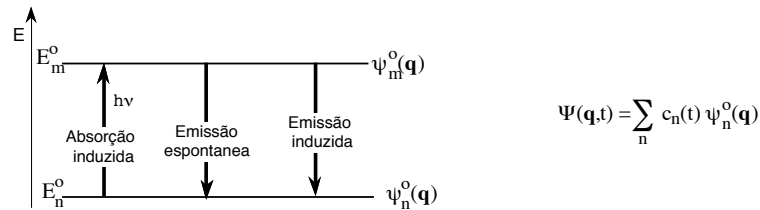


Figura 9.2: *Processos de absorção e emissão de radiação*

maior detalhe. Começemos pela absorção induzida. Analisemos em primeiro lugar qual a relação de E_x^0 (amplitude do campo) com a intensidade da radiação.

Uma onda electromagnética que se propaga numa direcção z tem as componentes $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$, respectivamente segundo x e y .

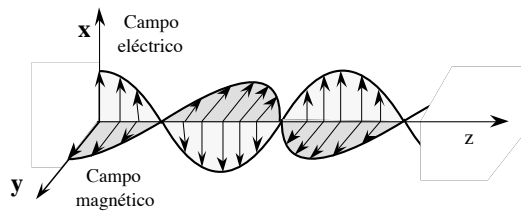


Figura 9.3: *Componentes da onda de luz: campo eléctrico e campo magnético.*

³ $\lim_{a \rightarrow 0} \frac{e^{ita} - 1}{a} = it$

A direcção de propagação pode ser identificada com um vector, da forma

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (\text{cgs}); \quad \mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (\text{SI})$$

Uma vez que $|\mathbf{E}| = |\mathbf{H}| = E_x$ no sistema c.g.s.-Gauss, ou $|\mathbf{H}| = c\varepsilon_0|\mathbf{E}| = c\varepsilon_0 E_x$, no sistema SI⁴, podemos escrever o valor médio $\langle \mathbf{S} \rangle$ para um campo da forma (9.12),

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{S}| = \frac{c}{8\pi} (E_x^0)^2 \quad (\text{cgs}); \quad \langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{S}| = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 (E_x^0)^2 \quad (\text{SI}) \quad (9.15)$$

Se considerarmos uma secção de área A , perpendicular à direcção de propagação, a energia que passa por essa secção durante o tempo t , será $\frac{c}{8\pi} (E_x^0)^2 At$ (cgs) ou $\frac{1}{2} c\varepsilon_0 (E_x^0)^2 At$ (SI). Durante esse tempo, o feixe percorreu a distância $\ell = ct$, e a energia que passou através de A espalha-se pelo volume $A\ell = Act$. Então a densidade de radiação ρ_x , definida como a energia da radiação electromagnética por unidade de volume é (para uma radiação polarizada segundo x)

$$\boxed{\rho_x = \frac{1}{8\pi} (E_x^0)^2} \quad \text{cgs}; \quad \boxed{\rho_x = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_x^0)^2} \quad \text{SI} \quad (9.16)$$

Para calcular a probabilidade da transição, que é $|c_m(t)|^2$ podemos usar a expressão (9.14) e nela substituir $(E_x^0)^2$ em função de ρ_x . Note-se que $|e^{i\theta} - 1|^2 = 4 \sin^2 \frac{1}{2} \theta$. Vem:

$$|c_m(t)|^2 = c_m^*(t) \cdot c_m(t) = \frac{1}{\hbar^2} (E_x^0)^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega) t}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (9.17)$$

Substituindo $(E_x^0)^2$ (expressão 9.16 (4.24)) em função de ρ_x , vem, no sistema SI⁵, fazendo $\langle m | \mu_x | n \rangle = \mu_{xmn}$:

$$|c_m(t)|^2 = \frac{2}{\varepsilon_0 \hbar^2} |\mu_{xmn}|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega) t}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \rho_x(\omega) \quad (9.18)$$

Até aqui considerámos que a radiação era monocromática (9.18-eq. 4.20). No entanto, as experiências de espectroscopia são, em geral, feitas numa banda relativamente larga de frequências, salvo se se utilizar um laser, sendo nesse caso a banda de frequências bastante estreita. Se considerarmos que a energia electromagnética por unidade de volume com

⁴De facto, no sistema SI as unidades são $[|\mathbf{H}|] = [\text{A m}^{-1}]$ e $[|\mathbf{E}|] = [\text{V m}^{-1}]$. Para converter nas mesmas unidades é preciso fazer $|\mathbf{H}| = c\varepsilon_0|\mathbf{E}|$: $[\text{A m}^{-1}] = [\text{m s}^{-1} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ V m}^{-1}] = [\text{C s}^{-1} \text{ m}^{-1}]$. Ver apêndice sobre unidades.

⁵Note-se que (9.18 — 4.26) está no sistema SI. Para converter para o sistema cgs, (Gauss) basta multiplicar por $4\pi\varepsilon_0$. Note-se também que, no sistema SI, $\rho_x(\omega)$ vem em $[\text{J m}^{-3}]$ o que é natural, visto ser uma densidade de energia. O momento dipolar, μ , vem em $[\text{C m}]$, no SI, embora seja usual os químicos usarem como unidade de momento dipolar, o debye, sendo $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C m}$.

frequências entre ν e $\nu + d\nu$ e que se propaga na direcção x é $u_x(\nu)d\nu$, podemos substituir $\rho_x(\omega)$ por $u_x(\nu)d\nu$ (fazendo também $\omega = 2\pi\nu$) e integrar para todas as frequências:

$$|c_m(t)|^2 = \frac{2}{\varepsilon_0 \hbar^2} |\mu_{xmn}|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2 \pi(\nu_{mn} - \nu)t}{4\pi^2(\nu_{mn} - \nu)^2} u_x(\nu) d\nu \quad (9.19)$$

A integranda só tem valores significativos para $\nu \approx \nu_{mn}$. Podemos então substituir $u_x(\nu)$ por $u_x(\nu_{mn})$. Podemos ainda estender o integral de $-\infty$ a $+\infty$; e uma vez que a radiação é isotrópica, $u_x(\nu_{mn}) = u_y(\nu_{mn}) = u_z(\nu_{mn}) = (1/3)u(\nu_{mn})$. Podemos finalmente obter⁶

$$|c_m(t)|^2 = \frac{2\pi}{3\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)} |\mu_{mn}|^2 u(\nu_{mn})t \quad (9.20)$$

Agora, podemos calcular a taxa de variação da probabilidade da transição (probabilidade de transições por unidade de tempo):

$$\boxed{\frac{d|c_m(t)|^2}{dt} = \frac{2\pi}{3\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)} |\mu_{mn}|^2 u(\nu_{mn}) = B_{mn} u(\nu_{mn})} \quad \text{SI} \quad (9.21)$$

com

$$|\mu_{mn}|^2 = \frac{1}{3} |\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2$$

uma vez que para um sistema isotrópico, podemos tomar o valor médio do quadrado do módulo do momento dipolar

$$|\langle n | \boldsymbol{\mu} | m \rangle|^2 = |\langle n | \mu_x | m \rangle|^2 + |\langle n | \mu_y | m \rangle|^2 + |\langle n | \mu_z | m \rangle|^2 = 3 |\langle n | \mu | m \rangle|^2 = 3 |\mu_{mn}|^2$$

em que B_{mn} é o coeficiente de Einstein para a absorção.

$$\boxed{B_{mn} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2} \quad \text{cgs}; \quad \boxed{B_{mn} = \frac{2\pi}{3\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)} |\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2} \quad \text{SI} \quad (9.22)$$

Se consideratmos agora que temos N_n moléculas no estado inicial, o número de moléculas que transitam por unidade de tempo (taxa de absorção) é:

Absorção:

$$\frac{dN_m}{dt} = N_n B_{mn} u(\nu_{mn}) \quad (9.23)$$

Emissão espontânea: Para a emissão espontânea teremos, (há N_m moléculas no estado m que passam para o estado n):

$$\frac{dN_m}{dt} = -N_m A_{nm} \quad (9.24)$$

⁶ $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(p\theta)}{\theta^2} d\theta = \pi p; \quad p = \pi t.$

Não há $u(\nu_{mn})$ porque é espontânea).

No equilíbrio, teremos: $\frac{dN_m}{dt} = 0$:

$$\begin{aligned} N_n B_{mn} u(\nu_{mn}) - N_m B_{nm} u(\nu_{mn}) - N_m A_{nm} &= 0 \\ u(\nu_{mn}) [N_n B_{mn} - N_m B_{nm}] &= N_m A_{nm} \\ u(\nu_{mn}) &= \frac{N_m A_{nm}}{N_n B_{mn} - N_m B_{nm}} = \frac{A_{nm}}{\frac{N_n}{N_m} B_{mn} - B_{nm}} \end{aligned}$$

Atendendo a que $N_m/N_n = e^{-h\nu_{mn}/k_B T}$ e fazendo $B_{nm} = B_{mn}$, podemos escrever

$$u(\nu_{mn}) = \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \frac{1}{e^{h\nu_{mn}/k_B T} - 1}$$

Para que esta expressão seja consistente com a conhecida lei da densidade da radiação de Planck⁷

$$u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{mn}/k_B T} - 1}$$

teremos que fazer

$$\frac{A_{nm}}{B_{mn}} = 8\pi h \left(\frac{\nu_{mn}}{c} \right)^3$$

vindo para A_{nm} :

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} |\mu_{mn}|^2 \quad (9.25)$$

O coeficiente de Einstein B_{mn} pode relacionar-se com a chamada, *força do oscilador*, f , pela relação

$$\frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} |\mu_{mn}|^2 \implies \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \pi \frac{e^2}{m_e} f$$

Esta última expressão é a expressão clássica para a força de um oscilador. A analogia consiste em admitir que cada átomo, ou molécula tem associados a si um certo número de osciladores (electrões) cada um com uma força f_i e que vibra à frequência ν_i (frequência de ressonância). A força do oscilador (quântico) pode então escrever-se:

$$f_{mn} = \frac{4\pi}{3} \frac{m_e \nu_{mn}}{\hbar e^2} |\mu_{mn}|^2 = \frac{2}{3} \frac{m_e \omega_{mn}}{\hbar e^2} |\mu_{mn}|^2 \quad (9.25)$$

que é uma quantidade adimensional com a mesma expressão, tanto no sistema de Gauss como no sistema SI.

⁷ $[\rho] = [u(\nu_{mn})d\nu] = \text{J m}^{-3}$

Num espectro, a área debaixo da curva de absorção é o coeficiente de absorção integrada e é dado por

$$A = \int_{\nu} \nu_2 \alpha(\nu) d\nu = \frac{N_A e^2}{4m_e c \varepsilon_0} f_{mn} \quad (9.25)$$

onde α é o *coeficiente de absorção* da lei de Beer:

$$I_f = I_i e^{-\alpha C \ell} \quad \text{ou} \quad I_f = I_i 10^{-\varepsilon C \ell}$$

em que ε é o *coeficiente de absorção molar*, $\varepsilon C \ell$ é a *absorvância*. Notem-se as unidades: $[A] = [\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$, $[\alpha] = [\text{m}^2 \text{mol}^{-1}]$, $[\nu] = [\text{s}^{-1}]$.

DEDUÇÃO QUÂNTICA DA FORÇA DO OSCILADOR

Podemos fazer uma dedução quântica da força do oscilador recorrendo à regra da soma de Thomas-Reiche-Kuhn que estipula que a soma das probabilidades de um electrão passar do estado fundamental para todos os estados excitados m é 1, uma vez que a energia absorvida envolve todas as transições possíveis. Assim, teremos para a regra de Thomas-Reiche-Kuhn

$$\sum_{m \neq n} f_{mn} = 1$$

Consideremos, para simplificar um sistema a uma dimensão (x), sendo portanto a força do oscilador

$$f_{mn} = c_{mn} |x_{mn}|^2$$

Aplicando a regra de Thomas-Reiche-Kuhn, vem sucessivamente

$$\begin{aligned} \sum_m f_{mn} = 1 &= \sum_m c_{mn} |x_{mn}|^2 = \\ &= \sum_m c_{mn} \langle n|x|m \rangle \langle m|x|n \rangle = \\ &= \sum_m \frac{1}{2} c_{mn} \left(\langle n|x|m \rangle \langle m|x|n \rangle + \langle n|x|m \rangle \langle m|x|n \rangle \right) \end{aligned} \quad (9.25)$$

Se agora considerarmos que para o oscilador harmónico linear a energia total (ou o hamiltoniano) é⁸

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} \omega^2 m x^2$$

e que a energia cinética se transforma na potencial e vice-versa, podendo escrever-se

$$p^2 = -\omega^2 m^2 x^2$$

⁸A energia cinética é $p^2/2m$ e a energia potencial, $V = \frac{1}{2} K x^2$, uma vez que a força de restituição é $\mathbf{F} = -\nabla V = -K \mathbf{x}$, sendo $\omega = \sqrt{K/m}$

donde se pode concluir que para transições entre os estados n e m

$$p = i m \omega_{mn} x \Rightarrow \langle m|p|n\rangle = i m \omega_{mn} \langle m|x|n\rangle \Rightarrow \langle m|x|n\rangle = \frac{\langle m|p|n\rangle}{i m \omega_{mn}}$$

Podemos então escrever, recorrendo a (9.25)

$$1 = \sum_m \frac{c_{mn}}{2 i m \omega_{mn}} \left(\langle m|x|n\rangle \langle n|p|m\rangle - \langle m|p|n\rangle \langle n|x|m\rangle \right)$$

Atendendo a que $xp - px = [x, p]$ é o comutador entre x e p e usando a relação $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$ e a definição $c_{mn} = c_0 \omega_{mn}$, podemos escrever

$$1 = \frac{c_0}{2 i m} \langle m|[x, p]|n\rangle$$

Se agora fizermos $[x, p] = i\hbar$, podemos escrever

$$1 = \frac{c_0}{2 i m} i\hbar \langle n|n\rangle = \frac{c_0 \hbar}{2 m} \Rightarrow f_{mn} = \frac{2 m \omega_{mn}}{\hbar} |x_{mn}|^2 = \frac{2 m \omega_{mn}}{\hbar e^2} |\mu_{mn}|^2$$

Temos portanto, a uma dimensão

$$f_{mn} = \frac{2 m \omega_{mn}}{\hbar e^2} |\mu_{mn}|^2$$

e para três dimensões

$$f_{mn} = \frac{2 m \omega_{mn}}{3 \hbar e^2} |\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2$$

em que se consideram as três componentes do momento dipolar.

