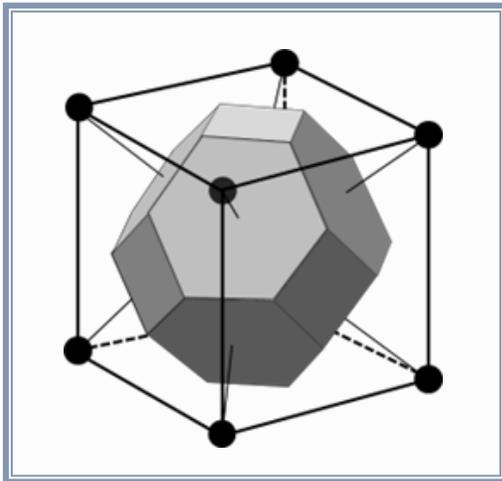




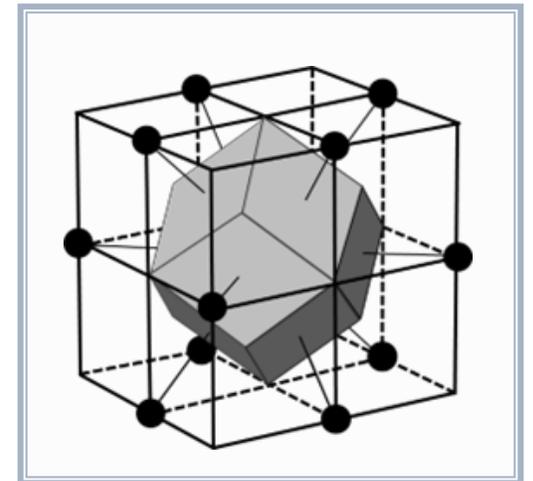
Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



*Lucy V. C. Assafí*

Instituto de Física  
Universidade de São Paulo





# Difração de Raios-X e Rede Recíproca



As informações a respeito da estrutura cristalina e da distribuição eletrônica nos sólidos são obtidas através da difração de partículas (ondas de DeBroglie) e de ondas eletromagnéticas (fótons). A difração de ondas por um arranjo periódico de átomos (sólido), para determinação da estrutura cristalina, foi primeiramente sugerida por von Laue, em 1912.

Como em um sólido as distâncias entre átomos são  $\approx 1 \text{ \AA}$ , ondas que tenham aproximadamente esse valor de comprimento de onda são necessárias para explorar sua estrutura (o cristal atua como uma rede de difração). Ondas com comprimentos de onda muito maiores levariam a uma perda de detalhes e muito menores dificultariam a detecção, pois necessitam de ângulos muito pequenos.

Existem três tipos de ondas que podem ser utilizadas com o objetivo de estudar a estrutura cristalina de um sólido: nêutrons, elétrons e raios-X.



## 1. Difração de nêutrons

A energia de um nêutron está relacionada com seu comprimento de onda de DeBroglie:

$$E = \frac{p^2}{2 M_n} \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 E M_n}}}$$

$$M_n = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda(\text{\AA}) \cong \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}} \quad \text{Para } \lambda \sim 1 \text{ \AA} \Longrightarrow \boxed{E \approx 0,08 \text{ eV}}$$

Nêutrons com essa energia são obtidos em reatores. Como eles são partículas neutras, sua principal interação é com os núcleos dos átomos do cristal. Eles são usados para obter informações quando o sólido é formado por átomos leves (H ao N), sendo importantes nos estudos de sólidos orgânicos. Além disso, como eles têm momento magnético  $\neq 0$ , eles também são utilizados no estudo de cristais magnéticos.



## 2. Difração de elétrons

A energia de um elétron também está relacionada com seu comprimento de onda de DeBroglie e como a massa do elétron é  $m_e = 0,911 \times 10^{-31}$  kg, então

$$\lambda(\text{\AA}) \cong \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

Para  $\lambda \sim 1 \text{\AA} \implies E \approx 140 \text{ eV}$

Um feixe de elétrons com essa energia interage fortemente com os elétrons do sólido, penetrando muito pouco neles. Assim, a difração de elétrons é muito boa e utilizada para caracterização de superfícies. Para que um feixe de elétrons penetre no cristal ( $\geq 100$  distâncias atômicas) é necessário que sua energia seja da ordem de  $50 \times 10^3$  eV. O comprimento de onda desses elétrons altamente energéticos é tão pequeno que só para ângulos muito pequenos se obtém o padrão de difração (dificuldades experimentais muito grandes). Para o estudo de superfícies usa-se difração de elétrons de baixa energia (LEED = *low energy electron diffraction*).



## 3. Difração de raios-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas (fótons) de alta frequência e

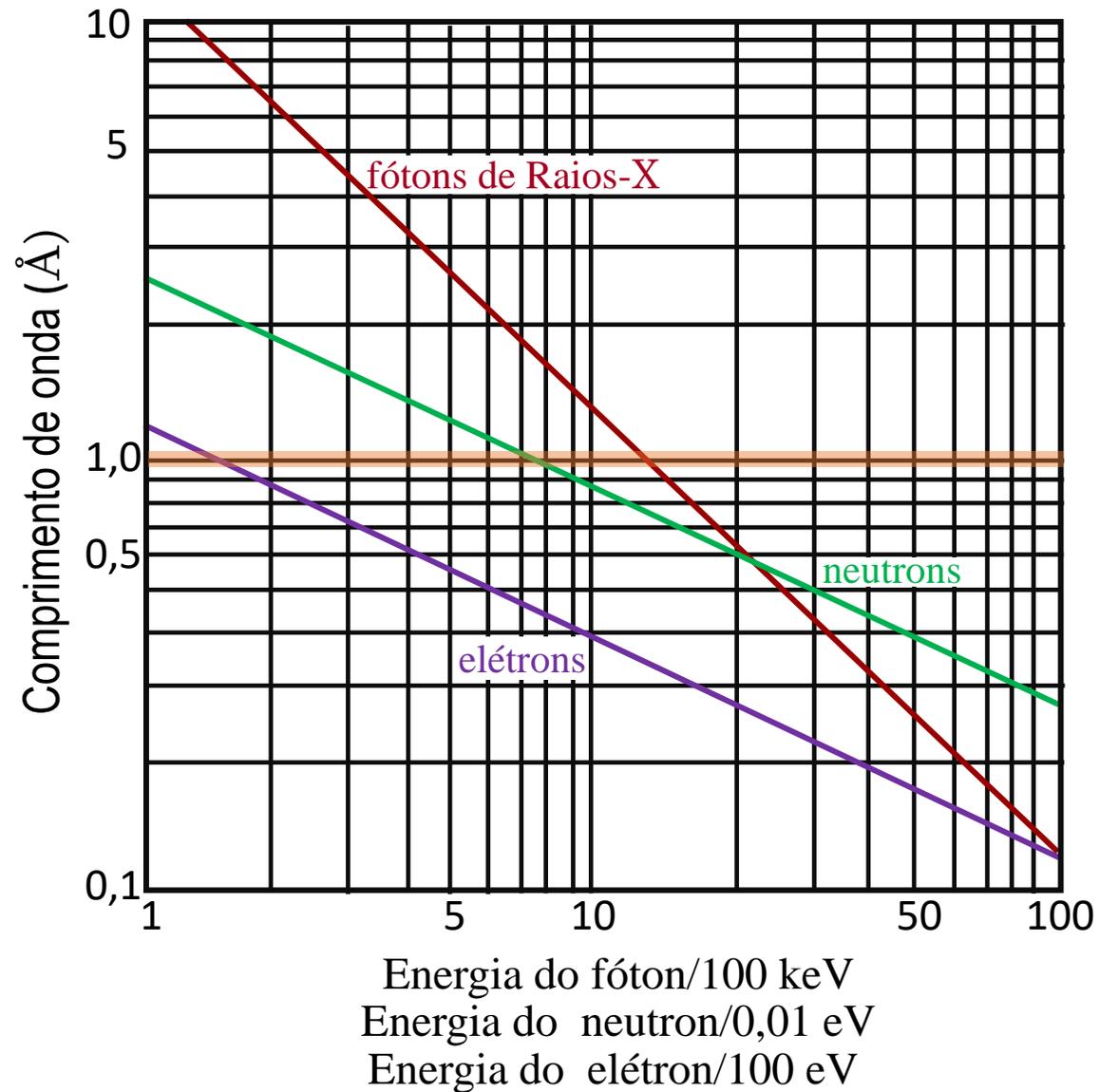
$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s} \implies \lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{E(\text{keV})}$$

$$\text{Para } \lambda \sim 1 \text{ \AA} \implies E \approx 10 - 50 \text{ keV}$$

Radiação com essa energia tem um poder de penetração grande, tornando-a muito utilizada no estudo de estruturas tridimensionais. A interação entre os raios-X e o cristal se dá através da interação da onda eletromagnética e os elétrons dos átomos que compõem a estrutura cristalina.



# Comprimento de onda em função da energia das partículas incidentes: fótons, nêutrons e elétrons





## Difração de Raios-X e Rede Recíproca



Os raios-X podem ser produzidos em equipamentos de laboratório, tanto pela desaceleração dos elétrons de um alvo metálico quanto pela excitação dos elétrons dos átomos dos alvos, através da incidência de um feixe de elétrons altamente energético em um metal, que é o ânodo do equipamento. O primeiro processo fornece como espectro uma banda larga e contínua e o segundo uma série de linhas estreitas. Por exemplo, se o alvo é de Cu, ele apresenta um duplete bastante estreito ( $K_{\alpha}$ ) com valores de  $\lambda$  de 1,54056 Å e 1,54439 Å e outra linha estreita ( $K_{\beta}$ ) em 1,39222 Å. Os valores de  $\lambda$  dependem do metal alvo, sendo, portanto, adequados para serem utilizados na caracterização das estruturas dos cristais.

Quase todos os cristais que apresentam estruturas cristalinas simples já foram analisados pela técnica de raios-X, desde o início da invenção do método. Hoje em dia ela é muito utilizada para analisar a estrutura e a configuração de cristais orgânicos e novos materiais produzidos em laboratório. A determinação das estruturas passaram a ser grandemente simplificadas pela utilização de programas de computador.