9.4 CONSTANTE DIELECTRICA

Da primeira das equações 9.2 e da definição de susceptibilidade eléctrica, χ , podemos escrever para a constante dieléctrica ε_r

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi = 1 + N\alpha \quad (9.25)$$

Em primeiro lugar vamos calcular a polarizabilidade de um átomo. Se tomarmos $E_{loc} = E_0 e^{-i\omega t}$, este campo produzirá um deslocamento dos electrões em relação ao núcleo de $r = r_0 e^{-i\omega t}$. Se escrevermos a equação do movimento para os electrões,

$$Z_i m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = -Z_i m \omega_0^2 r - Z_i e E_{loc} \quad (9.25)$$

obtemos (fazendo a segunda derivada de r , etc.)

$$r_0 = -\frac{e E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (9.25)$$

Uma vez que $P = -Z_i e r = -Z_i e r_0 e^{-i\omega t} = \alpha^{at}(\omega) \varepsilon_0 E_0 e^{-i\omega t}$, temos, finalmente:

$$\alpha^{at}(\omega) = \frac{Z_i e^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (9.25)$$

Z_i é o número de electrões na camada, e ω_0 é uma frequência característica das transições electrónicas.

Por outro lado, o modelo mais simples de um sólido é o de uma assembleia de átomos neutros independentes e fixos. Interessa saber agora qual é o efeito duma onda electromagnética neste sistema. Consideremos um caso simples em que cada átomo contém apenas um electrão, no estado fundamental $\phi_0(\mathbf{r})$, o qual pode ser excitado para uma orbital $\phi_j(\mathbf{r})$. Atendendo a que os átomos têm várias frequências naturais, ω_j correspondentes a transições com forças de oscilador f_j que quando temos N átomos de polarizabilidade α , por unidade de volume, a parte real da constante dieléctrica pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\omega) &= 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} = 1 + \chi = 1 + N\alpha \\ \alpha &= \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (9.25)$$

Na eq.(9.4), $\hbar\omega_j \equiv (E_j - E_0)$, e f_j , a *força de oscilador* desta transição, é dado pela eq.(9.4)

$$\begin{aligned} f_j &= \frac{2m}{\hbar^2} \hbar\omega_j |x_{0j}|^2 \\ x_{0j} &= \int \phi_j^* x \phi_0 dx \end{aligned} \quad (9.25)$$

em que x_{0j} é o elemento de matriz do momento dipolar (a menos da carga e que foi incluída em α) do electrão na direcção do vector campo eléctrico entre os estados $\phi_0(\mathbf{r})$ e $\phi_j(\mathbf{r})$. A eq.(9.4) é prototípica duma fórmula de dispersão. No caso dos electrões serem "livres", ou seja, que todos os ω_j sejam 0 e a soma dos f_j seja 1, vem

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (9.25)$$

que define a frequência de plasma para um gás de n electrões por unidade de volume, como vimos num dos primeiros capítulos.

Em geral, no entanto, o valor mais baixo de ω_j corresponderá a uma frequência no infravermelho, e, a baixas frequências, $\omega \approx 0$, podemos calcular a constante dielétrica estática como:

$$\varepsilon_r(0) = 1 + \sum_j f_j \frac{\omega_p^2}{\omega_j^2} \quad (9.25)$$

que é maior que a unidade. À medida que ω aumenta, $\varepsilon_r(\omega)$ aumenta até encontrar-

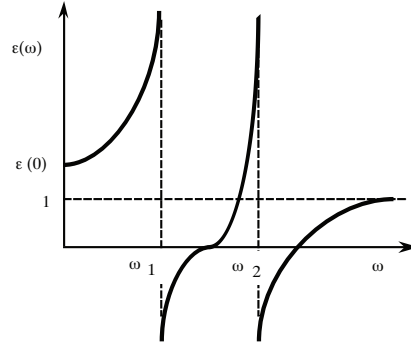


Figura 9.4: Variação da constante dielétrica com a frequência, numa situação em que há várias transições electrónicas, de acordo com a equação 9.4. Em ordenadas, onde está $\varepsilon(\omega)$, deve ser $\varepsilon_r(\omega)$.

mos uma singularidade quando $\omega = \omega_j$. Após ω_j , $\varepsilon_r(\omega)$ torna-se negativa durante um intervalo de frequências, até voltar a ser positiva perto da ressonância seguinte. Este comportamento repetir-se-á até que, para ω maior do que todos os ω_j , vem

$$\varepsilon_r(\omega) \rightarrow 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (9.25)$$

De notar, como referimos no capítulo 1, que se ε_r é negativo, o índice N é imaginário puro ($n = 0$, $k = |\varepsilon_r|^{1/2}$) de modo que se observaria reflexão total da luz pela superfície

do sólido. De acordo com a Fig.9.4, o cristal permaneceria transparente, embora com um índice de refração muito elevado, até $\omega = \omega_j$, e tornar-se-ia subitamente opaco e um reflector perfeito, tornando-se mais uma vez transparente a uma frequência mais elevada. De facto, deve haver alguma absorção, e a eq.(9.4) pode ser corrigida para:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{N e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j f_j \left[\frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} + i \frac{\pi}{2\omega} \delta(\omega^2 - \omega_j^2) \right] \quad (9.25)$$

na qual o elevado índice de refração junto a ω_j se transforma numa estreita linha de absorção a esta frequência. Na prática, a linha infinitamente estreita da eq.(9.4) nunca é observada (Fig.9.5). Em geral, considera-se para a absorção uma função finita da forma

$$\frac{\frac{\Gamma}{2\pi}}{(\omega_j - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \approx \frac{\frac{2\Gamma\omega^2}{\pi}}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (9.25)$$

na vizinhança de ω_j . O efeito de considerar o tempo de decaimento $1/\Gamma$ altera também

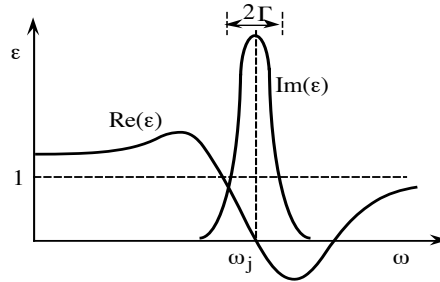


Figura 9.5: *Parte real e parte imaginária da constante dielétrica segundo a equação (9.4). Em ordenadas, onde está $\varepsilon(\omega)$, deve ser $\varepsilon_r(\omega)$.*

a parte real da constante dielétrica, adicionando-lhe o termo $\omega^2\Gamma^2$ no denominador. Obtemos então uma expressão geral para a fórmula da dispersão:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{N e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma_j} \quad (9.25)$$

Uma última correcção à eq.(9.4) deriva do facto de que na análise acima considerámos que o campo local que polarizava cada átomo era o mesmo que o campo macroscópico, $\mathbf{E}$. De facto, a equação $\mathbf{P} = \varepsilon_0 N \alpha \mathbf{E}$ deve ser substituída por $\mathbf{P} = \varepsilon_0 N \alpha \mathbf{E}_{loc}$, em que $\mathbf{E}_{loc}$ é o campo visto por cada átomo⁹, e que pode deduzir-se, recorrendo à lei de Gauss¹⁰:

⁹Considera-se o átomo no centro de uma esfera oca, sob a acção do campo devido aos outros átomos

¹⁰Ver, por exemplo, Feynman Lectures on Physics II-6-6

Nota: Como calcular o campo local $\mathbf{E}_{loc}$, (Fig. 9.6)

Se o campo externo que age sobre o dielétrico é $\mathbf{E}$, o campo local que actua sobre um átomo desse dielétrico será

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_{at}$$

em que $\mathbf{E}_{at}$ é o campo na posição do átomo em consideração, devido aos

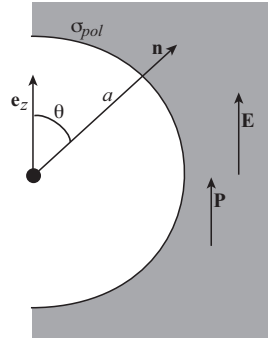


Figura 9.6: Cavidade esférica num dielétrico. A posição do átomo está marcada com um ponto.

outros átomos. Em torno do átomo, imaginemos uma cavidade esférica, de raio a , vazia no dielétrico, sendo o centro dessa cavidade a posição do átomo. O efeito dos campos de todos os outros átomos consiste em criar, sobre a superfície que delimita essa cavidade, uma certa distribuição superficial de cargas, σ . O campo que actua sobre o átomo, devido à presença dos outros átomos, é o campo criado por essa densidade superficial de carga, no centro da cavidade. Sabe-se da electrostática que o campo gerado por uma carga q num ponto a uma distância r é $E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$. Sabe-se, também que a densidade de carga de polarização numa superfície é

$$\sigma = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = P \cos \theta$$

O campo $\mathbf{E}_{at}$ desta distribuição de cargas no centro da esfera (que terá a direcção da polarização) é dado em módulo, por

$$E_{at} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int dS \frac{\sigma}{a^2} \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_z = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \cos^2 \theta \sin \theta$$

Conclui-se que¹¹

$$E_{at} = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi}{3} = \frac{P}{3\epsilon_0}$$

¹¹ $\int \cos^2 ax \sin ax \, dx = -\frac{1}{3a} \cos^3 ax$

Vem portanto

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{loc} &= \mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P} \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_{loc} \left(1 - \frac{1}{3\varepsilon_0}N\alpha\right)\end{aligned}\tag{9.25}$$

Deve então escrever-se

$$\mathbf{P} = \frac{N\alpha\varepsilon_0}{1 - \frac{N\alpha}{3}}\mathbf{E}$$

donde se deduz que na equação $\varepsilon_r = 1 + N\alpha$ se deve usar $\frac{N\alpha\varepsilon_0}{1 - \frac{N\alpha}{3}}$ em vez de $\varepsilon_0 N\alpha$. Vem então

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}}$$

que leva à obtenção da relação de Clausius-Mossoti:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3}}\tag{9.25}$$

α é a polarizabilidade do átomo, que é a constante de proporcionalidade entre o campo local aplicado e o dipolo pontual induzido. A equação de Clausius-Mossoti relaciona um parâmetro macroscópico (ε_r) com um parâmetro microscópico (α). Para obter ε_r , é necessário estabelecer um modelo para α . Enquanto um modelo do átomo como um oscilador harmónico, em que o electrão estaria ligado ao núcleo por uma "mola" (polarizabilidade atómica) pode ser utilizado para estudar transições electrónicas, o mesmo modelo aplicado ao movimento dos iões uns em relação aos outros pode ser utilizado para descrever a polarizabilidade de deslocamento, como veremos a seguir.

Para baixas frequências ($\omega \ll \omega_0$, $\alpha^{at} = Z_i e^2 / \varepsilon_0 m \omega_0^2$). Embora esta aplicação do modelo de Lorentz seja obviamente demasiado simplificada para descrever as transições electrónicas interbandas, é uma aproximação conveniente quando descrevermos a contribuição dos movimentos atómicos para a polarizabilidade (cujas ressonâncias ocorrem a $\omega \ll \omega_0$).

9.5 MODOS ÓPTICOS EM CRISTAIS IÓNICOS — INTERACÇÃO FOTÃO-FONÃO

Consideremos que aplicamos uma onda electromagnética ao nosso sólido. Como é que essa onda interacciona com as vibrações da rede? Se tomarmos o modelo simples duma cadeia diatómica linear, uma onda electromagnética (fotão) de grande comprimento de onda (de modo que $\cos \kappa a \approx 1$, κ é o vector de onda do fotão), e se os átomos tiverem cargas opostas, como num cristal iónico típico, temos (analogamente ao que vimos anteriormente

para os fonões, mas adicionando a força causada pelo campo eléctrico da onda incidente):

$$\begin{aligned} M^+ \frac{\partial^2 u^+}{\partial t^2} &= -(u^+ - u^-) + e E_0 e^{-i\omega t} \\ M^- \frac{\partial^2 u^-}{\partial t^2} &= -(u^- - u^+) - e E_0 e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (9.25)$$

É possível calcular o momento dipolar associado a este movimento e expressá-lo como polarizabilidade da rede:

$$\begin{aligned} U &= u^+ - u^- \\ \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} &= -\frac{K}{M} U + \frac{e}{M} E_{loc} \end{aligned}$$

se $\bar{\omega}^2 = \frac{K}{M}$ e $M = \frac{1}{\frac{1}{M^+} + \frac{1}{M^-}}$, vem

$$\alpha^{dis} = \frac{P_0}{\varepsilon_0 E_0} = \frac{eU}{\varepsilon_0 E_0} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \quad (9.25)$$

Uma vez que $\bar{\omega}$ é a frequência duma vibração de elevado comprimento de onda da rede (fonão), é muito mais pequena que qualquer transição electrónica dos átomos ou iões. A polarizabilidade total pode ser escrita como $\alpha^{tot} = (\alpha^+ + \alpha^-) + \alpha^{dis}$ (considerando dois átomos por célula unitária). Introduzindo estas polarizabilidades na equação de Clausius-Mossotti (para $\omega \ll \omega_0$), vem

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3 V_{cel}} \left[\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{\varepsilon_0 M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \right] \quad (9.25)$$

A constante dielétrica a baixa frequência (ou estática), $\varepsilon_r(0)$, para $\omega \ll \bar{\omega}$ vem

$$\frac{\varepsilon_r(0) - 1}{\varepsilon_r(0) + 2} = \frac{1}{3 V_{cel}} \left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{\varepsilon_0 M \bar{\omega}^2} \right) \quad (9.25)$$

enquanto que a constante dielétrica a alta frequência¹², $\varepsilon_r(\infty)$, para $\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0$, vem

$$\frac{\varepsilon_r(\infty) - 1}{\varepsilon_r(\infty) + 2} = \frac{1}{3 V_{cel}} (\alpha^+ + \alpha^-) \quad (9.25)$$

Podemos reescrever a equação de Clausius-Mossotti:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\varepsilon_r(\infty) - \varepsilon_r(0)}{\frac{\omega_T^2}{\bar{\omega}^2} - 1} \quad (9.25)$$

com

$$\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \frac{\varepsilon_r(\infty) + 2}{\varepsilon_r(0) + 2} = \bar{\omega}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)}{\varepsilon_r(0) + 2} \right) < \bar{\omega}^2 \quad (9.25)$$

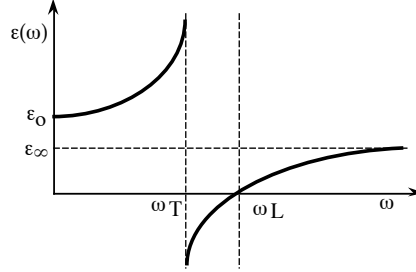


Figura 9.7: Constante dielétrica (real) de acordo com a expressão 9.5.

Consideremos em mais detalhe a interacção de modos ópticos (de fonões) de elevado comprimento de onda ($\mathbf{q} \approx 0$). Vamos considerar que estamos na presença de um isolador (ausência de cargas livres) (eq.9.5) e em condições electrostáticas (eq.9.5):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (9.25)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (9.25)$$

Vamos também considerar que temos um cristal de simetria cúbica de modo que ε_r seja um número, e não um tensor. Neste caso, $\mathbf{E}$ é paralelo a $\mathbf{D}$ e a $\mathbf{P}$ é proporcional a $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$. Da equação (9.5), resulta portanto que $\mathbf{q} \cdot \mathbf{D} = 0$, ou seja, ou $\mathbf{D} = 0$, ou $\mathbf{D}, \mathbf{E}$ e $\mathbf{P}$ são perpendiculares a $\mathbf{q}$. Da equação (9.5), resulta que $\mathbf{q} \times \mathbf{E} = 0$, ou seja, ou $\mathbf{E} = 0$, ou $\mathbf{D}, \mathbf{E}$ e $\mathbf{P}$ são paralelos a $\mathbf{q}$. Resultam então duas situações que não são simultaneamente compatíveis: (i) $\mathbf{D} = 0$ e $\mathbf{D}, \mathbf{E}$ e $\mathbf{P}$ são paralelos a $\mathbf{q}$, ou (ii) $\mathbf{E} = 0$ e $\mathbf{D}, \mathbf{E}$ e $\mathbf{P}$ são perpendiculares a $\mathbf{q}$.

Consideremos primeiro um fonão longitudinal. No caso dum fonão longitudinal, tudo é paralelo a $\mathbf{q}$ e, portanto, escolhemos a condição (i). Da eq.(9.2) vem então que $\varepsilon_r = 0$ e $\mathbf{E} = -\mathbf{P}/\varepsilon_0$. Analogamente, para um fonão transversal, em que tudo é normal a $\mathbf{k}$, e é natural escolher a condição (ii), vem então que $\varepsilon_r = \infty$ e $\mathbf{D} = \mathbf{P}$. Da condição $\varepsilon_r = \infty$ para o modo transversal e da eq.(9.5), vem que $\omega = \omega_T$ para um fonão transversal a $\mathbf{q} \approx 0$. Da mesma equação, com $\varepsilon_r = 0$, obtemos, para o modo longitudinal,

$$\omega_L^2 = \frac{\varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(\infty)} \omega_T^2 \quad (9.25)$$

Uma vez que $\varepsilon_r > \varepsilon_r(\infty)$, ω_L é sempre maior que ω_T . A eq.(9.5) chama-se a relação LST (de Lyndanne, Sachs and Teller). No caso do silício, por exemplo, em que os átomos são não iónicos, $\varepsilon_r(0) = \varepsilon_r(\infty)$ e, portanto, $\omega_L = \omega_T$.

¹²Alta frequência relativamente à frequência do fonão, portanto frequências, por exemplo, no visível em que $\varepsilon_r = n^2$

Consideremos agora os modos ópticos e incluamos agora ondas electromagnéticas. Precisamos de saber o que é que acontece em torno de $\omega = c\kappa$. Em relação ao modo longitudinal, eq.(9.5) ainda se verifica (na ausência de cargas livres), e não há modificações em relação à situação electrostática. Uma vez que a luz é puramente transversal, não faz acoplamento com o modo longitudinal. Em contrapartida, à equação (9.5) deve ser adicionado o termo não nulo $-\partial \mathbf{B}/\partial t$ ao membro da direita. Em geral, podemos escrever, para a radiação electromagnética, $\omega^2 = \kappa^2 c^2 / \epsilon_r(\omega)$

Verifica-se que só precisamos de ter em conta a dinâmica junto a $q = 0$ para os modos *TO* (Fig.9.8) (eq.9.5). A luz não se propaga entre ω_T e ω_L uma vez que, neste intervalo,

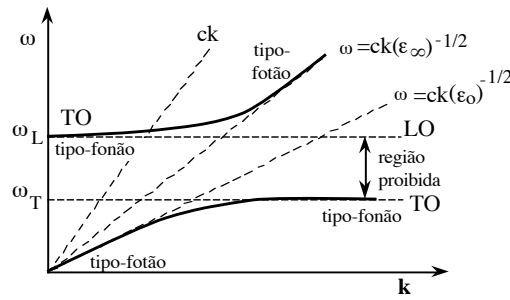


Figura 9.8: Curvas de dispersão para o fonão-polaritão, mostrando o acoplamento entre um fonão transversal e a radiação electromagnética (interacção fóton-fonão). Note-se que a inclinação da curva do ramo idêntico ao fóton acima do ponto de cruzamento é menor do que a velocidade da luz.

o k é imaginário. Vemos que ω_L tem dois significados: o primeiro, é o de ser a frequência do modo *LO* a baixo q , e o segundo é ser a frequência superior do intervalo de energias proibido para a propagação duma onda electromagnética. Notemos que os efeito referido acima não se refere aos fonões ópticos longitudinais, que não acoplam com os fótons transversais no interior do cristal. Substituindo na equação acima a eq.(9.5), obtemos a eq.(9.8 ?). Na região em que os fótons e fonões interactuam, podemos considerar que estamos na presença duma nova excitação elementar independente: o polaritão.

(Note-se, finalmente, que é possível ao cristal absorver no infravermelho, e que esta interacção é descrita como a interacção dum fóton com um ou mais fonões. Estes processos foram abordados no capítulo 3 quando falámos da dispersão de Raman e de Brillouin).

9.6 TRANSIÇÕES INTERBANDAS

Quando os electrões estão em estados de Bloch, e formam bandas de energia largas, as transições electrónicas dos estados cheios para os estados vazios produzem bandas de absorção largas. Para frequências ópticas, $\mathbf{k}$ é pequeno comparado com a dimensão da zona de Brillouin, de modo que é possível ignorar o vector de onda do fotão, e assumir que todas as transições são "verticais". É possível escrever a constante dielétrica para um semiconductor em analogia com a eq.(9.4):

$$\varepsilon_r(\mathbf{k}, \omega) \approx 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2} \quad (9.25)$$

em que f_k é a força do oscilador para a transição entre $|\mathbf{k}\rangle$ na banda de valência e $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ (directamente sobre $|\mathbf{k}\rangle$ num esquema de zona reduzida) na banda de condução, diferindo estes estados em energia do valor $\hbar\omega_k$. Uma vez que os $\mathbf{k}$ são contínuos o somatório transforma-se no integral

$$\varepsilon_r(0, \omega) \approx 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \int \frac{f(\omega') N_d(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (9.25)$$

em que $N_d(\omega') d\omega'$ é o número de níveis que têm uma diferença de energia vertical de $\hbar\omega'$ no intervalo $d\omega'$ e $f(\omega')$ é a força do oscilador, isto é, um número da ordem da unidade - para as transições neste intervalo. Utilizando as relações de Kramers-Kronig, pode calcular-se a parte imaginária da constante dielétrica:

$$2 n(\omega) k(\omega) = \frac{\pi e^2}{2\varepsilon_0 m} f(\omega) N_d(\omega) \quad (9.25)$$

A função $N_d(\omega)$ é o espectro da diferença de energias da banda de valência e condução (também chamada densidade de estados conjunta) tem uma importante singularidade no "patamar da banda de absorção", o qual corresponde à mínima diferença de energia vertical mínima $\hbar\omega_0$ entre as bandas. O espectro na vizinhança desta singularidade é da forma

$$N_d(\omega) \propto (\omega - \omega_0)^{1/2} \quad (9.25)$$

Como a Fig.9.9 (a) indica, $\hbar\omega_0$ não é necessariamente o mesmo que o hiato, E_g , entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Estes pontos, como referimos no capítulo 6 ??, não estão necessariamente um em cima do outro no espaço dos $\mathbf{k}$: a mais pequena separação vertical pode ser maior do que E_g (hiato indirecto).

Como referimos no capítulo 6??, é possível observar transições ópticas correspondendo a $\hbar\omega \approx E_g$, se tivermos em conta a possibilidade de emitir ou absorver um fonão simultaneamente com a absorção do fotão. Estas transições indirectas podem ser estudadas

ABSORÇÃO PELOS PORTADORES LIVRES

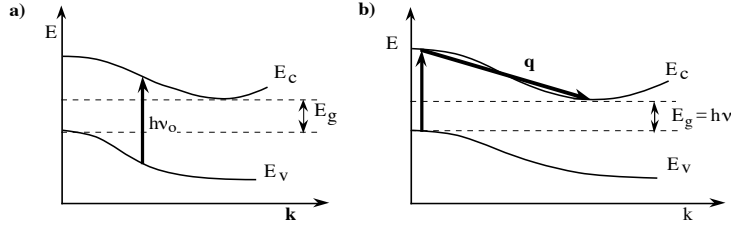


Figura 9.9: a) *Transição vertical, num semiconductor. Note-se que todas as transições verticais requerem mais energia do que o hiato E_g .* b) *Transição indirecta representada como uma transição vertical virtual seguida da emissão de um fonão. $\mathbf{q}$ é o vector de onda do fonão emitido. [Harrison pag. 332]*

através da teoria de perturbações de segunda ordem. A probabilidade destas transições é muito mais pequena que a das transições directas, e depende da temperatura através do número de ocupação dos fonões (capítulo 6??).

A discussão de transições electrónicas em cristais perfeitos assume um modelo de 1-só electrão. Na realidade, o estado final para uma transição como a da Fig.9.9 deixa um buraco na banda de valência assim como um electrão na banda de condução. Se estas partículas não se afastarem imediatamente uma da outra, podem interagir entre si, e formar estados ligados (níveis excitónicos de Wannier) cuja energia total é menor do que o hiato a partir do qual o par foi formado. O espectro mostra então linhas de excitação abaixo do patamar de absorção fundamental.

9.7 ABSORÇÃO PELOS PORTADORES LIVRES

Consideremos a expressão

$$\mathcal{N}^2 = (n + ik)^2 = \left(\varepsilon_{rL} + i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \quad (9.25)$$

em que ε_{rL} é chamada a constante dielétrica estática e o índice L significa que a sua principal contribuição vem da rede cristalina (Lattice). Quando o sólido é um bom condutor, podemos ignorar o ε_{rL} e obtemos imediatamente¹³

$$\begin{aligned} \mathcal{N}^2 &= (n + ik)^2 = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} i \\ \mathcal{N} &= n + ik = \left(\frac{\sigma}{2\omega \varepsilon_0} \right)^{1/2} (1 + i) \end{aligned} \quad (9.25)$$

¹³ $\sqrt{i} = (1/\sqrt{2})(1 + i)$

para altas frequências $\nu < 10^{13} \text{ s}^{-1}$ vem $n^2 \approx \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \approx k^2$ donde se pode deduzir uma expressão para o coeficiente de reflexão.

$$R \approx \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{n^2 - 2n + 1 + k^2}{n^2 + 2n + 1 + k^2} = \frac{n^2 + 2n + 1 + k^2 - 4n}{n^2 + 2n + 1 + k^2} = 1 - \frac{4n}{2n^2 + 2n + 1}$$

Para $2n + 1 \ll 2n^2$, i.e., baixas frequências (e.g., no infravermelho), para as quais $n \gg 1$

$$R \approx 1 - \frac{2}{n} = 1 - 2\sqrt{\frac{\omega \varepsilon_0}{\sigma}}$$

que é conhecida por relação de Hagen-Rubens. Uma consequência óbvia é que o poder reflectivo de um sólido bom condutor se torna muito elevado.

Retomando a expressão (9.7), e atendendo à definição de frequência de plasma ω_p , num meio de constante dieléctrica estática ε_{rL} , tal que $\omega_p^2 = ne^2/m^*\varepsilon_{rL}\varepsilon_0$ podemos escrever

$$\begin{aligned}\varepsilon_{r1} &= n^2 - k^2 = \varepsilon_{rL} - \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \text{Im}(\sigma) = \varepsilon_{rL} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 + \omega^2} \right) \\ \varepsilon_{r2} &= 2nk = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \text{Re}(\sigma) = \varepsilon_{rL} \frac{\omega_0}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 + \omega^2}\end{aligned}$$

Olhemos, primeiro para ε_{r1} . Além do termo ε_{rL} devido à rede, temos um termo adicional (negativo) proporcional à densidade electrónica n . ε_{rL} é a contribuição de todos os mecanismos de polarização para além dos electrões livres.

□



10.1 ESTADOS EM SUPERFÍCIES

Até agora, utilizámos a hipótese de que tínhamos um cristal infinito. Como resultado, o $\mathbf{k}$ não podia ser imaginário. Um cristal finito permite a existência de $\mathbf{k}$'s imaginários, de que resulta um crescimento (ou decaimento exponencial) da função de onda ao atravessar a superfície do cristal.

Comecemos por analisar o problema a uma dimensão, x , perpendicular à superfície de um cristal finito.

Suponhamos um cristal cuja superfície é o plano $y-z$, perpendicular ao eixo x (Fig.10.1). Consideremos a equação de Schrödinger segundo a direcção x , e consideremos duas re-

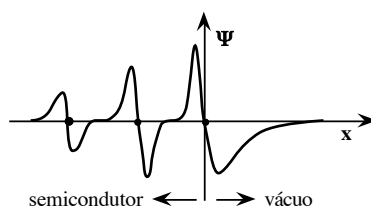


Figura 10.1: *Função de onda junto da superfície de um cristal. Bem no interior do cristal, ($x < 0$), as funções de onda serão do tipo Bloch, podendo haver alguma perturbação (aumento de amplitude) junto da superfície. No exterior do cristal, $x > 0$, a função de onda decai exponencialmente.*

giões: o interior do cristal $x < 0$, em que o potencial é nulo, $V(x) = 0$, para electrões livres (modelo de Sommerfeld), ou negativo para electrões ligados, $V(x) = V(x+na) < 0$; e o vácuo $x > 0$, onde o potencial é $V(x) = V_0 > 0$

A equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

pode ser reduzida à forma canónica

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = K^2 \psi(x); \quad K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E)$$

cujas soluções são da forma

$$\psi(x) = A e^{Kx} + B e^{-Kx} \quad (10.0)$$

No exterior do cristal, ou seja, no vácuo, faz sentido haver uma solução que decaia exponencialmente fora do cristal.

Assim, no exterior do cristal ($x > 0$) teremos uma solução da forma

$$\psi(x) = B e^{-Kx}; \quad K = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad (10.0)$$

que decai exponencialmente à medida que nos afastamos da superfície. Haverá, portanto, uma probabilidade de encontrar o electrão fora do cristal, podendo ser transferido para um outro condutor, por efeito de túnel, se este estiver na proximidade.

No interior do sólido, isto é, para $x < 0$,—devemos passar a considerar o problema a três dimensões—, os electrões são livres $V = 0$, ou ligados e $V < 0$. Daqui se infere que $K^2 < 0$ e as soluções são da forma habitual, devendo ser considerada uma estrutura de bandas, como vimos no capítulo 4.

Se usarmos o modelo dos electrões quase-livres, com um potencial da forma

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

$$V_{\mathbf{G}} = \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

teremos funções de onda do tipo (ver equação 4.34),

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_m u(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}$$

onde a componente para $m = 0$ corresponde à onda plana não perturbada.

A energia será (ver figura 4.6)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(\mathbf{G}_p)| \quad (10.0)$$

De um modo mais geral, podemos considerar funções de onda da forma

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r})] e^{-\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (10.0)$$

Estas soluções não são relevantes para um cristal infinito, uma vez que a densidade electrónica é finita em todo o cristal, mas, se houver uma superfície plana perpendicular a $\mathbf{k}$, então poderíamos tentar uma solução do tipo acima, que cresce exponencialmente à medida que nos aproximamos da superfície, ajustada a uma solução que decaia exponencialmente fora do cristal (Fig. 10.1. É possível deste modo obter estados próprios de superfície localizados na interface.