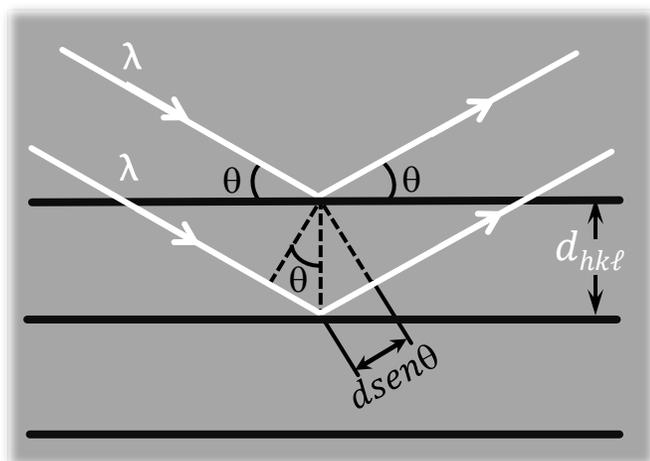


## Lei de Bragg

# Difração de Raios-X e Rede Recíproca

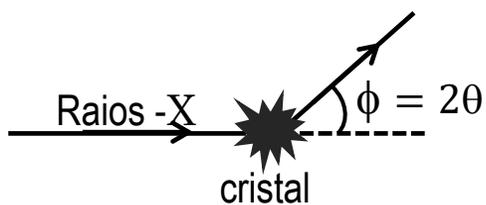
Em 1913, Bragg notou que ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, picos intensos de radiação eram observados para direções e comprimentos de onda bem definidos. Ele, então, apresentou uma explicação bastante simples para o padrão de difração de raios-X por um cristal. Para isso considerou as condições que devem ser satisfeitas para que um máximo de difração, proveniente do espalhamento coerente de um feixe de radiação, por um cristal, possa ser observado. Para ele, a interação entre o feixe incidente e o cristal poderia ser vista como uma “reflexão especular” da onda incidente, pelo conjunto de planos paralelos de átomos que compõe o cristal. Assim, a condição de interferência construtiva é obtida im-

pondo-se que a diferença de caminho percorrido pelas ondas “refletidas”, pelos planos sucessivos, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, a condição de Bragg se escreve:



$$2 d_{hkl} \text{sen} \theta = m \lambda \quad \text{com } m = \text{inteiro}$$

*Lei de Bragg*



Note que a grandeza observável é o ângulo de difração  $\phi$

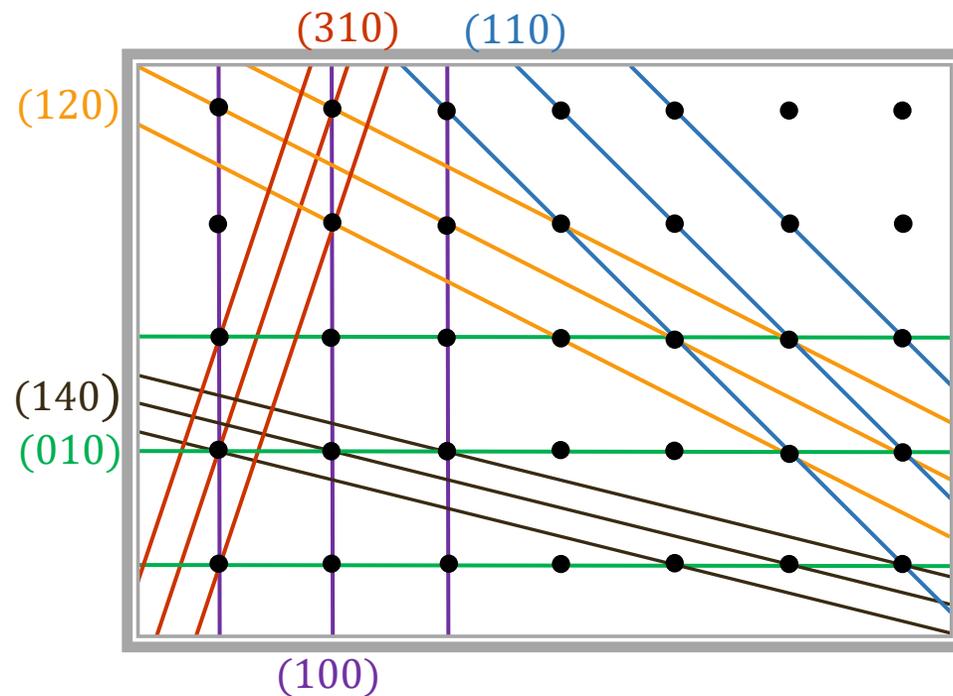
# Difração de Raios-X e Rede Recíproca



## Lei de Bragg

Para um dado  $\lambda$  incidente, somente certos valores de  $\theta$  é que serão refletidos, por todos os planos  $(hkl)$ , fornecendo um feixe refletido de alta intensidade. Se os planos fossem refletores perfeitos, só o primeiro plano do conjunto seria responsável pela reflexão, podendo acontecer para quaisquer  $\lambda$  e  $\theta$ . Entretanto, cada plano reflete de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  da radiação incidente, tal que  $10^3$  a  $10^5$  planos podem contribuir para a formação do feixe de Bragg refletido. Como vimos, cada família de planos  $\{hkl\}$  tem uma separação  $d_{hkl}$ . A distância  $d$  entre dois planos paralelos consecutivos tende a diminuir à medida

que os índices aumentam. Portanto, índices de reflexão elevados necessitam de comprimentos de onda mais curtos.



$$d_{100} = a$$

$$d_{120} = 0,45a$$

$$d_{010} = a$$

$$d_{310} = 0,32a$$

$$d_{110} = 0,71a$$

$$d_{140} = 0,26a$$

# Difração de Raios-X e Rede Recíproca



## Lei de Bragg

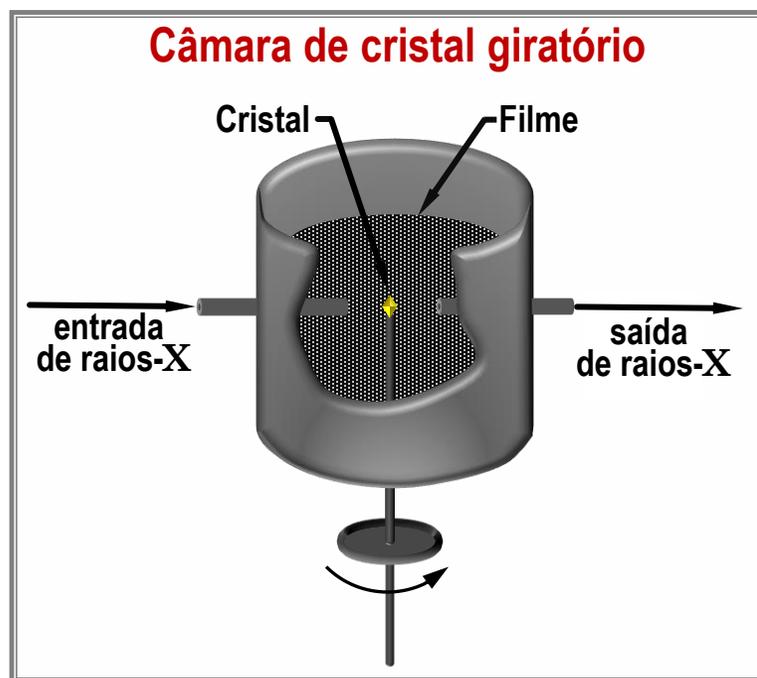
A Lei de Bragg, apesar da simplicidade e das hipóteses de conteúdo físico pouco transparentes no contexto cristalino, tem a virtude de explicar bastante bem os dados experimentais. Ela é uma consequência da periodicidade da rede e não se refere à composição da base de átomos associada com cada ponto. Veremos que a base determina a intensidade relativa das várias ordens de difração (determinada pelo valor de  $m$ ), para um dado conjunto de planos. Como na relação de Bragg temos uma dependência entre  $\lambda$  e  $\theta$ , então somente para certos conjuntos de valores de  $\lambda$  e  $\theta$  o fenômeno de interferência construtiva deve ocorrer. Assim, todos os métodos experimentais de difração por cristais devem ser elaborados de tal forma que seja possível se obter os padrões de difração. As diferentes maneiras de se variar estes parâmetros determinam e distinguem os três métodos de difração:

<u>Método</u>	$\lambda$	$\theta$
Cristal giratório	fixo	variável
Pó	fixo	variável
von Laue	variável	fixo



## 1. Método do cristal giratório:

O feixe de raios-X é monocromático (um único  $\lambda$ ) e o cristal gira em torno de um de seus eixos. A variação do ângulo  $\theta$  permite a escolha de diferentes planos atômicos apropriados para a reflexão. Um filme é montado num suporte cilíndrico concêntrico com a haste que gira, na extremidade da qual o filme está montado, para receber os feixes refletidos. O feixe é difratado num dado plano cristalino



quando, durante a rotação, o valor de  $\theta$  satisfaz a equação de Bragg. Os feixes provenientes de todos os os planos paralelos ao eixo vertical de rotação permanecerão no plano horizontal. Este método é muito útil para se determinar estruturas desconhecidas de cristais. Os difratômetros modernos usam contadores de cintilação ou tubos contadores proporcionais para detectar a radiação difratada. Tais métodos permitem obter uma coleção automática de dados que são analisados pela utilização de programas de computador.