Estes estados estão localizados no espaço, e podem dar origem a ligações na interface. Numa escala de energia, os estados de superfície podem estar sobre uma banda, dando uma densidade de estados extra para os electrões perto da interface, ou podem estar situados no hiato, circunstância particularmente importante, resultando que à superfície da amostra pode não haver hiato.

Suponhamos que encontramos um estado localizado $\psi_0(x)$ à energia E_0 no hiato do semiconductor num modelo a uma dimensão. Uma vez que o cristal ainda é, presumivelmente, periódico nas direcções y e z perpendiculares à superfície, o teorema de Bloch deve ainda ser válido para translações no plano $y - z$. O estado localizado a uma dimensão expandir-se-à então numa banda de estados de superfície do tipo

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_0(x) e^{i(k_y y + k_z z)} \quad (10.0)$$

em que y e z são as componentes do vector de onda medido no plano da superfície. No caso do electrão livre, ou quase-livre a banda deve ser da forma:

$$E(k) \approx E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2) \quad (10.0)$$

sendo E_0 , por exemplo, da forma (10.1).

10.2 CRISTALOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES

Quando um cristal é truncado, e se define uma superfície, a simetria translacional perpendicular à superfície é removida, enquanto que a periodicidade paralela à superfície se mantém, em princípio. Uma vez que junto da superfície, cada camada de átomos se torna intrinsecamente não equivalente às outras, todas as propriedades de simetria da superfície passam a ser bidimensionais. Em consequência, as estruturas das superfícies passam a ser redes de Bravais a duas dimensões, como vimos no capítulo 3. A duas dimensões há cinco tipos de redes de Bravais, (Fig. 3.6) definidas pelos vectores $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$: quadrada ($a = b$; $\alpha = 90^\circ$), oblíqua ($a = b$; $\alpha \neq 90^\circ$), rectangular ($a \neq b$; $\alpha = 90^\circ$), rectangular de corpo centrado ($a \neq b$; $\alpha = 90^\circ$), hexagonal ($a = b$; $\alpha = 120^\circ$).

Se $(\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s)$ forem os vectores unitários (da célula primitiva) da superfície real e $(\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i)$, os vectores unitários (da célula primitiva) da superfície ideal, os vectores de translação são respectivamente

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_s &= n \mathbf{a}_s + m \mathbf{b}_s \\ \mathbf{T}_i &= n \mathbf{a}_i + m \mathbf{b}_i \end{aligned} \quad (10.0)$$

sendo n e m inteiros. A relação entre a superfície real e a superfície ideal é definida unicamente pela matriz 2×2 , $\mathbf{G}$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{pmatrix} = \mathbf{G} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_i \\ \mathbf{b}_i \end{pmatrix} \quad (10.0)$$

O determinante de $\mathbf{G}$, $|\mathbf{G}|$ é igual à razão entre as áreas das células primitivas da rede real e da rede ideal. Se $|\mathbf{G}|$ for um número inteiro, as redes estão *simplesmente* relacionadas; se $|\mathbf{G}|$ for um número racional, as redes estão *racionalmente* relacionadas; se $|\mathbf{G}|$ for um número irracional, a rede real é *incomensurável* relativamente à superfície ideal (substrato).

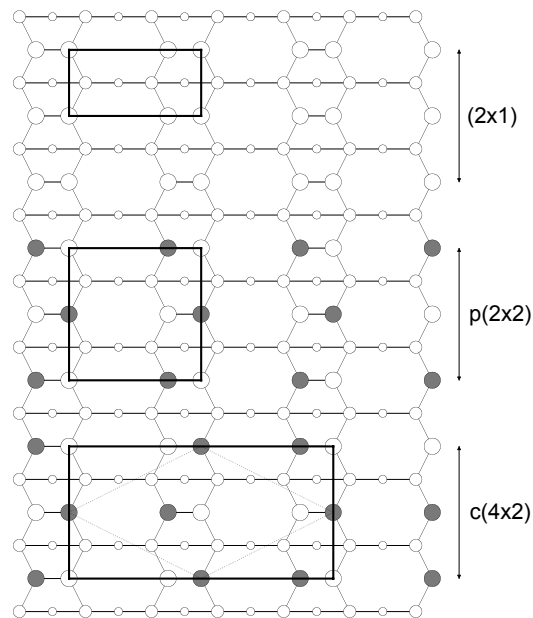


Figura 10.2: Representação de três possíveis reconstruções numa superfície de Si(001). Os círculos vazios e a cheio indicam as posições dos átomos: o tamanho indica as diferentes camadas de átomos, com os círculos maiores na camada mais externa. A célula unitária da rede reconstruída é indicada por um rectângulo a cheio. Na rede $c(4 \times 2)$, a célula primitiva é indicada por um losango a tracejado.

Embora a notação matricial seja exacta, não é muito usada. Em vez dela, usa-se mais, uma notação introduzida por Wood¹ (1964) que é mais conveniente para redes comensuráveis. Essa notação usa a razão entre as dimensões dos vectores unitários da rede real e da rede ideal e o ângulo relativamente ao qual a rede real é rodada com respeito à rede

¹Wood E.A. (1964), J. Appl. Phys., 35, p. 1306.

ideal. A figura 10.2 ilustra essa notação para representar várias reconstruções possíveis na superfície Si(001).

10.2.1 ESPAÇO RECÍPROCO E DIFRAÇÃO

De um modo geral as estruturas das superfícies são obtidas por técnicas de difracção e consequentemente através das suas redes recíprocas. Para uma superfície, a periodicidade só existe paralelamente à superfície, de modo que a lei de conservação do momento se aplica apenas às componentes dos vectores de onda paralelos à superfície

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{0\parallel} + \mathbf{G}_{hk} \quad (10.0)$$

em que $\mathbf{k}_{0\parallel}$ e $\mathbf{k}_{\parallel}$ são paralelos às componentes dos vectores de onda incidente e difractado. $\mathbf{G}_{hk}$ é um vector da rede recíproca expresso por

$$\mathbf{G}_{hk} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* \quad (10.0)$$

em que h e k são inteiros e $\mathbf{a}^*$ e $\mathbf{b}^*$ são vectores da rede recíproca definidos relativamente à rede do espaço real como

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{2\pi \mathbf{b}_s \times \mathbf{n}}{A} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{2\pi \mathbf{a}_s \times \mathbf{n}}{A} \\ A &= \mathbf{a}_s \cdot \mathbf{b}_s \times \mathbf{n} \end{aligned} \quad (10.0)$$

A é a área da superfície e $\mathbf{n}$ o vector normal à superfície. As condições de difracção são totalmente definidas pela equação 10.2.1 (idêntica à equação 3.19, para a difracção em cristais), juntamente com as de conservação de energia

$$k^2 = k_0^2 \quad \text{ou} \quad k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 = k_{0\parallel}^2 + k_{0\perp}^2 \quad (10.0)$$

Estas condições podem ser visualizadas usando a construção de Ewald como na Fig.3.19.

Em geral usam-se feixes de electrões ou raios-X nas técnicas de difracção para análise de superfícies, nomeadamente LEED (low energy electron diffraction) realizada com incidência quase normal e RHEED (reflection high energy electron diffraction) em incidência rasante, bem como técnicas de difracção de raios-X de incidência rasante. Uma vez que as estruturas das superfícies são derivadas indirectamente das suas representações no espaço recíproco, há por vezes dificuldade em encontrar as verdadeiras estruturas das superfícies. É normalmente mais fácil construir o modelo correcto da superfície que corresponde aos dados das técnicas de difracção recorrendo a imagens das superfícies no espaço real obtidas por técnicas de varrimento (scanning probes), como AFM e STM.

10.3 RELAXAÇÃO E RECONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES

As superfícies reais não retêm a estrutura cristalina do interior. Os átomos das camadas da superfície e da sua vizinhança são geralmente deslocados das suas posições ideais do interior do cristal, ficando em posições que minimizem a energia. Os rearranjos dos átomos implicam modificações em várias camadas junto da superfície, mas as modificações mais acentuadas ocorrem na camada superficial. A estrutura desta camada domina a maior parte das propriedades da superfície. A *relaxação* da superfície envolve apenas deslocamentos de átomos que não alteram a simetria translacional da superfície (i.e., a periodicidade da superfície), como, por exemplo, deslocamentos colectivos de todos os átomos na camada superficial. A *reconstrução* da superfície implica deslocamentos de átomos que alteram a periodicidade da superfície. A relaxação da superfície não deve ser confundida com a relaxação em defeitos (lacunas, átomos adicionais, degraus, etc.) em que a periodicidade já está afectada. Uma vez que os átomos à superfície ficam com coordenação deficiente, faltando todos os átomos no lado do vácuo, serão adicionados ou retirados átomos da camada superficial de modo a minimizar a energia livre da superfície.

A força determinante para a relaxação e reconstrução é a minimização da energia livre de superfície. As superfícies com elevada energia livre têm maior tendência a relaxar e/ou reconstruir-se, do que as com baixa energia livre.

É a redução da energia de superfície, e não a própria energia de superfície, que controla a tendência para a relaxação ou reconstrução. A natureza das interacções interatómicas nos vários tipos de sólidos é o factor chave que controla as propriedades estruturais da superfície. Num cristal de um gás raro, ou num cristal de moléculas neutras, em que as forças em causa são as interacções de van der Waals, apenas haverá alguma relaxação perpendicular à superfície. Nas superfícies dos metais e cristais iónicos com interacções iónicas isotrópicas não haverá, em geral reconstrução, mas haverá relaxação em larga escala. Nas superfícies de semicondutores (com ligações covalentes ou mistas haverá necessariamente reconstrução.

Os semicondutores são geralmente constituídos por átomos com orbitais de valência s e p (em geral hibridações sp^3), cada orbital com dois electrões (um de cada átomo), em média, dando origem a bandas de valência totalmente preenchidas e banda de condução vazia (a $T = 0$) no interior do sólido. Nos semicondutores com as estruturas do diamante (Si e Ge) e blenda de zinco (e.g., GaAs), cada átomo está ligado a quatro vizinhos, através das quatro orbitais híbridas sp^3 , dirigidas para os vértices de um tetraedro. Ao gerar-se uma superfície, algumas das ligações covalentes vão quebrar-se, deixando orbitais híbridas flutuantes com um único electrão. Devido ao elevado custo de energia das ligações flutuantes, a energia de superfície de um semicondutor é, em geral, muito elevada, e há uma grande tendência para a superfície relaxar e/ou reconstruir-se, ou

reconfigurar as orbitais flutuantes de modo a baixar a sua energia.

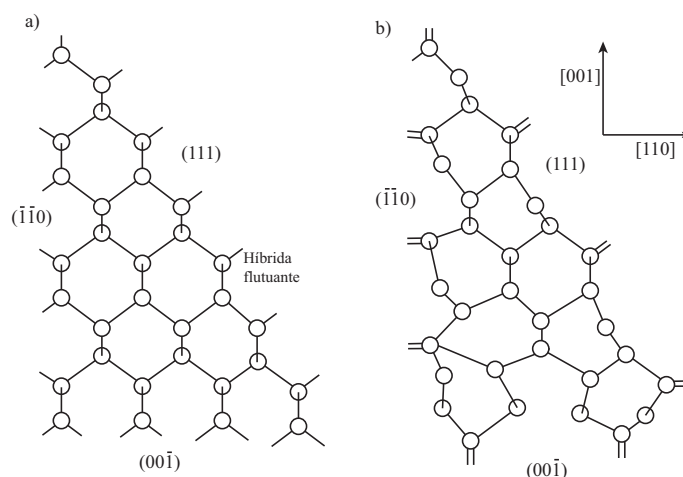


Figura 10.3: *Reconstrução da superfície de um semiconductor homopolar (e.g., Si). a) Superfície não reconstruída. O cristal é visto ao longo da direcção $[1\bar{1}0]$. Os átomos com ligações diagonais são primeiros vizinhos no plano $[1\bar{1}0]$ paralelo ao plano da figura. Na superfície (111) vêem-se ligações híbridas flutuantes perpendiculares a essa superfície. b) Após reconstrução, os átomos relaxam e as anteriores ligações flutuantes juntam-se ficando duplamente ocupadas (representadas por duas linhas).*

10.4 FUNÇÃO DE TRABALHO

A função trabalho (um conceito particularmente útil para os metais), é a barreira de energia que mantém os electrões no cristal: $W = E_{vac} - E_F$ (figura 10.4). Se não houver distorção na distribuição de carga das células com a formação da superfície, podemos escrever $W = 0 - E_F = -E_F$. Frequentemente, uma camada dupla (Fig.10.5) é formada, a qual contribui uma energia W_s adicional para o valor da função de trabalho. De notar que faces diferentes do cristal resultarão em duplas camadas com diferentes características, e, portanto, funções de trabalho diferentes. Sendo os campos electrostáticos conservativos, deverão existir campos no vácuo que compensem as diferenças em função trabalho acima referidas: isto porque a função de trabalho não é definida como movendo o electrão até ao infinito, mas apenas até junto à superfície da amostra (entendendo-se por "junto", uma distância, no exterior do cristal, grande comparada com as distâncias interatómicas, mas pequena comparada com as dimensões do cristal). Para semicondutores e isoladores,

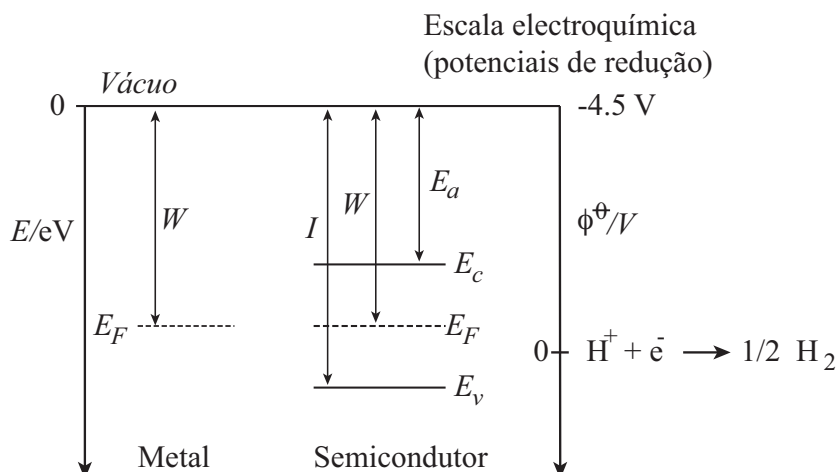


Figura 10.4: *Equivalência entre as escalas de energia em metais e semicondutores (em electrões-volt), e a escala electroquímica/potenciais de redução ϕ^0 (em volts). W é a função de trabalho; E_F é o nível de Fermi; E_v e E_c são respectivamente os limites da banda de valência e de condução, I é o potencial de ionização e E_a a electroafinidade.*

uma vez que E_F está localizado no hiato e é em geral controlado por efeitos extrínsecos (impurezas), é mais útil por vezes definir a afinidade electrónica, $E_a = E_{vac} - E_{c, fundo}$ (fig. 10.4).