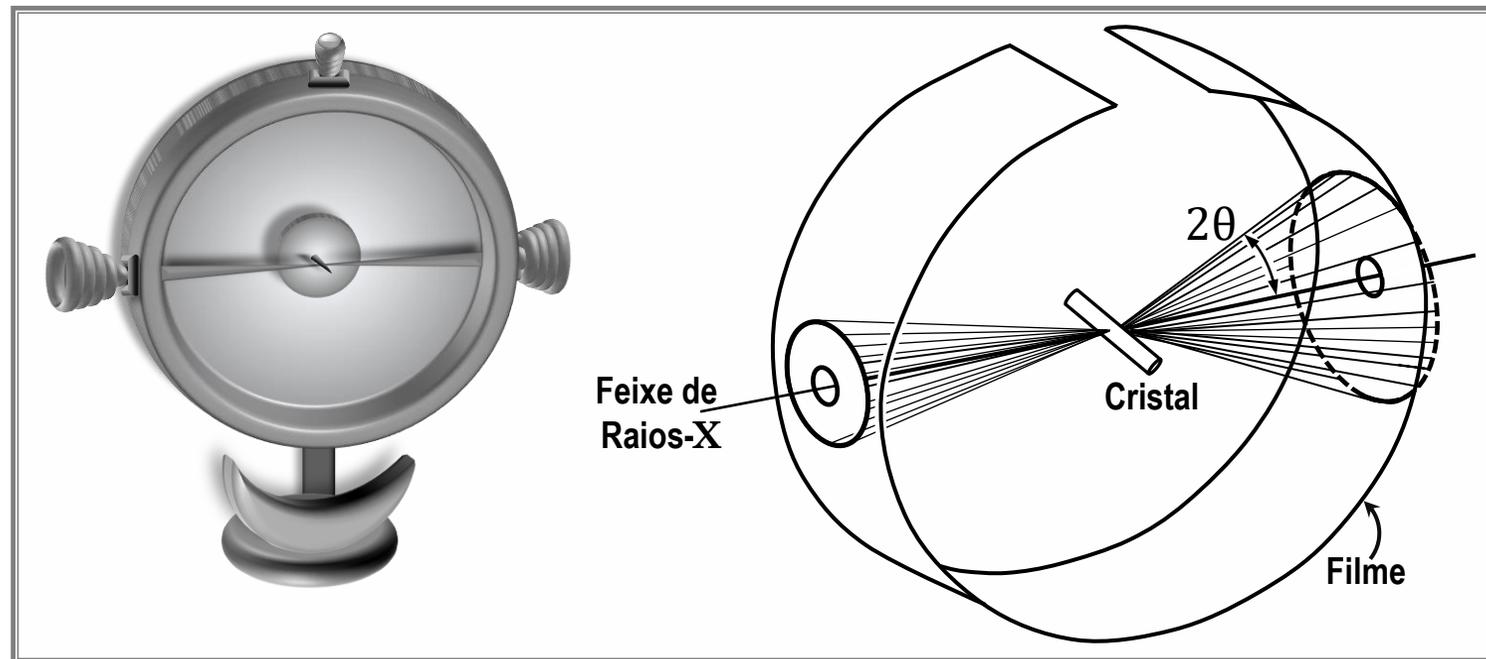


# Difração de Raios-X e Rede Recíproca



## 2. Método do pó:

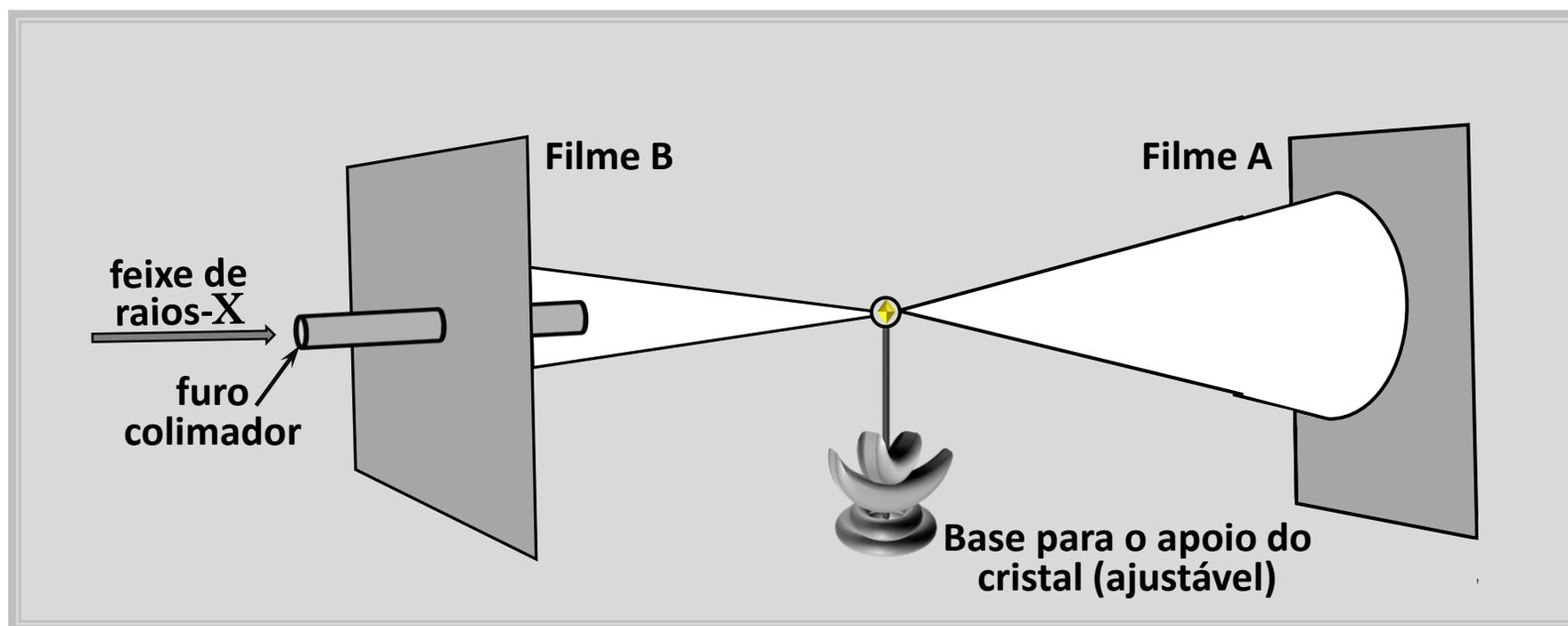
O feixe de raios-X é monocromático (um único  $\lambda$ ) e o cristal é moído de forma que se transforma em um pó fino, o qual está contido em um tubo capilar com paredes finas. Cada partícula desse pó é composta por pequenos cristais orientados aleatoriamente com respeito à direção do feixe incidente e, alguns deles estarão em posições cujos ângulos  $\theta$  satisfarão a lei de Bragg. Todas as reflexões ficarão registradas em um filme que circula a câmara de difração. Os raios difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de cones concêntricos que interceptam o filme em uma série de anéis concêntricos. As geratrizes fazem um ângulo  $2\theta$  com a direção do feixe original.





## 3. Método de von Laue:

Uma amostra do cristal (dimensões lineares  $\sim 1$  mm) permanece estacionária em um feixe de raios-X com espectro contínuo de comprimentos de onda. O cristal seleciona e difrata os valores discretos de  $\lambda$  para os quais o ângulo  $\theta$  e o espaçamento  $d$  satisfaçam a lei de Bragg. Filmes recebem os feixes difratados e a figura de difração consiste de uma série de pontos luminosos e a disposição dos pontos indicará o tipo de simetria que o cristal apresenta.





## 3. Método de von Laue:

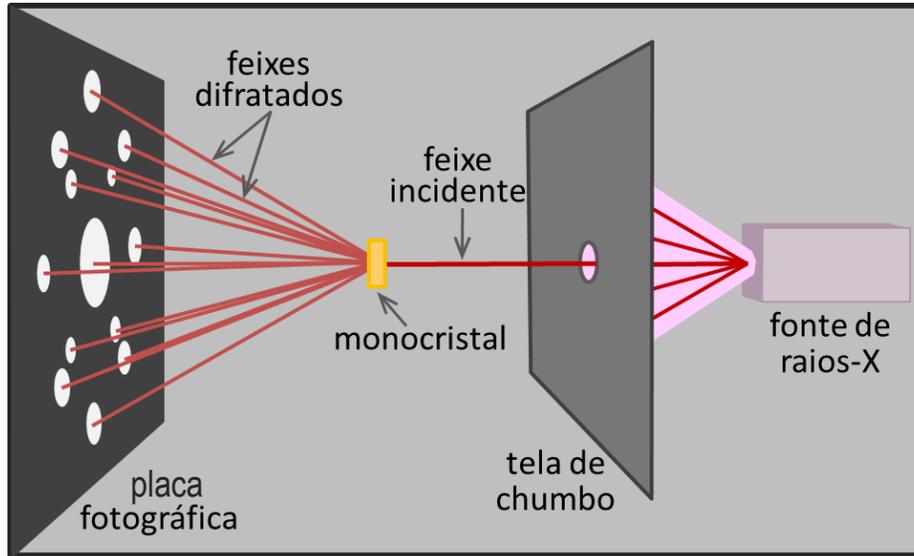
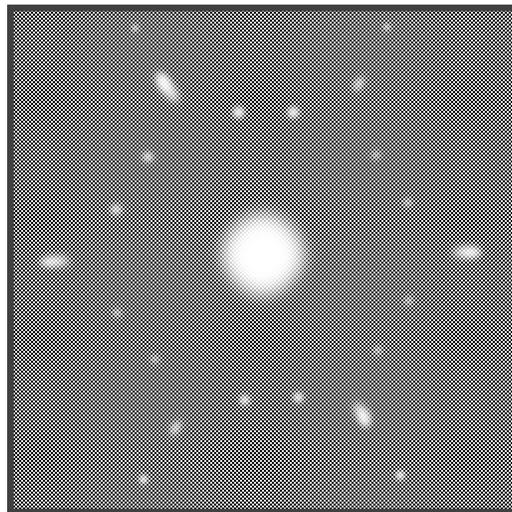
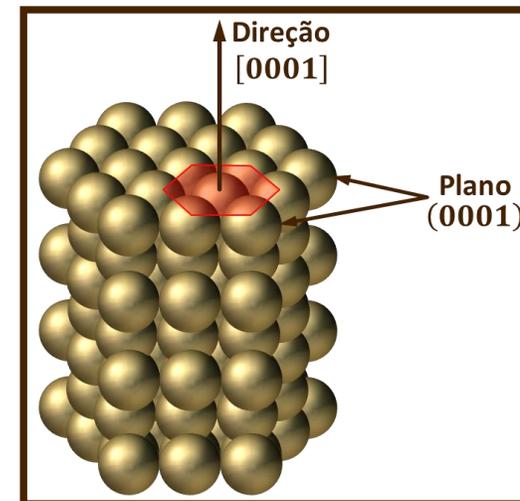


Diagrama esquemático ilustrando como as manchas são produzidas, isto é, o padrão de difração. A tela de chumbo bloqueia todos os feixes gerados a partir da fonte de raios-X, com exceção de um feixe estreito que viaja em uma única direção. Este feixe incidente é difratado por planos cristalográficos nos monocristais (com diferentes orientações), o que dá origem aos vários feixes difratados que incidem sobre a placa fotográfica.