10.4.1 MEDIÇÃO DA FUNÇÃO DE TRABALHO

POTENCIAL DE CONTACTO

A medição do potencial de contacto faz-se através da técnica da sonda de Kelvin. Olhamos para o metal como uma colecção de partículas numa caixa (fig. 10.7(a)). Se puser dois metais com W diferente em contacto, em equilíbrio, E_F deve ser idêntico: esta identidade implica transferência de carga da superfície do metal de menor W para a superfície do metal de W superior, e o estabelecer de um campo eléctrico no vácuo (fig. 10.7(b)). A carga à superfície de cada metal dá origem a um potencial no interior o qual desloca os níveis de energia no interior do cristal juntamente com o potencial químico. Não posso medir simplesmente a diferença de potencial existente com um voltímetro, uma vez que este instrumento mede, de facto, o potencial electroquímico, o qual é dado pela diferença de posição dos níveis de Fermi, a qual, como vimos, se anulava neste caso. Suponhamos

SUPERFÍCIES

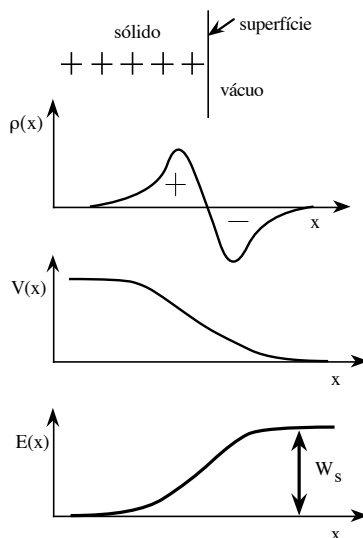


Figura 10.5: Formação da camada dupla, com densidade de carga $\rho(x)$, e conseqüentes variações de potencial $V(x)$ e energia $E(x)$, onde se mostra a energia W_s adicional para o valor da função de trabalho.

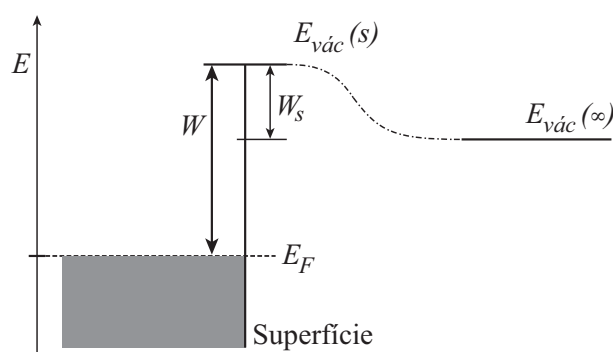


Figura 10.6: Nível do vácuo junto da superfície $E_{vac}(s)$, a função de trabalho W e o nível do vácuo longe da superfície $E_{vac}(\infty)$. A transição entre os dois níveis marca a atenuação do efeito da dupla camada, que corresponde à energia W_s adicional para o valor da função de trabalho, da figura 10.5.

FUNÇÃO DE TRABALHO

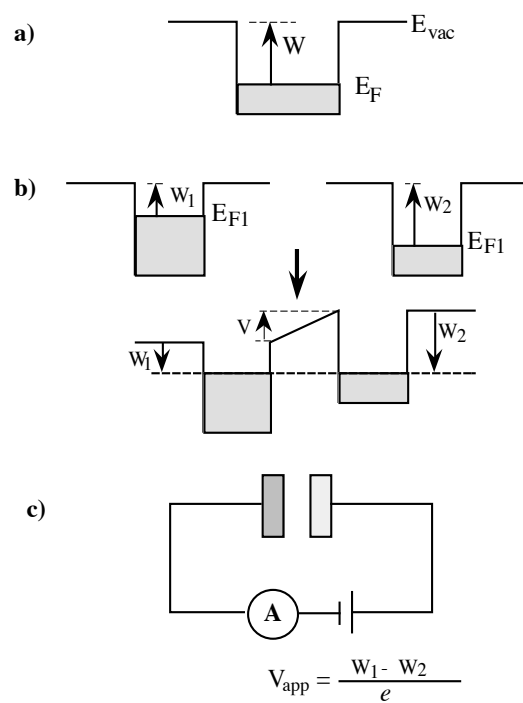


Figura 10.7: Medição da função de trabalho pela sonda de Kelvin.

que as faces das duas amostras formam um condensador plano. O método da sonda de Kelvin consiste em variar a distância entre os metais, alterando deste modo o campo eléctrico no vácuo. A carga transferida ($\sigma = \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 V/d$) é proporcional ao campo, e por isso, podemos medir a corrente à medida que a capacitância varia ($Q = CV$), com C variável e V fixo: $V = (W_2 - W_1)/e$. Em geral, introduz-se uma bateria no circuito e observamos qual é o potencial necessário para anular a corrente (fig. 10.7(c)). Obtém-se assim W do metal a estudar relativamente a um metal que se escolhe com W bem conhecida.

EMIÇÃO TERMIÓNICA

Neste caso, a ideia do método é que podemos "evaporar" os electrões para fora do metal, por aquecimento. Podemos colocar o metal numa caixa e determinar a densidade de equilíbrio de electrões à volta dele (ver "inset" da Fig.10.9). Para obter uma corrente, adicionamos as componentes da velocidade que se afastam da superfície. Podemos calcular a distribuição dentro do metal:

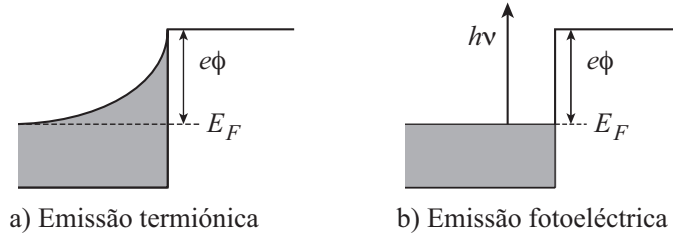


Figura 10.8: a) *Emissão termiônica.* A temperatura é suficientemente elevada para que os electrões na cauda da distribuição térmica tenham energia suficiente para saltar a barreira de potencial à superfície. ϕ é a função de trabalho. b) *Efeito fotoelétrico.* Um electrão é arrancado do metal quando um fóton incide sobre a superfície do metal.

$$f_{in}(k) = \frac{1}{\exp[(E_n(k) - E_F)/k_B T] + 1} = \frac{1}{\exp[E_n(k)/k_B T] + 1}$$

e fora do metal, $E_n(k)$ deve ser tomado com a forma correspondente à da partícula livre

$$f_{out}(k) = \frac{1}{\exp[E_n(k)/k_B T] + 1} = \frac{1}{\exp[(W + \frac{\hbar^2 k^2}{2m})/k_B T] + 1} \approx \exp\left[-\left(W + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)/k_B T\right] \quad (10.0)$$

FUNÇÃO DE TRABALHO

A substituição da distribuição de Fermi-Dirac pela distribuição de Boltzmann na equação 10.4.1 é justificada uma vez que as funções trabalho são tipicamente da ordem de alguns eV. Para calcular a corrente, usamos f_{out} e substituímos v_x por $\hbar k_x/m$ na equação 10.4.1:

$$j = -e \int_{k_x > 0} \frac{dk}{4\pi^3} v_x f(k) \quad (10.0)$$

e obtemos a equação de Richardson-Dushman:

$$j = \frac{-e m}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^2 e^{-W/k_B T} = 1201735 \text{ A m}^{-2} \text{K}^{-2} \left(T^2 e^{-W/k_B T} \right) \quad (10.0)$$

A figura 10.9 indica a representação gráfica habitual da equação de Richardson para extrair W . Esta equação funciona bem também em hetero-interfaces metal-semicondutor (barreiras de Schottky) e mesmo em junções p-n.

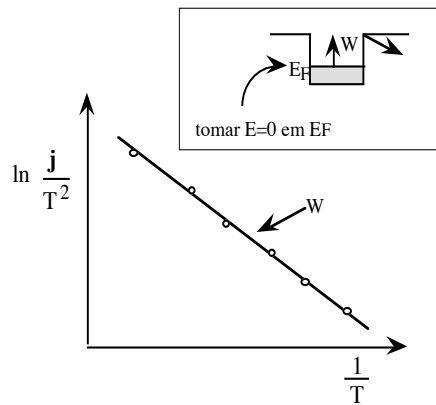


Figura 10.9: *Medição da função de trabalho pela emissão termiônica, de acordo com a equação (10.4.1).*

EMIÇÃO FOTOELÉCTRICA

A ideia subjacente a este método é a de fazer incidir sobre o metal (ou semicondutor) um feixe de luz (e.g., ultravioleta), (figs. 10.10. Se $h\nu = \hbar\omega > W$, podemos extrair um electrão.

Um dos métodos de maior confiança para a medida da função de trabalho baseado no efeito fotoeléctrico é o método de Fowler² com alguns aperfeiçoamentos posteriores. A

²R. H. Fowler, Physical Rev. 38, (1931) 45

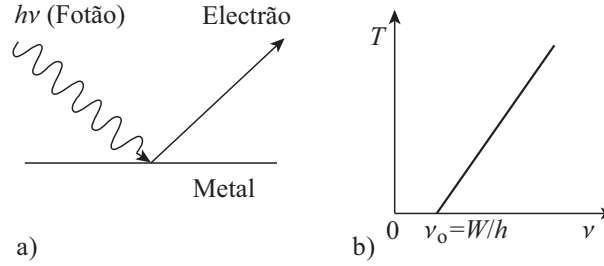


Figura 10.10: Efeito fotoelétrico. a) Um raio de luz ($h\nu$) incide sobre a superfície de um metal. Parte da energia é absorvida no metal e a restante é usada para arrancar um electrão com energia cinética T . b) A energia cinética do electrão ejectado $T = \frac{1}{2}v^2$, varia com a frequência da luz incidente.

título de exemplo, refere-se um artigo recente, de D. Vouagner et al³, em que foi usada a técnica de Fowler combinada com impulsos ultracurtos de laser para medir a função de trabalho de várias superfícies metálicas. Esta técnica, embora com menor resolução do que a da sonda de Kelvin, dá uma medida directa da função de trabalho, e é mais fiável, sendo também mais barata do que as técnicas de espectroscopia do fotoelectrão no ultravioleta, de onde também se podem retirar as funções de trabalho.

Na teoria de Fowler revista, por Dubridge⁴, a sensibilidade fotoelétrica S_ω , que é o número de electrões por quantum de energia absorvido, é proporcional ao número de electrões emitidos N_B , por unidade de área e por segundo, com energia suficiente para vencer a barreira da superfície.

$$S_\omega = \alpha e N_B$$

em que

$$N_B = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} \phi(x)$$

$$\phi(x) = \left[\frac{1}{2}x^2 + \frac{\pi}{6} - \left(\frac{e^{-2x}}{2^2} + \frac{e^{-3x}}{3^2} - \dots \right) \right] \quad \text{para } x = \frac{h\nu - h\nu_0}{k_B T} \geq 0$$

$$\phi(x) = \left[e^x - \left(\frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots \right) \right] \quad \text{para } x = \frac{h\nu - h\nu_0}{k_B T} \leq 0$$

em que ν_0 é a frequência limiar, e α um factor que envolve a probabilidade, por unidade de área, de um electrão absorver um quantum de energia quando sobre a superfície incide uma unidade de intensidade, e ν a frequência.

³D. Vouagner et al, Applied Surface Science 171 (2001) 288.

⁴L.A. Dubridge, New Theories of the Photoelectric Effect, Hermann, Paris, 1935.

A expressão final é

$$S_{\omega} = \alpha A T^2 \phi(x); \quad \text{com} \quad A = \frac{4\pi m e^2}{h^3}$$

A é a constante de Richardson a $T = 0$,

$$\begin{aligned} S_{\omega} &= 0 & \text{para } x \leq 0 \\ S_{\omega} &= \frac{1}{2} \frac{\alpha A}{k^2} (h\nu - h\nu_0)^2 & \text{para } x \geq 0 \end{aligned}$$

Numa primeira aproximação, pode ter-se uma boa estimativa da função de trabalho a partir da relação

$$S_{\omega}^{1/2} \propto (h\nu - h\nu_0) \quad (10.0)$$

O método de Fowler consiste em fazer um gráfico da equação 10.4.1 em escala logarítmica

$$\log \frac{S_{\omega}}{T^2} = B + F(x)$$

em que $B = \log \alpha A$ e $F(x) = \log \phi(x)$ é a função de Fowler e B é uma constante independente da frequência e da temperatura.

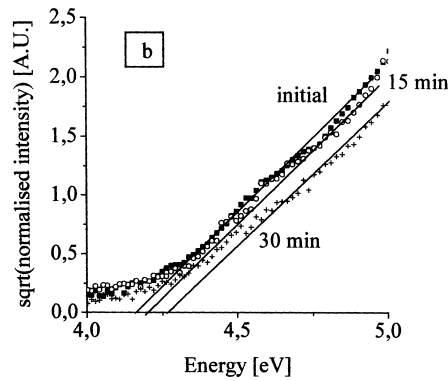


Figura 10.11: *Determinação da função de trabalho de uma superfície de tântalo policristalino, pelo método de Fowler. Os vários conjuntos de pontos experimentais correspondem a vários tempos de irradiação. Reprodução do gráfico da figura 6 do artigo de D. Vouagner et al.*

A

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

A.1 TEORIA DE GRUPOS EM MECÂNICA QUÂNTICA

Consideremos a equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$

em que H é o operador hamiltoniano—o operador da energia—, Ψ é a função de onda e E são as soluções da equação e, portanto, os valores possíveis da energia do sistema.

Se duas ou mais partículas são trocadas por aplicação de uma operação de simetria sobre o sistema, o hamiltoniano deve permanecer invariante. Uma operação de simetria conduz o sistema a uma configuração equivalente, por definição, indiscernível da configuração original. É claro que a energia do sistema tem de ser a mesma antes e depois de efectuar a operação de simetria. Isto é, os operadores H e R comutam:

$$RH = HR$$

Esta equação implica que tanto faz medir a energia do sistema antes ou depois de aplicar a operação de simetria R .

Note-se que em mecânica, que é uma álgebra linear com operadores, os operadores *actuum* sobre qualquer coisa, e quando se escreve $RH = HR$, está implícita a equação $RH\Psi = HR\Psi$. E $RH\Psi$ deve ser entendida como $R(H\Psi)$ que significa que se efectua primeiro a operação $H\Psi$ e em seguida a operação R sobre o resultado.

O facto de os operadores H e R comutarem tem implicações importantes para a resolução de muitos problemas e simplificação de cálculos de mecânica quântica. Muita da teoria quântica e das suas aplicações se baseiam no facto de que as operações de simetria de um qualquer sistema constituem conjuntos de entidades matemáticas, tipicamente associados à álgebra linear, chamados *grupos*, sendo mesmo possível construir toda a estrutura da álgebra linear a partir da noção de *grupo*. A ideia de *grupo*, introduzida pelo trágico Evariste Galois, morto em consequência de um duelo aos 21 anos, foi a base do estudo das estruturas algébricas e, em particular da *álgebra abstracta* que surgiu no início do século XX.

A.2 POSTULADOS DA TEORIA DE GRUPOS

Um *grupo* é um conjunto *não vazio* de elementos $A, B, C...$ em que pode ser definida uma *operação* que associa um terceiro elemento a um par ordenado. Essa operação tem de satisfazer os seguintes postulados:

1. Dados dois elementos A e B , pertencentes ao conjunto, pode definir-se uma *operação*, da qual se deduz um outro elemento C que se chama *produto* de A por B :

$$A.B = A B = C, \quad C \in G$$

Diz-se que o conjunto G é *fechado* relativamente ao produto.

2. Existe uma *unidade direita*, E , tal que

$$A.E = A E = A, \quad (E \in G)$$

3. Existe um *inverso direito*, A^{-1} , de cada elemento, tal que

$$A A^{-1} = E, \quad (A^{-1} \in G)$$

4. O produto definido goza da *propriedade associativa*:

$$A(BC) = (AB)C$$

Chama-se *ordem do grupo*, h , ao número de elementos do grupo.

Um grupo diz-se *abeliano* se tiver a propriedade comutativa: $AB = BA$.

Chama-se *subgrupo* a um conjunto de elementos de um grupo que forme um *grupo*. A ordem de um subgrupo g de um grupo de ordem h tem de ser um divisor de h , ou seja, $h/g = k$, em que k é um número inteiro.

Exemplos

Exemplos de grupos abelianos: o conjunto dos números inteiros e o conjunto de números reais. No primeiro caso o *produto* é a soma ordinária e o elemento *unidade* é o zero; no segundo caso o *produto* é a multiplicação ordinária e o elemento *unidade* é o um.

Um exemplo de grupo não abeliano de ordem infinita é o conjunto de todas as matrizes $n \times n$ com determinantes não nulos. Note-se que o produto de matrizes não é comutativo, pelo que o grupo não é abeliano.

A.2.1 Elementos conjugados e classes

Um elemento B diz-se conjugado de A se

$$B = X A X^{-1} \quad \text{ou} \quad A = X^{-1} B X, \quad X \in G$$

em que X é um qualquer elemento do grupo.

Um conjunto completo de elementos que são conjugados uns dos outros constitui uma *classe* do grupo. Para saber quais os elementos pertencentes à classe de um determinado elemento A é suficiente determinar todos os produtos da forma $B = X A X^{-1}$ usando todos os elementos, X , do grupo.

A.2.2 SIMETRIA MOLECULAR E GRUPOS DE SIMETRIA

Para a física e para a química é importante fazer uso do facto que as operações de simetria de um qualquer sistema constituem um *grupo*.

Para uma molécula, por exemplo, devemos considerar: i) Elementos de simetria: pontos, rectas e planos relativamente aos quais se podem realizar operações de simetria. ii) Operações de simetria: rotações, reflexões, inversão, etc.

Elemento de simetria	Operação de simetria	Símbolo
	Identidade (não fazer nada)	E
Plano de simetria	Reflexão no plano	σ
Centro de simetria	Inversão	i
Eixo de rotação própria	Rotação de $\frac{2\pi}{n}$ em torno do eixo	C_n
Eixo de rotação imprópria	Rotação $\frac{2\pi}{n}$ seguida de reflexão	S_n

A.2.3 Determinação do Grupo de Simetria de uma Molécula

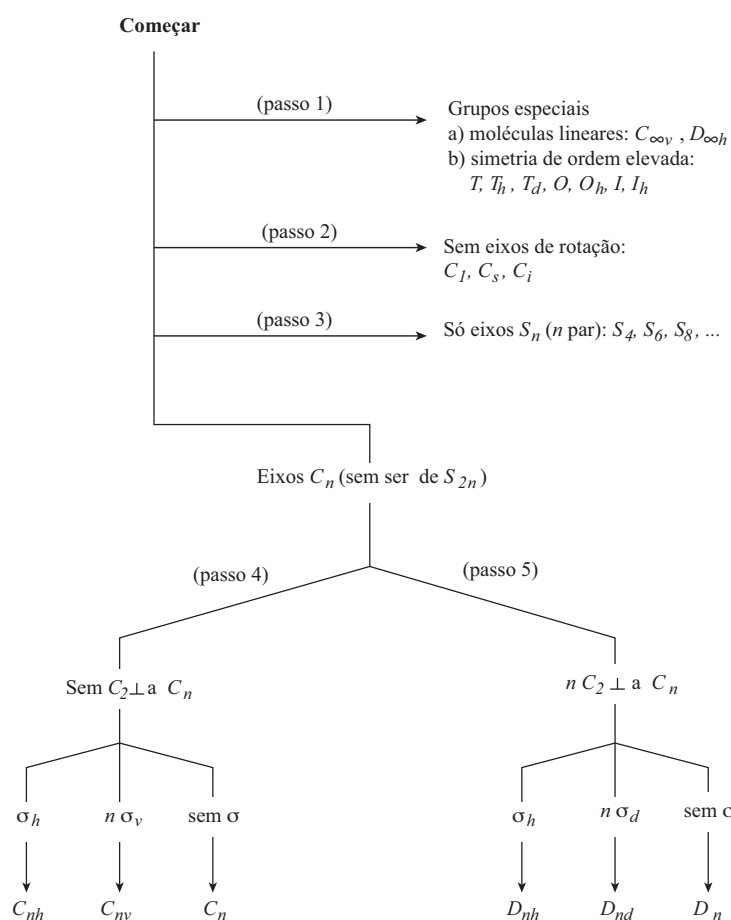


Figura A.1: Classificação do grupo de simetria de moléculas em cinco passos.

Os grupos de simetria são frequentemente chamados *pontuais*, porque todos os elementos de simetria (rectas e planos) de uma molécula, se intersectam num ponto que não varia com a aplicação de qualquer operação de simetria. Há também grupos *espaciais* que envolvem *translações* e têm interesse em física do estado sólido.

A.3 TEORIA DAS REPRESENTAÇÕES

Chama-se *representação* de um grupo, a qualquer grupo de entidades matemáticas concretas, que seja *isomorfo* (em que há uma correspondência biunívoca) com o grupo original. No nosso caso usaremos *matrizes* como elementos das representações do grupo.

Consideremos um objecto no ambiente da simetria do grupo C_{3v} como é o caso da molécula de NH_3 e consideremos as várias operações de simetria aplicadas a um sistema

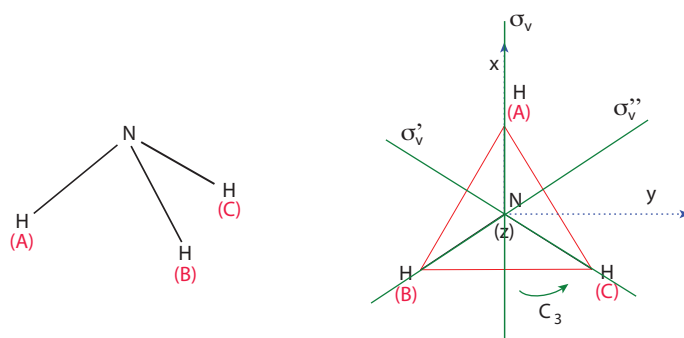


Figura A.2: Elementos e operações de simetria da molécula NH_3 . Para efeitos de cálculo, identificam-se os três H com os pontos A, B, C.

de eixos (x, y, z) em que se considera a origem como o centro do triângulo definido pelos pontos A, B, C; o eixo z perpendicular a esse plano e passando por N; o eixo x , passando por exemplo por A e o eixo y perpendicular a x .

Para a identidade, podemos escrever em linguagem matricial:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Para uma rotação de um ângulo θ em torno do eixo z

$$R_\theta \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Para uma rotação C_3 ($\theta = \frac{2\pi}{3} = 120^\circ$):

$$C_3 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Para uma rotação C_3^2 ($\theta = \frac{4\pi}{3} = 240^\circ$) ou C_3^{-1} ($\theta = -\frac{2\pi}{3} = -120^\circ$):

$$C_3^2 = C_3^{-1} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Poderia desde já verificar-se que as operações C_3 e C_3^2 são conjugadas e formam uma classe—a classe C_3

Vejamos agora quais as matrizes que representam as reflexões:

$$\sigma_v(xz) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

As outras reflexões seriam facilmente encontradas e verificar-se-ia que as 3 reflexões σ_v constituem também uma classe—a classe σ_v .

O conjunto das matrizes E , C_3 , C_3^{-1} , e as três σ_v constituem um grupo e são portanto uma *representação* do grupo, com 6 elementos, e consequentemente de ordem $h = 6$.

Poderíamos ter escolhido outra base, como por exemplo a base de elementos (N, A, B, C) e a matriz que permuta esses elementos quando aplicadas as operações de simetria. Notar que só o N fica na mesma quando aplicada qualquer operação de simetria. Para as outras operações de simetria, verifica-se que os elementos (A, B, C) permutam ciclicamente. Teremos Para C_3 , por exemplo:

$$C_3 \begin{pmatrix} N \\ A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N \\ A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N \\ B \\ C \\ A \end{pmatrix}$$

etc.

As matrizes representativas das várias operações de simetria constituem outra representação. Podemos inventar bases e determinar as representações do grupo para cada uma

das bases. Verifica-se, porém, que, todas as representações de um dado grupo de simetria (para as operações de simetria de objectos no espaço a três dimensões) se reduzem a um conjunto finito de representações, de dimensão menor ou quando muito igual a três, e cujo número é igual ao número de classes. Para tal basta verificar que o conjunto dessas matrizes se podem dividir em *blocos*, de submatrizes com estrutura homóloga.

Qualquer conjunto de matrizes que representem as operações de simetria do grupo C_{3v} , nomeadamente E , C_3 , C_3^{-1} e as três σ_v , constituem um *grupo*, e são, por isso representações do grupo. Facilmente se poderia provar que satisfazem os postulados de grupo. Verifica-se também que se reduzem, no máximo, a 3 subgrupos: um de matrizes a duas dimensões, idênticas às da base (x, y) outro grupo de matrizes a uma dimensão idênticas às da base z e eventualmente uma outra. No grupo C_{3v} é sempre possível reduzir todas as representações, quaisquer que elas sejam, a representações de dimensão 1 e de dimensão 2.

No caso das matrizes do grupo das permutações também poderia verificar-se que essa representação de dimensão 4 se reduz a outras de menor dimensão, nomeadamente de dimensão 1 e de dimensão 2.

As representações de menor dimensão possível, chamam-se *representações irredutíveis*. No grupo C_{3v} há apenas 3 representações irredutíveis, que é também o número de classes (E , C_3 , σ_v).

Curioso é que os *traços* ou *caracteres* (que são as somas dos elementos diagonais) das matrizes das representações, nomeadamente das *representações irredutíveis* são suficientes para a maior parte das aplicações da teoria de grupos na física e na química.

Os caracteres das representações dos vários grupos de simetria pontual estão tabelados. A tabela do grupo C_{3v} é um exemplo de uma tabela de caracteres. Nessa tabela podemos

C_{3v} ($3m$)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(xz, yz)$

ver no campo superior, à esquerda o nome do grupo de simetria, na chamada notação de Schoenflies (entre parênteses, está o nome do grupo de simetria na notação usada pelos cristalógrafos). Na mesma linha vêm a seguir as classes do grupo, neste caso: E , C_3 , com a indicação de que tem 2 operações de simetria, e σ_v , com a indicação de que tem 3 operações de simetria.

NOTAÇÕES

No campo abaixo, na primeira coluna estão indicadas as 3 representações irredutíveis, (tantas quantas as classes). As duas primeiras são de dimensão 1, e a terceira é de dimensão 2, como se pode facilmente deduzir do traço ou carácter da operação identidade, que é 1 e 2, respectivamente.

No campo central (colunas 2, 3 e 4) estão os caracteres das matrizes das várias representações irredutíveis.

Na 5ª e 6ª colunas da tabela, estão indicadas para cada representação irredutível, algumas das bases mais usadas pelos químicos e físicos. Assim, na 5ª coluna, para a representação A_1 indica-se que uma das bases é o vector z , ou componente z de um sistema de eixos (x, y, z) , ou ainda a orbital p_z de um átomo, que como se sabe está orientada segundo o eixo z . Indica-se também que a operação de rotação em torno do eixo z , designada por R_z , constitui uma base da representação A_2 . E ainda, que os eixos x e y constituem, em conjunto, uma base de dimensão 2, (x, y) , bem como as rotações em torno dos eixos x e y que constituem, em conjunto (e acopladas, como indicado pelo parêntesis) bases da representação E . Na 6ª coluna está indicado que a função $x^2 + y^2$, bem como a função z^2 que é também a orientação da orbital d_{z^2} pertencem à representação A_1 , e que as orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} constituem, também em conjunto (e acopladas) uma base da representação E , o mesmo sucedendo para as orbitais d_{xz} e d_{yz} .

Toda esta informação sobre as representações irredutíveis a que pertencem estas bases, como funções, ou orbitais atómicas, é de grande utilidade na química, em particular na espectroscopia e na teoria do campo de ligandos, especialmente na química dos metais de transição.

Produto directo de representações

O *produto directo* de duas representações Γ_i e Γ_j é uma representação cujos caracteres são da forma

$$\chi(R) = \chi_i(R) \chi_j(R)$$

A.4 NOTAÇÕES

Notação de Schoenflies para as operações de simetria

E = identidade

C_n = rotação de $2\pi/n$

σ = reflexão num plano

σ_h = reflexão num plano horizontal, i.e., perpendicular ao eixo de simetria (de maior ordem)

σ_v = reflexão num plano vertical, i.e., contendo o eixo de simetria (de maior ordem)

σ_d = reflexão num plano diagonal, i.e., contendo o eixo de simetria e bissectando o ângulo entre dois eixos binários (C_2)

S_n = rotação imprópria: rotação C_n (de $2\pi/n$) seguida de reflexão $\sigma_\perp$, no plano perpendicular ao eixo C_n .

Notação para as Representações

A e B são representações de dimensão 1

E são representações de dimensão 2

T são representações de dimensão 3

A primeira representação da tabela, (A, ou Σ^+) é *totalmente simétrica*

As representações A têm $\chi(C_n) = 1$. As B têm $\chi(C_n) = -1$ [χ é o carácter]

Índices 1 e 2 têm respectivamente $\chi(C_2) = 1$ e $\chi(C_2) = -1$.