Fotografia de difração de raios-X, ou fotografia de Laue, para um monocristal de magnésio. A simetria hexagonal da estrutura hcp do magnésio é indicada pelo padrão de pontos de difração que foi gerado.





# Difração de Raios-X e Rede Recíproca

## Amplitude da onda refratada (espalhada)

Para obtermos a amplitude ou a intensidade das ondas difratadas devemos levar em consideração a composição da base de átomos, ou seja, a intensidade devido a uma certa distribuição de carga dentro da célula, ou melhor, pela distribuição eletrônica dos planos paralelos. No desenvolvimento em série de Fourier da densidade eletrônica do cristal, que deve obedecer  $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$ , temos que

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \text{ onde } n_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV$$

volume da célula primitiva

Coeficientes de Fourier da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$

Determinam as amplitudes das ondas de raios-X refratadas pelo cristal

Os vetores  $\vec{G}$  determinam as possíveis reflexões das ondas incidentes no cristal

A figura de difração de um cristal pode ser analisada como uma representação da rede recíproca, que além de desempenhar um papel muito importante no campo da cristalografia, é um conceito utilizado na estrutura eletrônica de bandas, espectro vibracional da rede cristalina e, de fato, em toda física de estado sólido.

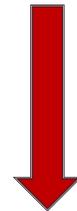


# Difração de Raios-X e Rede Recíproca



## *Formulação de von Laue*

A formulação de von Laue, equivalente à de Bragg, apresenta um conteúdo físico mais transparente. Nesta formulação o cristal é considerado como um conjunto de átomos distribuído em uma rede de Bravais, onde a interação da radiação incidente com os elétrons dos átomos faz com que eles emitam, em todas as direções, radiação de mesmo comprimento de onda que o do feixe incidente (como elétrons livres). Um pico de difração é observado quando, para uma dada direção, as ondas irradiadas pelos elétrons sofrem interferência construtiva.





# Difração de Raios-X e Rede Recíproca

## Formulação de von Laue

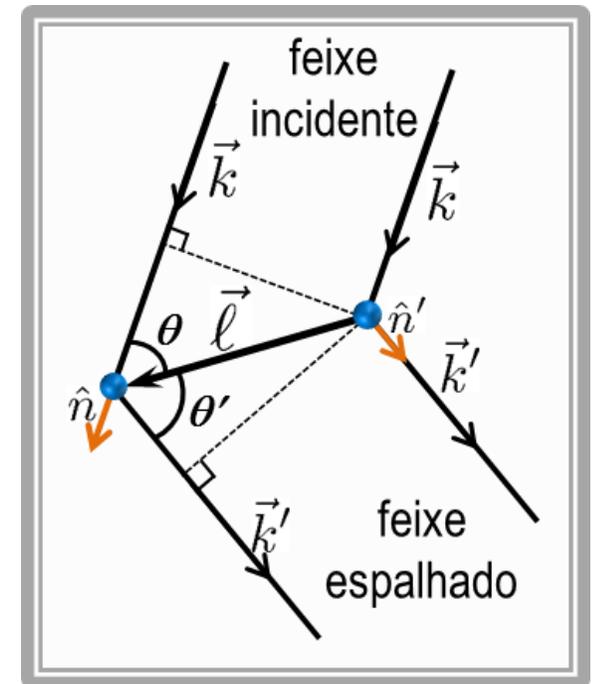
Sejam dois átomos da rede, separados por um vetor de translação da rede, como mostra a figura. O feixe da radiação incidente é caracterizado pelo seu vetor de onda  $\vec{k} = (2\pi/\lambda) \hat{n}$ . Como o comprimento de onda não se altera no espalhamento da radiação, então a radiação espalhada terá  $\vec{k}' = (2\pi/\lambda) \hat{n}'$ . Queremos saber para que direções  $\hat{n}'$  teremos interferência construtiva. Da geometria da figura podemos escrever:

$$\vec{l} \cdot \hat{n} = l \cos \theta$$

$$\vec{l} \cdot \hat{n}' = l \cos(\pi - \theta') = -l \cos \theta'$$

e a diferença de percurso entre os feixes incidente e espalhado pelos dois átomos é  $l \cos \theta + l \cos \theta'$ . Assim, para que a interferência seja construtiva devemos ter:

$$l \cos \theta + l \cos \theta' = \vec{l} \cdot \hat{n} - \vec{l} \cdot \hat{n}' = m\lambda \quad (m = \text{inteiro})$$



Obs.: No espalhamento elástico, a energia do fóton é conservada de modo que a frequência do feixe emergente é igual a do feixe incidente e  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$



## Formulação de von Laue

Multiplicando a equação, para interferência construtiva, por  $2\pi/\lambda$ , temos

$$\left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n} - \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}' \right\} \cdot \vec{\ell} = 2\pi m \quad \longrightarrow \quad (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\ell} = 2\pi m \quad \text{Condição de von Laue}$$

$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$  é chamado de vetor de espalhamento e é uma medida da variação do vetor de onda durante o espalhamento. A condição de interferência construtiva de von Laue é obedecida quando  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , ou seja, o vetor de espalhamento é igual à um vetor de translação da rede recíproca (por comparação com a expressão obtida ao desenvolvermos uma função periódica em série de Fourier:  $\vec{G} \cdot \vec{\ell} = 2\pi N$ ). Devido à periodicidade da rede, essa condição é satisfeita para o cristal.

**OBS.:** Devido à periodicidade da rede, a amplitude total da onda espalhada na direção  $\hat{n}'$ , em cada volume  $dV$  do cristal [proporcional à concentração eletrônica local  $n(\vec{r})$ ] é proporcional à integral, sobre todo o cristal, de  $n(\vec{r}) dV$ , multiplicado pelo fator de fase  $e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}$ . Isso significa, em outras palavras, que a amplitude do vetor campo elétrico ou campo magnético da onda espalhada é proporcional à integral que define a amplitude de espalhamento, dada por

$$\mathbb{A} = \int_{\text{Volume do cristal}} n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} dV$$

função periódica



# Difração de Raios-X e Rede Recíproca

## Formulação de von Laue

$$\text{Como } n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \implies \mathbb{A} = \sum_{\vec{G}} \int_{\text{Volume do cristal}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} dV = \sum_{\vec{G}} \int_{\text{Volume do cristal}} n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}} dV$$

- Se  $\Delta\vec{k} = \vec{G} \implies e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}} = 1 \implies \mathbb{A} = n_{\vec{G}}V$ 
  - coeficiente da expansão de Fourier para esse específico vetor de translação  $\vec{G}$  da rede recíproca
- Se  $\Delta\vec{k} \neq \vec{G} \implies \mathbb{A}$  é desprezível

Isso mostra, também, a condição de von Laue, ou seja, se  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$  a interferência é construtiva.

Utilizando esta informação podemos escrever:  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \implies \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$ .

Assim,  $|\vec{k}'| = |\vec{k} - \vec{G}|$  e como  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$ , então  $\implies k^2 = k^2 + G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} \implies$

$$G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0 \implies \text{Condição de difração}$$

Este é o principal resultado da teoria de espalhamento elástico de ondas em uma rede periódica



# Difração de Raios-X e Rede Recíproca

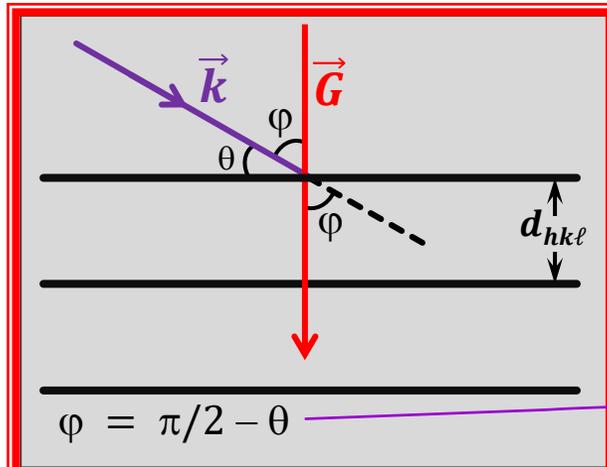
## Equivalência entre as formulações de von Laue e de Bragg

*Lei de Bragg*

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = m \lambda \quad \text{com } m = \text{inteiro}$$

*von Laue*

$$G^2 - 2 \vec{k} \cdot \vec{G} = 0$$



O vetor  $\vec{G}$  sempre pode ser escrito como  $m\vec{G}_0$ , onde  $\vec{G}_0 = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$  e  $m$  é um inteiro.

$$G^2 = 2 |\vec{k}| |\vec{G}| \cos \varphi \rightarrow G = 2 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \operatorname{sen} \theta = m \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = m \lambda \quad \text{com } m = \text{inteiro}$$

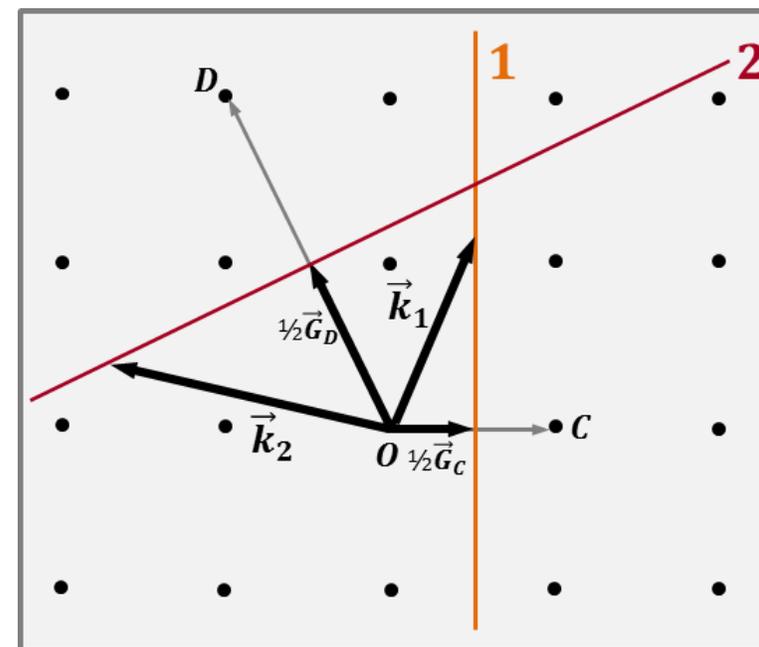


# Difração de Raios-X e Rede Recíproca

## Interpretação da equação de difração: Brillouin

Pontos da rede recíproca próximos do ponto  $O$  (origem). O vetor da rede recíproca  $\vec{G}_C$  liga os pontos  $OC$  e o vetor  $\vec{G}_D$  liga os pontos  $OD$ . Os planos **1** e **2** são bissetores ortogonais aos segmentos dados pelos vetores  $\vec{G}_C$  e  $\vec{G}_D$ , respectivamente.