Índices g (do alemão *gerade*, par) e u (do alemão *ungerade*, ímpar) têm $\chi(i) = 1$ e $\chi(i) = -1$, respectivamente

' e " têm $\chi(\sigma_h) = 1$ e $\chi(\sigma_h) = -1$, respectivamente

A.5 TEOREMA DA GRANDE ORTOGONALIDADE

$$\sum_R \left[\Gamma_i(R)_{mn} \right] \left[\Gamma_j(R)_{m'n'} \right] = \frac{h}{\sqrt{\ell_i \ell_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

em que a soma é tomada sobre todas as operações de simetria R ; Γ_i é a representação i ; m e n são os índices das linhas e colunas das matrizes. h é a ordem do grupo; ℓ_i é a dimensão da representação i . $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$ e $\delta_{ii} = 1$; etc.

A.5.1 Decomposição de uma representação redutível

O número de vezes que uma representação irredutível Γ_i de caracteres $\chi_i(R)$ aparece numa dada representação Γ de caracteres $\chi(R)$ é

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \chi(R) \quad (\text{A.0})$$

A.6 APLICAÇÕES DA TEORIA DE GRUPOS DE SIMETRIA EM ESPECTROSCOPIAS

Em qualquer espectroscopia a probabilidade de uma transição entre um estado inicial ψ_i e um estado final ψ_f é dada por

$$P_{if} = \left| \langle \psi_f | T | \psi_i \rangle \right|^2 = \left| \int \psi_f^* T \psi_i d\tau \right|^2 \quad (\text{A.0})$$

em que T é o operador responsável pela transição. No caso das espectroscopias de VIS, UV e IR, $T = \boldsymbol{\mu}$, momento dipolar $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$ de componentes (ex, ey, ez) . Na espectroscopia Raman o operador responsável pela transição é o tensor *polarizabilidade*, α , que envolve produtos das coordenadas, como, por exemplo, xy, z^2 , etc.

Pode demonstrar-se pela teoria de grupos de simetria que um integral cuja integranda não contenha a representação totalmente simétrica é nulo. Esse facto pode ser visto como uma extensão da regra, fácil de verificar, de que um integral do tipo $\int_{-a}^{+a} f(x) dx$ cuja integranda é uma função ímpar, é nulo.

Assim, no caso das espectroscopias a probabilidade da transição será nula se $\int \psi_f^* T \psi_i d\tau$ não contiver a representação totalmente simétrica. Por outras palavras, o chamado momento de transição $\langle \psi_f | T | \psi_i \rangle$ tem de conter a representação totalmente simétrica para que a transição tenha probabilidade não nula:

$$P_{if} > 0 \quad \text{se e só se} \quad \Gamma_{tot.sim.} \subset \langle \psi_f | T | \psi_i \rangle$$

A.6.1 EXEMPLOS

Espectro vibracional do NH_3

Para determinar o número de modos normais de vibração de uma molécula, começamos por associar a cada átomo um sistema de eixos (x, y, z) , os quais, no seu conjunto constituem o total dos graus de liberdade do sistema, em número de $3N$, sendo N o

número de átomos. Calculamos em seguida os traços das matrizes de ordem $3N$, que representam as operações de simetria do grupo. Chamemos Γ_{Total} à representação com esses caracteres. Recorrendo à fórmula A.5.1 decompomos a representação Γ_{Total} numa soma das representações irredutíveis Γ_i . Retirando dessa soma as representações que se transformam como os elementos base x , y e z e que correspondem às translações da molécula como um todo, e retirando também as rotações R_x , R_y e R_z , ficamos assim com as representações que correspondem aos graus de liberdade vibraionais, i.e., aos modos normais de vibração. Para determinar se são activos (observáveis) em espectroscopia vibracional devemos ter em conta que, de um modo geral, ψ_i é o estado fundamental, $\psi_i = \psi_0$, e portanto totalmente simétrico (A_1), visto que as funções de onda vibracionais são da forma $\psi_0 = N_0 e^{-(1/2)\alpha x^2}$. Deste modo, para que a probabilidade das transições seja não nula é necessário que a representação produto das representações de ψ_f com alguma das representações de x, y , ou z contenha a representação totalmente simétrica. Idêntico raciocínio pode ser feito para a espectroscopia Raman. $\Gamma_{Total} = 3A_1 + A_2 + 4E$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
Γ_{total}	12	0	2		

$$\Gamma_{Transl} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{Rot} = A_2 + E$$

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + 2E$$

Conclusão: A molécula NH_3 tem 6 modos normais de vibração (o que está de acordo com a regra $n_v = 3N - 6 = 3 \times 4 - 6 = 6$, dois dos quais se transformam de acordo com representações A_1 e 2, degenerados (de grau 2) que se transformam segundo representações E . O espectro vibracional do NH_3 tem portanto 4 riscas, sendo duas degeneradas e todas activas no IV e no Raman.

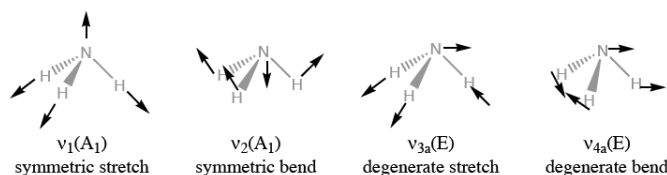


Figura A.3: Modos normais de vibração da molécula NH_3 .

APLICAÇÕES DA TEORIA DE GRUPOS DE SIMETRIA EM ESPECTROSCOPIAS

Espectro vibracional da H_2O

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ_{total}	9	-1	3	1		

$$\Gamma_{Total} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

$$\Gamma_{Transl} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{Rot} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_1$$

Conclusão: O espectro vibracional de H_2O tem 3 modos normais de vibração (2 totalmente simétricos) e uma antissimétrico relativamente a $\sigma'_v(yz)$ todos activos no IV e no Raman.

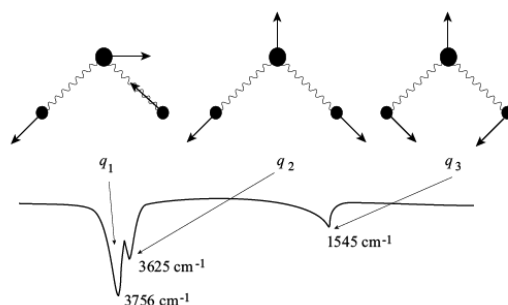


FIGURA 4.4: Modos normais de vibração da molécula de água, bem como o espectro de infravermelho. As coordenadas normais são os deslocamentos combinados indicados por q_1 , q_2 e q_3 .

A.7 TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

C_1 (1)	E
A	1

$C_s=C_h$ (m)	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

$C_i=S_2$ ($\bar{1}$)	E	i		
A _g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2,$ xy, xz, yz
A _u	1	-1	x, y, z	

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^3 & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^{*} \\ 1 & \varepsilon^{*} & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^3 & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$							(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^{*} & \varepsilon & \varepsilon^3 & \varepsilon^{*2} \\ 1 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^3 & \varepsilon & \varepsilon^{*} & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$								$(x^2 - y^2, 2xy)$
E ₃	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^3 & \varepsilon^{*} & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon & \varepsilon^{*3} \\ 1 & \varepsilon^{*3} & \varepsilon & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*} & \varepsilon^3 \end{Bmatrix}$								

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -1 & -i & -\varepsilon^{*} & -\varepsilon & \varepsilon^{*} \\ 1 & \varepsilon^{*} & -i & -1 & i & -\varepsilon & -\varepsilon^{*} & \varepsilon \end{Bmatrix}$								(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, 2xy)$
E ₃	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon & i & -1 & -i & \varepsilon^{*} & \varepsilon & -\varepsilon^{*} \\ 1 & -\varepsilon^{*} & -i & -1 & i & \varepsilon & \varepsilon^{*} & -\varepsilon \end{Bmatrix}$									

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

D_2 (222)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B ₁	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B ₂	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B ₃	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3 (32)	E	$2C_3$	$3C_2$			
A ₁	1	1	1			$x^2 + y^2, z^2$
A ₂	1	1	-1	z, R_z		
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)$	(xz, yz)

D_4 (422)	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A ₁	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B ₁	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B ₂	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$			
A ₁	1	1	1	1			$x^2 + y^2, z^2$
A ₂	1	1	1	-1	z, R_z		
E ₁	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)	
E ₂	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0			$(x^2 - y^2, 2xy)$

D_6 (622)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A ₁	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A ₂	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B ₁	1	-1	1	-1	1	-1		
B ₂	1	-1	1	-1	-1	1		
E ₁	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E ₂	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v} ($3m$)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1	R_z		
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(xz, yz)$	

C_{4v} ($4mm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

C_{6v} ($6mm$)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

C_{2h} ($2/m$)	E	C_2	I	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h} ($\bar{6}$)	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	(x, y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{4h} ($4/m$)	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	(x, y)	

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9	$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$	
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$										(x, y)	
E'_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{*2} \\ 1 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$										z	$(x^2-y^2, 2xy)$
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$											
E''_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{*2} \\ 1 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$											

C_{6h} ($6/m$)	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2	
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{1g}	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$													
E_{2g}	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$												$(x^2-y^2, 2xy)$	
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$												(x, y)	
E_{2u}	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$													

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h} ($\bar{6}$) $m2$	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$			
A'_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z		
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$	
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1			
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z		
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)	

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

D_{3h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E'_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)
E'_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A''_1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E''_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)
E''_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	(xy, yz)

D_{6h} ($6/mmm$)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x - R_y)$
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

$D_{2d} = V_d$ $(42)_m$	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d} $(\bar{3})_m$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$ (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C'_2$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0	
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0	
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)
										(xy, yz)

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

S_4 ($\bar{4}$)	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z	$(x^2 - y^2, 2xy)$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$		$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6 ($\bar{3}$)	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A _g	1	1	1	1	1	1	R_z $x^2 + y^2, z^2$
E _g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & 1 \\ \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, 2xy) (xy, yz)$
A _u	1	1	1	-1	-1	-1	z
E _u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & 1 \\ \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	(x, y)	

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7	$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z $x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & i \\ \varepsilon^* & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -\varepsilon^* \\ -i & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -1 \\ -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\varepsilon \\ -1 & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -i \\ -\varepsilon^* & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & \varepsilon^* \\ i & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$(x^2 - y^2, 2xy)$
E ₃	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* \\ 1 & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -i \\ -\varepsilon & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & \varepsilon \\ i & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & -1 \\ \varepsilon^* & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & \varepsilon^* \\ -1 & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & i \\ \varepsilon & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -\varepsilon \\ -i & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	(xy, yz)

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

T (23)	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$				$(\sqrt{3} (x^2 - y^2)2z^2 - x^2 - y^2)$	
T	3	0	0	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A ₁	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3} (x^2 - y^2))$
T ₁	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T ₂	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

T_h ($m\bar{3}$)	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^2$	$3\sigma_d$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
E _g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$								$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3} (x^2 - y^2))$
T _g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z) (xy, yz, xz)
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
E _u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$								
T _u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x, y, z)

O (432)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	
A ₁	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3} (x^2 - y^2))$
T ₁	3	0	-1	1	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
T ₂	3	0	-1	-1	1	(xy, xz, yz)

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

O_h ($m\bar{3}m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($= C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

TABELAS DOS GRUPOS DE SIMETRIA PONTUAIS

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$\eta^+ = \frac{1}{2} \left(1 \pm 5^{\frac{1}{2}} \right)$
A	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
T ₁	3	η^+	η^-	0	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
T ₂	3	η^-	η^+	0	-1	
G	4	-1	-1	1	0	
H	5	0	0	-1	1	$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $\sqrt{3} (x^2 - y^2)$ $xy, yz, zx)$

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ	$\eta^+ = \frac{1}{2} \left(1 \pm 5^{\frac{1}{2}} \right)$
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
T _{1g}	3	η^+	η^-	0	-1	3	η^-	η^+	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T _{2g}	3	η^-	η^+	0	-1	3	η^+	η^-	0	-1	
G _g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	
H _g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $\sqrt{3} (x^2 - y^2))$ (xy, yz, zx)
A _u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
T _{1u}	3	η^+	η^-	0	-1	-3	η^-	η^+	0	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	η^-	η^+	0	-1	-3	η^+	η^-	0	1	
G _u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
H _u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

APÊNDICE A. TEORIA DOS GRUPOS DE SIMETRIA

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_{\infty}^{\phi}$	...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	1	...	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	-2	$2 \cos \phi$	...	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	2	$2 \cos 2\phi$	...	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	-2	$2 \cos 3\phi$	...	0		
...	...	...	...	...	...		
...	...	...	...	...	...		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	...	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z
Π_g	2	$2 \cos \phi$	...	0	2	$-2 \cos \phi$	...	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
Δ_g	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1	
Π_u	2	$2 \cos \phi$	...	0	-2	$2 \cos \phi$	...	0	(x, y)
Δ_u	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	...	0	
...	...	...	...	...	...	...	...	...	

B

APÊNDICE B

APÊNDICE B

B1 ALFABETO GREGO

A	α	alfa	N	ν	niu
B	β	beta	Ξ	ξ	csi
Γ	γ	gama	O	o	ómicron
Δ	δ	delta	Π	π	pi
E	ϵ	épsilon	P	ρ	ró
Z	ζ	zeta	Σ	σ	sigma
H	η	eta	T	τ	tau
Θ	θ	teta	Y	ϑ v	úpsilon
I	ι	iota	Φ	ϕ	fi
K	κ	kapa	X	χ	qui
Λ	λ	lambda	Ψ	ψ	psi
M	μ	miu	Ω	ω	ómega

CONSTANTES UNIVERSAIS MAIS COMUNS

B2 CONSTANTES UNIVERSAIS MAIS COMUNS

Grandeza	Símbolo	Valor	Unidades
Velocidade da luz no vácuo	c	299 792 458	m s^{-1}
Constante de Planck	h	$6,6260693(11) \times 10^{-34}$	J s
$\hbar = h/2\pi$	$\hbar$	$1,054 571 68(18) \times 10^{-34}$	J s
Carga elementar	e	$1,602 176 53(14) \times 10^{-19}$	C
Permitividade do vácuo	ε_0	$8,854 187 817 \dots \times 10^{-12}$	F m^{-1}
Massa do electrão	m_e	$9,109 3826(16) \times 10^{-31}$	kg
Massa do protão	m_p	$1,672 621 71(29) \times 10^{-27}$	kg
Constante de Boltzmann	k	$1,380 6505(24) \times 10^{-23}$	J K^{-1}
		$8,617 343 \times 10^{-5}$	eV K^{-1}
Número de Avogadro	N_A	$6,022 1415(10) \times 10^{23}$	mol^{-1}
Raio de Bohr, $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	a_0	$0,529 177 2108 \times 10^{-10}$	m
	1 eV	$1,602 176 53 \times 10^{-19}$	J

Notas: i) Os números entre parênteses correspondem à incerteza de um desvio padrão nos últimos algarismos. ii) Os valores aqui citados são os valores recomendados pela CODATA 2002 (CODATA É o acrónimo de "Committee on Data for Science and Technology"). Os resultados da CODATA 2002 foram disponibilizados em Dezembro de 2003 e representam os melhores valores adoptados internacionalmente, baseados em dados disponíveis até 31 de Dezembro de 2002, os quais podem ser consultados e actualizados no *website*: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

B3 SÉRIES DE FOURIER E TRANSFORMADAS DE FOURIER

Se $f(x)$ for uma função periódica, de período L , isto é, $f(x) = f(x + L)$ e se satisfizer as seguintes condições:

- Em qualquer período $f(x)$ é contínua, excepto eventualmente para um número finito de descontinuidades.
- Em qualquer período $f(x)$ tem um número finito de máximos e mínimos

Então $f(x)$ pode ser representada por uma série de Fourier:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{ik_n x} \quad \text{com} \quad k_n = \frac{2\pi n}{L} \quad \text{e} \quad n = \text{inteiro} \quad (\text{B3.0})$$

$$c_n = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} e^{-ik_n x} f(x) dx \quad (\text{B3.0})$$

Ao conjunto $\{c_n\}$ chama-se *espectro de Fourier*.