Qualquer vetor que vai da origem até o plano **1**, tal como  $\vec{k}_1$ , poderá satisfazer a condição de difração  $\vec{k}_1 \cdot (1/2)\vec{G}_C = [(1/2)G_C]^2$ . Qualquer vetor que vai da origem até o plano **2**, tal como  $\vec{k}_2$ , poderá satisfazer a condição de difração  $\vec{k}_2 \cdot (1/2)\vec{G}_D = [(1/2)G_D]^2$



*Primeira zona de Brillouin  $\Rightarrow$  célula de Wigner-Seitz na rede recíproca*

*É o menor volume inteiramente contido no interior dos planos bissetores perpendiculares aos vetores da rede recíproca, desenhados a partir da origem.*

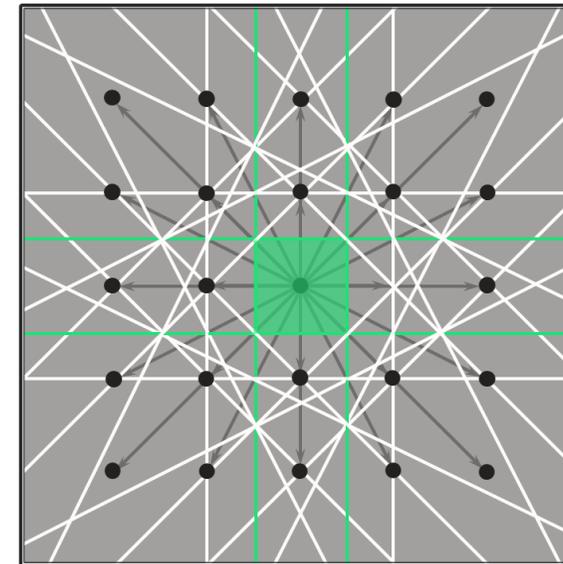


# Difração de Raios-X e Rede Recíproca



## Interpretação da equação de difração: Brillouin

O conjunto de planos perpendiculares bissetores aos vetores de translação da rede recíproca é muito importante na teoria de propagação de ondas em cristais. Foi Brillouin quem fez a formulação mais importante para a condição de difração, a qual é usada na teoria de bandas de energia eletrônicas e na expressão das excitações elementares dos cristais. A onda cujo vetor de onda começa na origem e termina em um dos planos bissetores satisfaz a condição de difração. Esses planos dividem o espaço de Fourier (recíproco), do cristal, em fragmentos. Para uma rede quadrada bidimensional, estes fragmentos estão mostrados na figura. O quadrado central é a célula primitiva da rede recíproca e é uma célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco. A célula central na rede recíproca é chamada de primeira zona de Brillouin (ZB) e é o menor volume (área) inteiramente contido no interior dos planos (segmentos de reta) bissetores perpendiculares aos menores vetores de translação da rede recíproca, desenhados a partir da origem.





## Vetores primitivos da rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

## Propriedades da rede recíproca

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$V_R = \frac{(2\pi)^3}{V_D}$$

A rede recíproca é uma rede de Bravais

A rede recíproca da rede recíproca é a rede direta

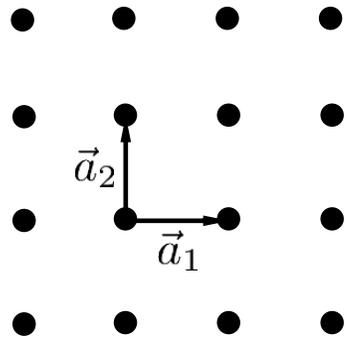


# Rede Recíproca: zonas de Brillouin

**Exemplo:** Vamos encontrar as zonas de Brillouin de uma rede de Bravais bidimensional quadrada de parâmetro de rede  $a$ :

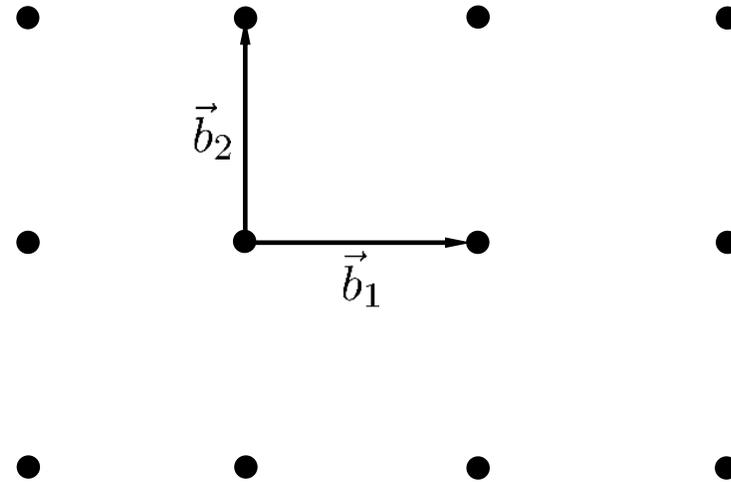
**Vetores primitivos (espaço direto)**

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a \hat{i} \\ \vec{a}_2 = a \hat{j} \end{cases}$$



**Vetores primitivos (espaço recíproco)**

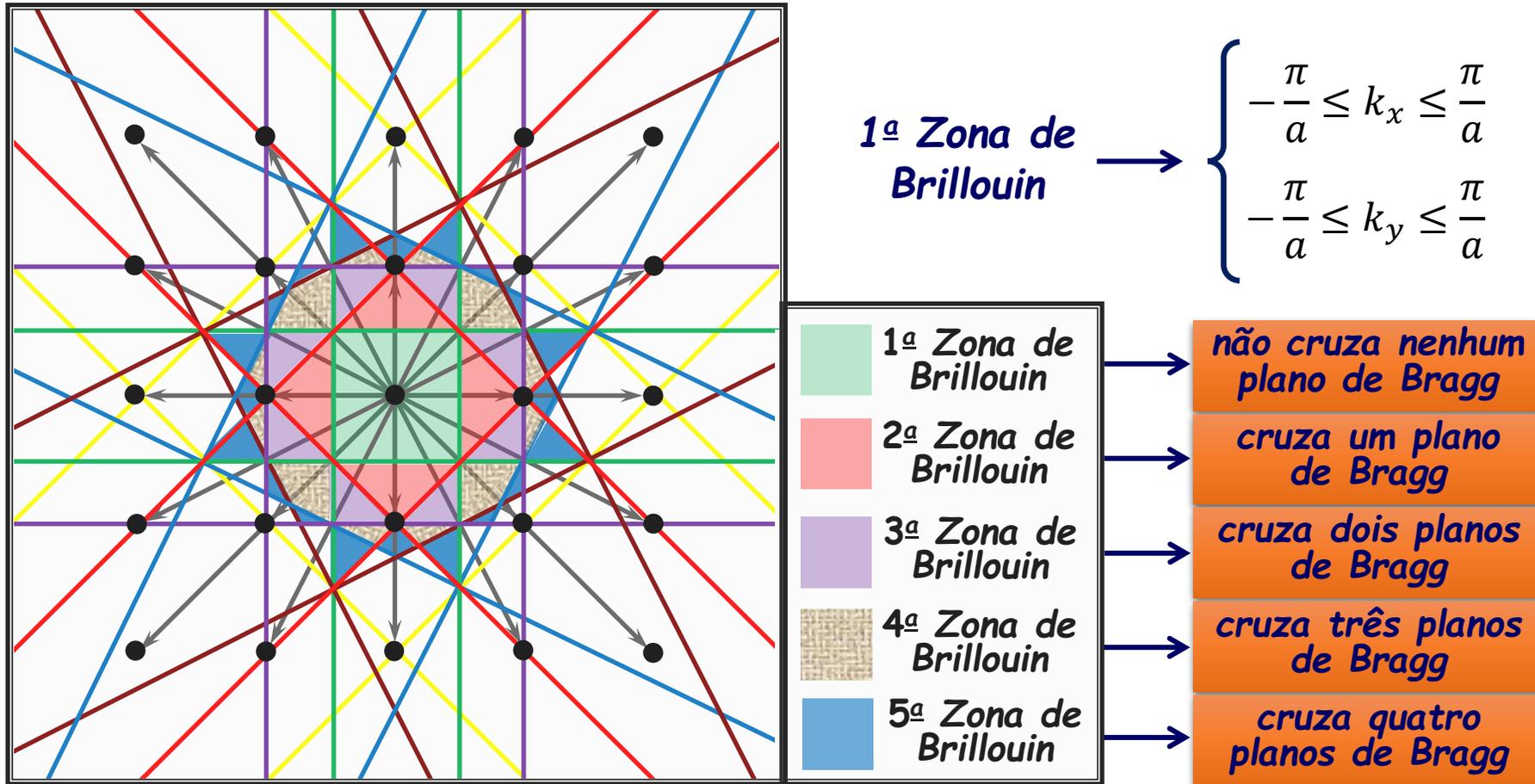
$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{i} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{j} \end{cases}$$



$$A_R = \frac{(2\pi)^2}{a^2}$$



# Rede Recíproca: zonas de Brillouin



Área de cada uma das zonas de Brillouin:  $A = \frac{(2\pi)^2}{a^2}$



## Construção da 1ª zona de Brillouin

A célula primitiva no espaço recíproco é obtida através da construção de Wigner-Seitz

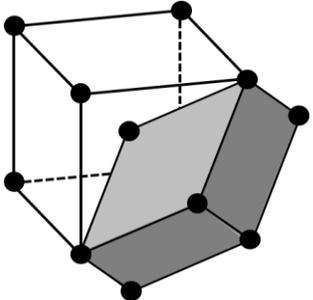
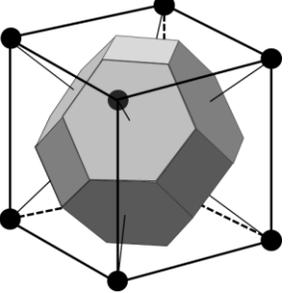
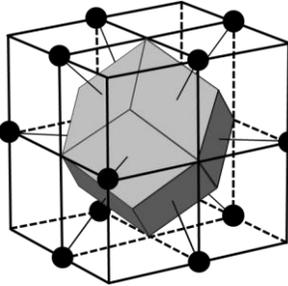
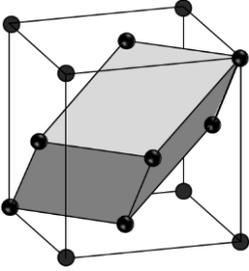
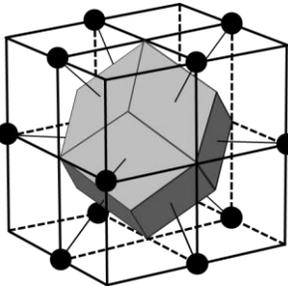
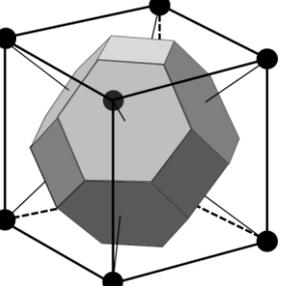


1ª Zona de Brillouin



Redes CCC e CFC



Rede no espaço real	Rede no espaço recíproco
 <p data-bbox="415 596 792 646">Célula P da CCC</p>	 <p data-bbox="912 565 1319 672">Célula de WS da CCC</p>  <p data-bbox="1505 554 2104 672">ZB da CCC (Célula CFC no espaço k)</p>
 <p data-bbox="415 1051 792 1100">Célula P da CFC</p>	 <p data-bbox="912 1029 1319 1136">Célula de WS da CFC</p>  <p data-bbox="1505 1029 2104 1148">ZB da CFC (Célula CCC no espaço k)</p>

P = Primitiva    WS = Wigner-Seitz    ZB = 1ª Zona de Brillouin



## Teorema de Bloch

As autofunções da eq. de Schrödinger para um potencial periódico

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{\ell})$$

com  $\vec{\ell}$  sendo um vetor de translação do cristal, é o produto de uma onda plana por uma função  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  que tem a periodicidade do potencial:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{Funções de Bloch})$$

Desse modo, a eq. de Schrödinger no espaço recíproco fica:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

onde  $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$  são os vetores de translação da rede no espaço recíproco e  $\vec{k}$  são vetores da rede recíproca contidos na 1ª ZB





# Teorema de Bloch

Esse conjunto de equações, para um valor fixo de  $\vec{k}$  na 1<sup>a</sup> ZB e para todos os vetores de translação  $\vec{G}$  do espaço recíproco, acopla somente os coeficiente  $C$  cujos vetores de onda diferem de  $\vec{k}$  por um vetor de translação da rede recíproca.

As soluções são superposições de ondas planas contendo o vetor  $\vec{k}$  e somente os vetores que diferem de  $\vec{k}$  por um vetor de translação do espaço recíproco:

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[ \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right]\end{aligned}$$

onde

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\ell}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$



# Teorema de Bloch

## *Aproximação de Rede Vazia (Gás de elétrons livres)*

Na aproximação de rede vazia tomamos  $U(\vec{r}) = 0$  e, portanto,  $U_{\vec{G}' - \vec{G}} = U_0$  é constante e podemos tomar  $U_0 = 0$ . A eq. de Schrödinger a ser resolvida é

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k} - \vec{G}} = 0$$

Para um dado  $\vec{G}$  tal que  $C_{\vec{k} - \vec{G}} \neq 0$ , essa eq. tem como solução não trivial

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



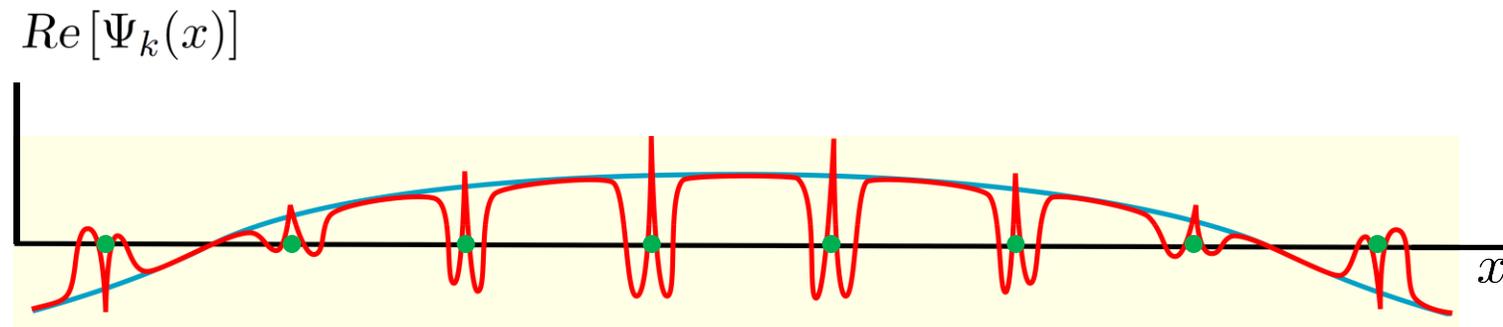
# Aplicação do teorema de Bloch

Rede unidimensional com parâmetro  $a$

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u(x) \quad \text{onde} \quad u(x) = u(x + a)$$

fator de fase

Função periódica da rede



Substituindo  $k$  por  $k + G$ , onde  $G$  são os vetores de translação da rede recíproca, a condição de Bloch fica satisfeita ( $e^{i\frac{2\pi}{a}G} = 1$ ) e  $k$  fica restrito à 1ª ZB ( $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ )



# Aplicação do teorema de Bloch



*Rede unidimensional com parâmetro a*

## Rede Direta

$$\vec{a} = a \hat{x} \qquad \vec{\ell} = m a \hat{x} \qquad (m = \text{n}^\circ \text{ inteiro})$$

## Rede Recíproca

$$\vec{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \qquad \vec{G} = n \frac{2\pi}{a} \hat{x} \qquad (n = \text{n}^\circ \text{ inteiro})$$

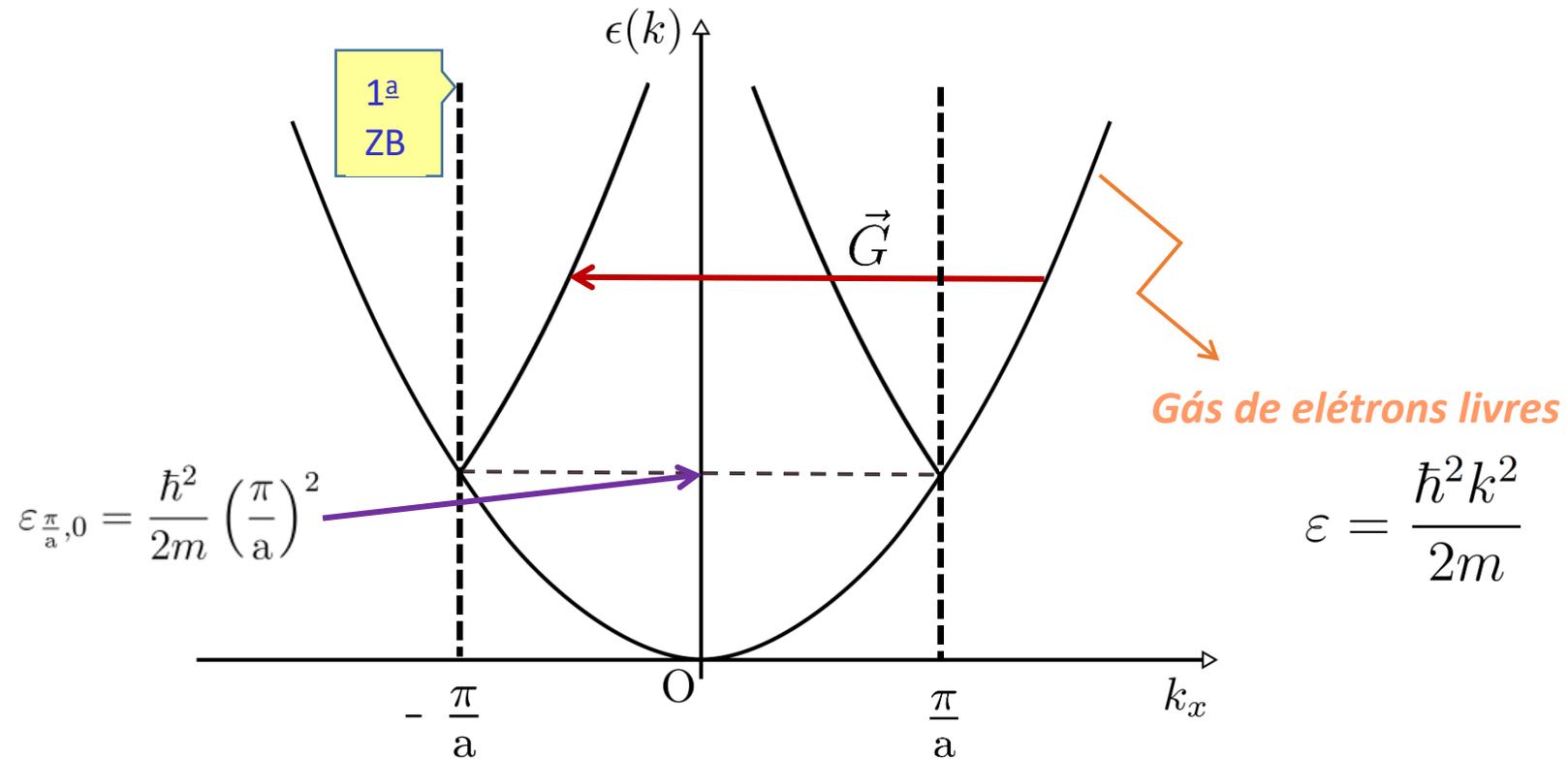
*Vetores da 1ª ZB:  $\vec{k} = k_x \hat{x}$  com  $-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}$*