É fácil provar a expressão de c_n , multiplicando (B3) por $e^{-ik_p x}$ e integrando entre $-L/2$ e $+L/2$:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} e^{-ik_p x} f(x) dx = \int_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \int_{-L/2}^{+L/2} e^{i(k_n - k_p)x} f(x) dx = L c_p \delta_{np}$$

uma vez que o integral é igual a L , se $n = p$, e zero se $n \neq p$.

Transformadas de Fourier

Consideremos agora $f(x)$ não necessariamente periódica. Seja $f_L(x)$ uma função periódica de período L igual a $f(x)$ no intervalo $[-L/2, +L/2]$:

$$f(x) = \int_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{ik_n x}$$

$$c_n = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} e^{-ik_n x} f_L(x) dx \quad (\text{B3.-1})$$

Quando $L \rightarrow \infty$, $f_L(x) = f(x)$. Se atender a que $k_n = \frac{2\pi n}{L}$, posso fazer $k_{n+1} - k_n = \frac{2\pi}{L}$ e $\frac{1}{L} = \frac{k_{n+1} - k_n}{2\pi}$.

Substituindo em (B3):

$$f_L(x) = \int_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{k_{n+1} - k_n}{2\pi} \left[\int_{-L/2}^{+L/2} e^{-ik_n \xi} f(\xi) d\xi \right] e^{ik_n x} d\xi$$

Quando $L \rightarrow \infty$, $k_{n+1} - k_n \rightarrow 0$, o somatório transforma-se em integral, função de k , e $f_L(x) = f(x)$. Vem

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} g(k) dk \\ g(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} f(x) dx \end{aligned} \quad (\text{B3.-2})$$

$f(x)$ e $g(k)$ são transformadas de Fourier uma da outra.

Faz-se notar que k e x têm dimensões inversas, isto é, se x tem dimensões de espaço, k tem dimensões chamadas de *espaço recíproco*.

Igualmente se poderiam escrever as seguintes funções, substituindo x por t (tempo) e k por ω (frequência):

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} g(\omega) d\omega \\ g(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} f(t) dt \end{aligned} \quad (\text{B3.-3})$$

B4 MUDANÇA DE BASE E TRANSFORMAÇÕES DE SEMELHANÇA

Se $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ são as componentes de um vector numa base $\mathbf{u}$, de componentes $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n)$, então as componentes $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ do mesmo vector numa nova base $\mathbf{v}$, de componentes $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n)$ obtêm-se por

$$\mathbf{y} = S^{-1} \mathbf{x}$$

em que $S = [s_{ij}]$ é a matriz de mudança de base (matriz cujas colunas são as componentes dos vectores da nova base em relação à base original

$$\mathbf{v}_j = \sum_{i=1}^n s_{ij} \mathbf{u}_i \quad \text{ou} \quad \mathbf{v} = S \mathbf{u}$$

De facto, podemos escrever

$$\sum_{i=1}^n x_i \mathbf{u}_i = \sum_{j=1}^n y_j \mathbf{v}_j = \sum_{j=1}^n y_j \sum_{i=1}^n s_{ij} \mathbf{u}_i = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n s_{ij} y_j \right) \mathbf{u}_i$$

donde se conclui que

$$\mathbf{x} = S \mathbf{y} \quad \mathbf{y} = S^{-1} \mathbf{x} \quad (\text{B4.0})$$

Vejamos como se pode mudar a base da matriz de um dado operador T .

Sabemos que a aplicação do operador T a um dado vector $\mathbf{x}$ o transforma num outro vector $\mathbf{a}$, tal que

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= A \mathbf{x} \quad \text{numa base } \mathbf{u} \\ \mathbf{b} &= B \mathbf{y} \quad \text{numa base } \mathbf{v} \end{aligned} \quad (\text{B4.0})$$

em que A e B são as matrizes de T , respectivamente em cada uma das bases. Considerando as expressões (??) e (??), podemos escrever

$$\mathbf{b} = B \mathbf{y} = B S^{-1} \mathbf{x} = S^{-1} \mathbf{a} = S^{-1} A \mathbf{x}$$

donde se conclui que

$$B S^{-1} \mathbf{x} = S^{-1} A \mathbf{x}$$

ou

$$B S^{-1} = S^{-1} A$$

que multiplicando à direita por S dá

$$\boxed{B = S^{-1} A S} \quad (\text{B4.0})$$

Diz-se que as matrizes A e B são *semelhantes* e a transformação de A em B é uma *transformação de semelhança*, sendo esse termo usado para referir uma similaridade geométrica, ou uma matriz de transformação que representa uma similaridade..

B5 SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES SI

No sistema internacional de unidades (SI ou mks) são definidas 4 unidades fundamentais: o *metro*, o *quilograma massa*, o *segundo* e o *ampere*. Outras unidades básicas são o *kelvin*, o *mole* e a *candela* (para a intensidade luminosa). Todas as outras unidades são derivadas de acordo com a seguinte tabela:

Tabela B5.1: *Unidades do sistema SI.*

Grandeza	Nome ¹	Símbolo	Definição	Nas unidades fundamentais
Força	newton	N	—	kg m s ⁻²
Energia	joule	J	N m	kg m ² s ⁻²
Pressão	pascal	Pa	N m ⁻²	kg m ⁻¹ s ⁻²
Carga eléctrica	coulomb	C	J V ⁻¹	A s
Potência	watt	W	J s ⁻¹	kg m ² s ⁻³
Potencial eléctrico	volt	V	W A ⁻¹	kg m ² A ⁻¹ s ⁻³
Resistência eléctrica	ohm	Ω	V A ⁻¹	kg m ² A ⁻² s ⁻³
Fluxo magnético	weber	Wb	V s	kg m ² A ⁻¹ s ⁻²
Campo magnético, H	ampere por metro	A/m	A m ⁻¹	
Indução magnética, B	tesla	T	Wb m ⁻²	kg A ⁻¹ s ⁻²
Indutância	henry	H	Wb A ⁻¹	kg m ² A ⁻² s ⁻²
Capacitância	farad	F	C V ⁻¹	A ² s ⁴ kg ⁻¹ m ⁻²

Nota: Há dois formalismos: num deles define-se $\mathbf{B} = \mathbf{H} + \frac{\mathbf{M}}{\varepsilon_0 c^2}$. Neste formalismo **B** e **H** têm as mesmas unidades, tesla = Wb m⁻². No outro formalismo define-se $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, sendo $1/\mu_0 = \varepsilon_0 c^2$, e as unidades de **H** são A m⁻¹, como se indica na tabela. Comparando as duas definições vê-se que $1 \text{ T} = (1/\mu_0) \text{ A m}^{-1} = \varepsilon_0 c^2 \text{ A m}^{-1} = \frac{10^7}{4\pi} \text{ A m}^{-1}$.

¹Os nomes das unidades devem ser escritos em caracteres minúsculos, mesmo que as unidades sejam em maiúsculas.

B6 EQUAÇÕES DE MAXWELL

Equações de Maxwell no vácuo:

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1) $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \varepsilon_0$ | Lei de Gauss |
| 2) $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ | Lei da indução de Faraday |
| 3) $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ | Lei de Gauss para o magnetismo |
| 4) $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right)$ | Lei de Ampère |

Equações de Maxwell num meio material magnético e/ou polarizável:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1) $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$ | Lei de Gauss |
| 2) $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ | Lei da indução de Faraday |
| 3) $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ | Lei de Gauss para o magnetismo |
| 4) $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ | Lei de Ampère |

Outras relações fundamentais:

$$\boxed{\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}} \quad (\text{B4.1})$$

$$\boxed{\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})} \quad (\text{B4.2})$$

$\mathbf{E}$ = Campo eléctrico	Unidades: V m^{-1}
$\mathbf{D}$ = Deslocamento eléctrico	C m^{-2}
$\mathbf{B}$ = Indução magnética	T
$\mathbf{H}$ = Campo magnético	A m^{-1}
$\mathbf{P}$ = Polarização	
$\mathbf{M}$ = Magnetização	
ε_0 = Permitividade do vácuo	
μ_0 = Permeabilidade magnética do vácuo	
$1/\mu_0 = \varepsilon_0 c^2$	

EQUAÇÕES DE MAXWELL

Susceptibilidade Magnética:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (\text{B4.3})$$

Das equações (B3.2) e (B3.3) pode deduzir-se

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H}$$

Onde se pode fazer $\mu_r = 1 + \chi$ e

$$\boxed{\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}} \quad \text{com} \quad \mu = \mu_0\mu_r$$

Conversão de Equações entre o Sistema cgs (Gauss) e o Sistema mks (SI):

As equações podem ser convertidas do sistema cgs (Gauss) para o sistema mks (SI) ou vice-versa, de acordo com a correspondência dada na Tabela seguinte:

Tabela B6.1: *Correspondência entre os sistemas de unidades SI e MKS.*

Grandeza	mks (SI)	cgs (Gauss)
Indução magnética	$\mathbf{B}$	$\mathbf{B}/c$
Campo magnético	$\mathbf{H}$	$\frac{c}{4\pi}\mathbf{H}$
Fluxo magnético	Φ_B	Φ_B/c
Magnetização	$\mathbf{M}$	$c\mathbf{M}$
Dipolo magnético	μ_m	$c\mu_m$
Permitividade do vácuo	ε_0	$1/4\pi$
Permeabilidade magnética do vácuo	μ_0	$4\pi/c^2$
Deslocamento eléctrico	$\mathbf{D}$	$\mathbf{D}/4\pi$

B7 REVIÃO DE ELECTROSTÁTICA

A força electrostática entre duas cargas q_1 e q_2 à distância $\mathbf{r}$ uma da outra, no vácuo, é dada pela lei de Coulomb:

$$\mathbf{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{B7.0})$$

sendo ϵ_0 a *permutividade do vácuo* ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1}$). O campo eléctrico $\mathbf{E}$, num dado ponto, é a força ($\mathbf{F} = q \mathbf{E}$) exercida numa carga unitária ($q = 1\text{C}$) colocada nesse ponto. O campo num ponto à distância $\mathbf{r}$ de uma carga q na origem das coordenadas é

$$\mathbf{E} = \frac{q \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (\text{B7.0})$$

Esta equação indica que o vector campo eléctrico devido a uma carga positiva tem a direcção e sentido do vector que une a carga com o ponto. O campo eléctrico é um vector que se afasta da carga, (e cuja intensidade diminui à medida que se afasta da carga).

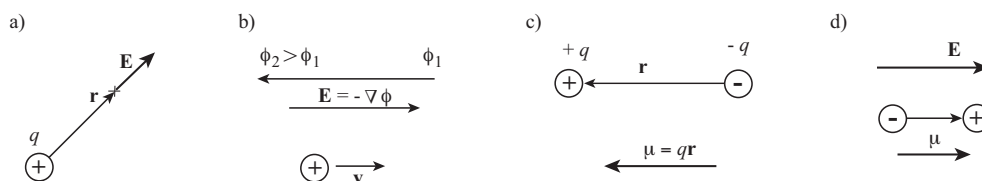


Figura B7.1: a) Campo eléctrico devido a uma carga positiva. b) O campo eléctrico é o simétrico do gradiente de potencial; uma carga positiva desloca-se na direcção do campo eléctrico. c) O momento dipolar devido a duas cargas de módulo q de sinais opostos, é o vector produto da carga pelo vector distância entre cargas. Note-se que os químicos usam uma notação em sentido oposto, colocando um sinal $+$ na origem do vector. d) O momento dipolar num campo eléctrico orienta-se na sua direcção.

O campo eléctrico é o simétrico do gradiente do potencial eléctrico, ϕ :

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \quad (\text{B7.0})$$

sendo as unidades: $[\mathbf{E}] = \text{V m}^{-1}$ e $[\phi] = \text{V}$ e em que $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ é o operador *gradiente*. O sinal menos significa que uma carga positiva colocada no campo eléctrico irá mover-se de um potencial mais alto para um potencial mais baixo. A energia de uma carga q num potencial eléctrico ϕ é dada por

$$W = q \phi \quad (\text{B7.0})$$

sendo as unidades $\text{J}=\text{CV}$ (joule = coulomb volt) Quando duas cargas da mesma magnitude mas de sinais opostos estão à distância $\mathbf{r}$ uma da outra gera-se um momento

dipolar $\boldsymbol{\mu}$, que é o vector produto da carga q pelo vector distância entre cargas, $\mathbf{r}$. No sistema SI, o momento dipolar tem unidades $[\boldsymbol{\mu}] = \text{C m}$. No entanto, os químicos usam frequentemente o debye, D, tal que $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$ (coulomb metro).

Na presença de um campo eléctrico, $\mathbf{E}$, o momento dipolar alinha-se na direcção do campo (ver figura).

B8 UNIDADES ATÔMICAS

A IUPAC recomenda a apresentação de resultados em termos das *unidades atômicas* como se exemplifica a seguir:

Grandeza física		Unidade atômica, X	Valor de X
Comprimento	a_0	Raio de Bohr (bohr)	$5,2918 \times 10^{-11}$ m
Massa	m_e	Massa do electrão	$9,1095 \times 10^{-31}$ kg
Energia	E_h	Energia de Hartree (hartree)	$4,3598 \times 10^{-18}$ J = 27,211504 eV
Momento angular	$\hbar$	$\hbar/2\pi$	$1,0546 \times 10^{-34}$ J s
Carga eléctrica	e	Módulo da carga do electrão	$1,6022 \times 10^{-19}$ C
Tempo	$\hbar/E_h$		$2,4189 \times 10^{-17}$ s
	k_0	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	

Estas unidades resultam das seguintes definições:

$$m_e = 1$$

$$e = 1$$

$$\hbar = 1$$

$$k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (\epsilon_0 = \text{permitividade do vácuo})$$

e são de particular vantagem nos cálculos computacionais, pois evitam lidar com números muito pequenos ou muito grandes (em termos de potências de 10)

Exemplo: equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio:

$$\text{Em unidades SI: } \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

$$\text{Em unidades atômicas } \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