# Aplicação do teorema de Bloch

Rede unidimensional com parâmetro  $a$

$$\epsilon_{k,n} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k - n \frac{2\pi}{a} \right)^2 \rightarrow \text{Relação de dispersão}$$





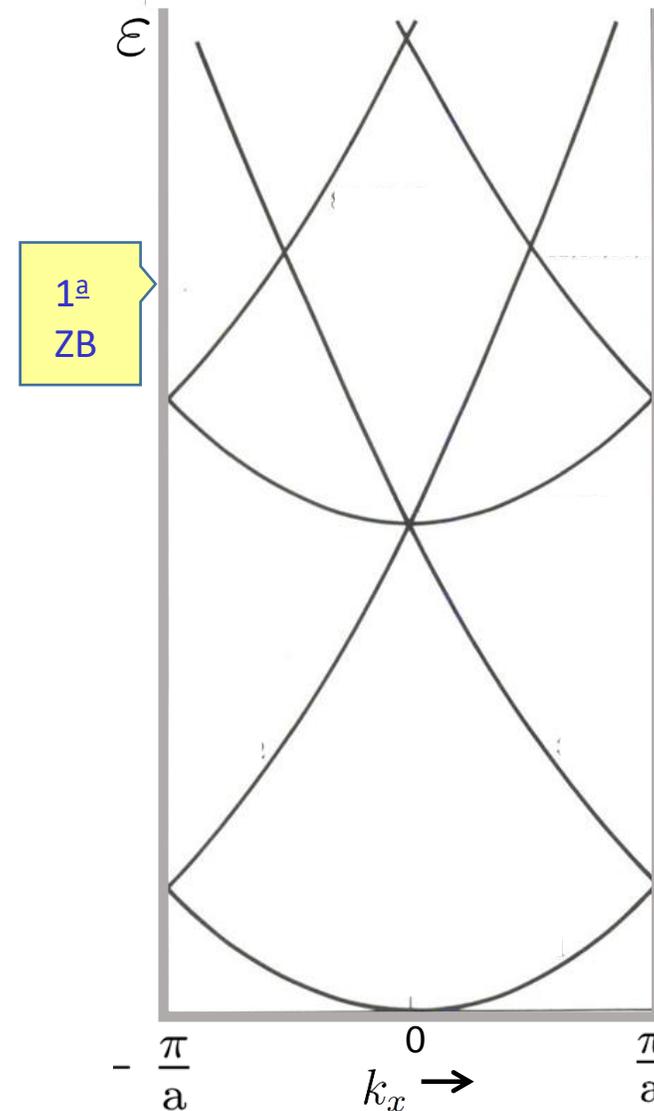
# Aplicação do teorema de Bloch

*Rede unidimensional com parâmetro  $a$*

$$\epsilon_{k,n} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k - n \frac{2\pi}{a} \right)^2$$



*Relação de dispersão*





# Teorema de Bloch

## Elétrons quase livres

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

→ Equação de Schroedinger no espaço recíproco:  
Funções de Bloch e potencial periódico

## Representação matricial

$$\begin{bmatrix} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - \varepsilon \right\} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} & \dots & U_{\vec{G}_n-\vec{G}_1} \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_2)^2 - \varepsilon \right\} & \dots & U_{\vec{G}_n-\vec{G}_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_n} & \vdots & \dots & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_n)^2 - \varepsilon \right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\vec{k}-\vec{G}_1} \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_n} \end{bmatrix} = 0$$



# Teorema de Bloch

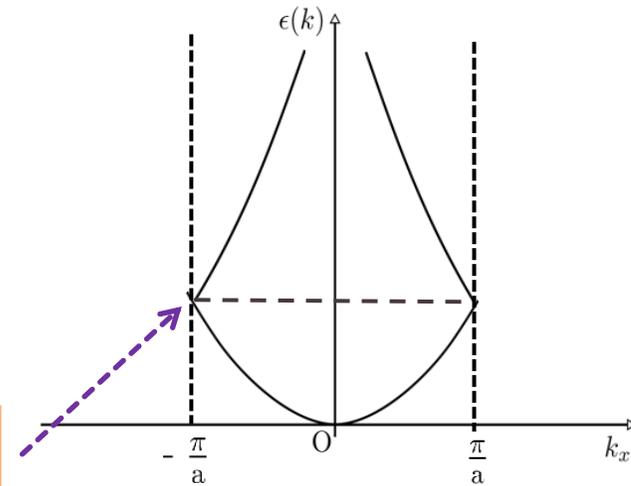
## Elétrons quase livres

Para o caso degenerado, supondo que para um dado  $\vec{k}$  e para todo  $\vec{G}' \neq \vec{G}_1$  e  $\vec{G}_2$ , tal que

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}'}^0| \gg U$$

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_2}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}'}^0| \gg U$$

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_2}^0| \approx U,$$



teremos que os únicos termos diferentes de zero fora da diagonal, na equação matricial serão  $U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1}$  e  $U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2}$  e devemos resolver a equação

$$\begin{bmatrix} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - \varepsilon \right\} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_2)^2 - \varepsilon \right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\vec{k}-\vec{G}_1} \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_2} \end{bmatrix} = 0$$



# Teorema de Bloch

## Elétrons quase livres

Para o caso bidegenerado onde, na aproximação de rede vazia, os autovalores eram  $\varepsilon^0$ , a solução não trivial da equação é:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 \pm |U_{\vec{G}_1 - \vec{G}_2}|$$

ou

$$\varepsilon_+ = \varepsilon^0 + |V| \quad \varepsilon_- = \varepsilon^0 - |V|$$

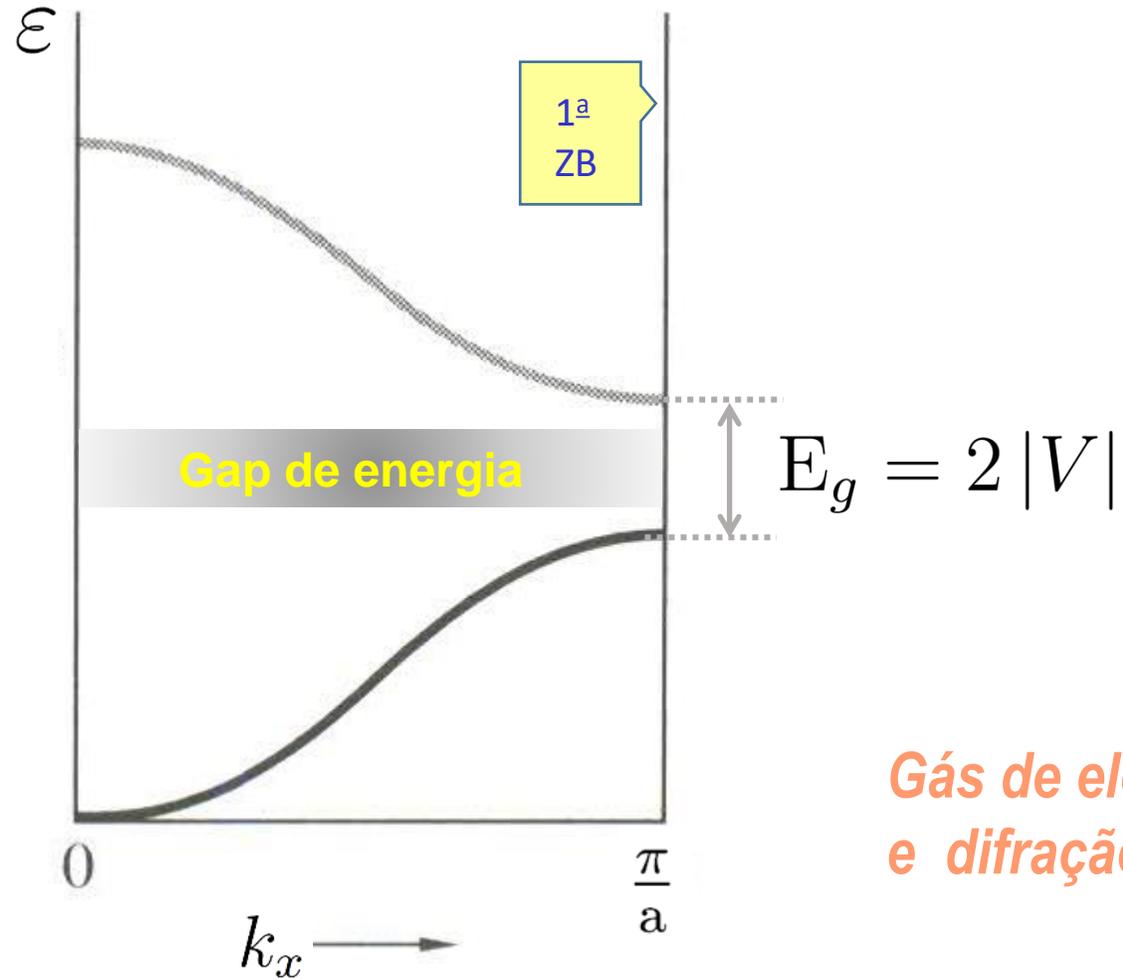
onde  $U_{\vec{G}_1 - \vec{G}_2} = V$

**Quebra na degenerescência  
da energia**



# Teorema de Bloch

*Elétrons quase livres*



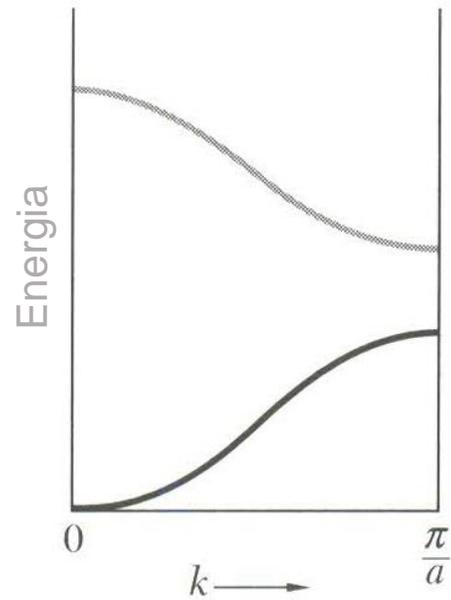
*Gás de elétrons livres  
e difração na 1ª ZB*



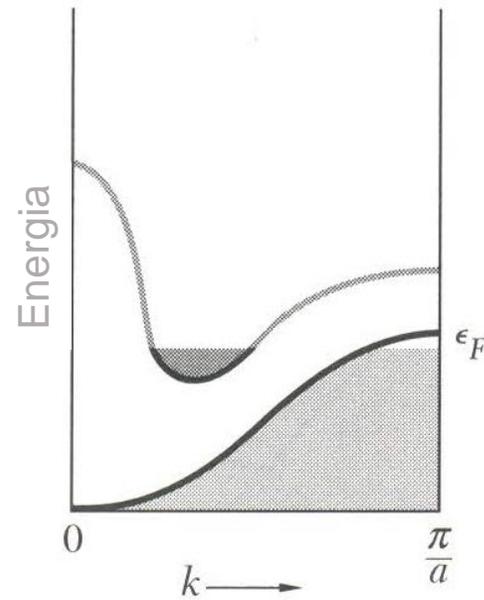
# Teoria de Bandas



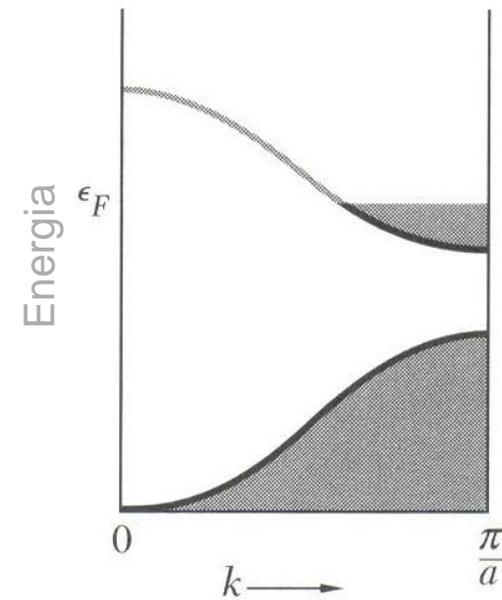
## Classificação dos Sólidos



isolante



semi-metal



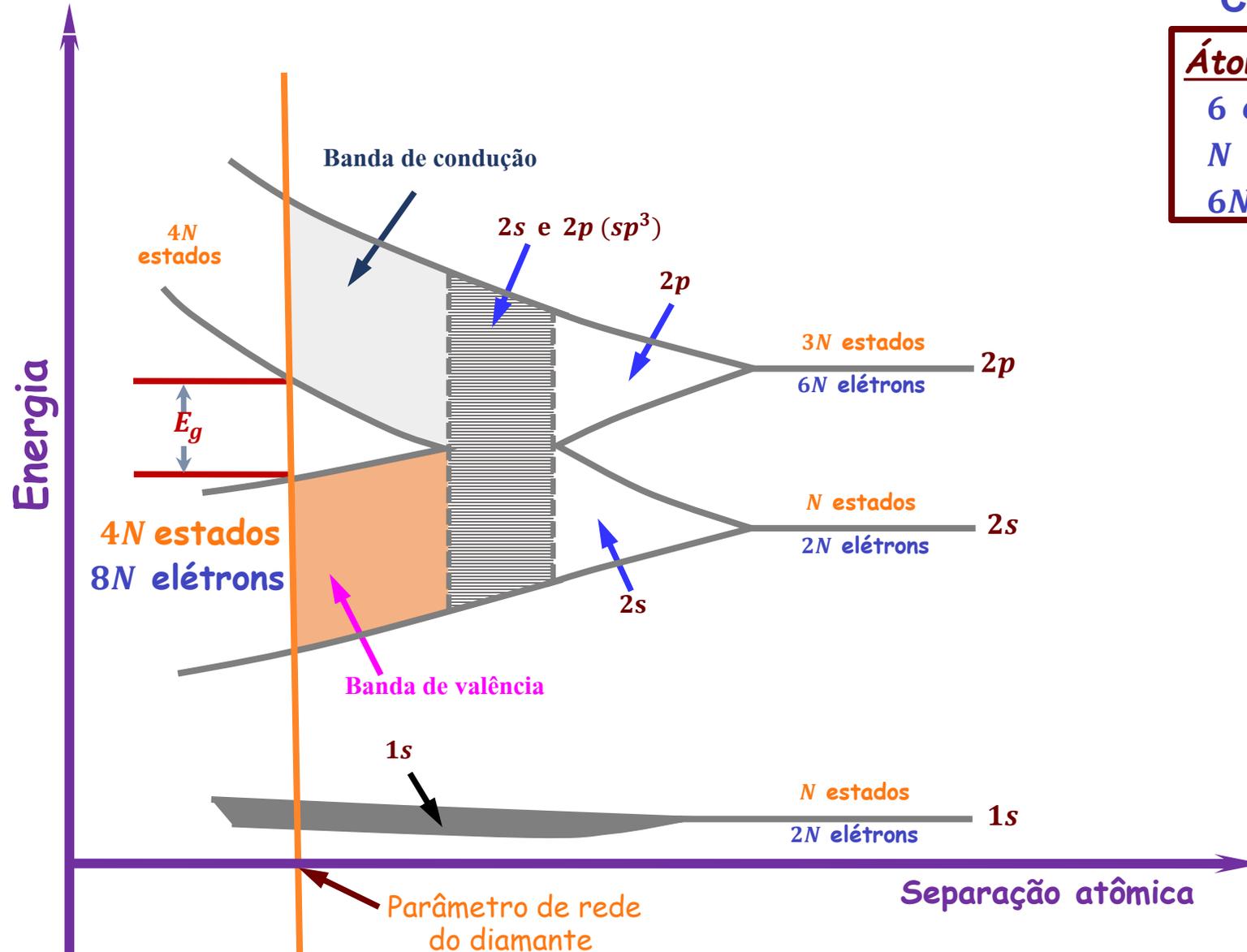
metal



# Teoria de Bandas



## Estrutura de bandas do diamante



Átomos de Carbono

6 elétrons/átomo

$N$  átomos

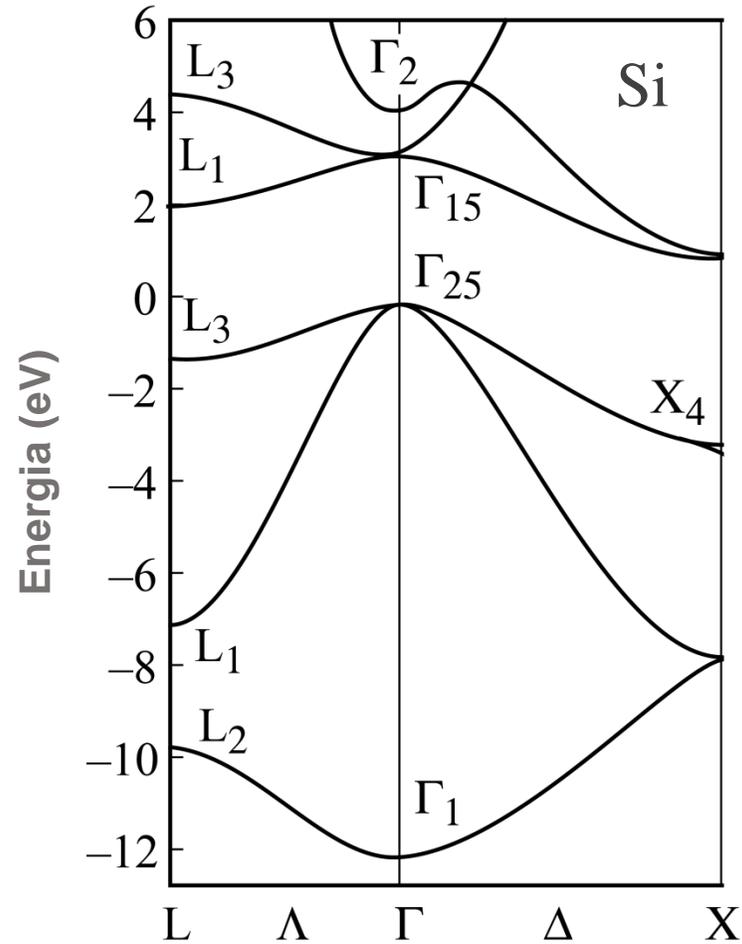
$6N$  elétrons



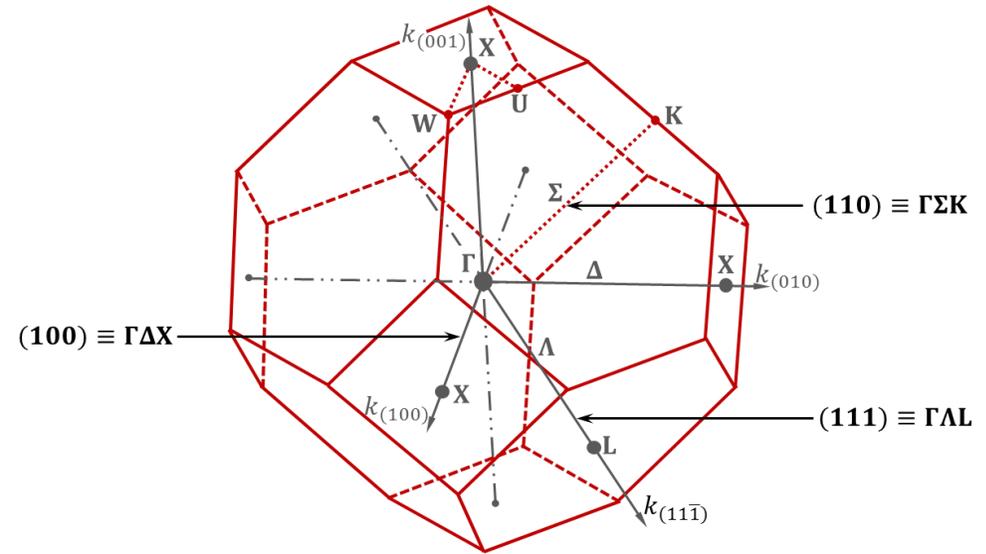
# Estrutura de bandas de energia



## Semicondutores



### 1ª Zona de Brillouin da rede CFC



Pontos importantes de alta simetria:

Ponto  $\Gamma$ :  $k_x = k_y = k_z = 0$

Ponto X:  $k_x = \frac{2\pi}{a}$ ;  $k_y = k_z = 0$

Ponto L:  $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$

$a$  = constante de rede



# Estrutura de bandas de energia

