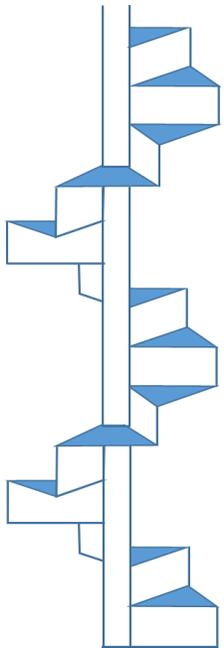




Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo





Grupo de translações e o teorema de Bloch



As operações de translação comutam entre si: $\{e|\mathbf{t}\}\{e|\mathbf{s}\} = \{e|\mathbf{t} + \mathbf{s}\} = \{e|\mathbf{s} + \mathbf{t}\} = \{e|\mathbf{s}\}\{e|\mathbf{t}\}$.

grupo de translação é abeliano \Rightarrow cada elemento constitui uma classe e todas as representações irreduzíveis são unidimensionais

Seja \mathbf{T}_n um vetor de translação da rede de Bravais de um cristal e $\varphi(\mathbf{r})$ uma base para uma representação irreduzível do grupo de translações: $\{e|\mathbf{T}_n\}\varphi(\mathbf{r}) = \lambda_n\varphi(\mathbf{r})$, pois a representação é unidimensional.

Se $\varphi(\mathbf{r})$ é, também, autofunção do hamiltoniano cristalino com $U(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = U(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$, então $|\varphi(\mathbf{r})|^2$ representa a distribuição espacial de um elétron e devemos ter que $|\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$. Se essa distribuição estiver normalizada

$$\int |\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n)|^2 d\mathbf{r} = \int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \Rightarrow |\lambda_n|^2 = 1 \Rightarrow \lambda_n = e^{i\theta_n}$$

Aplicando sucessivamente duas operações de translação:

$$\{e|\mathbf{T}_n\}\{e|\mathbf{T}_m\}\varphi(\mathbf{r}) = \lambda_m\lambda_n\varphi(\mathbf{r}) = \{e|\mathbf{T}_m + \mathbf{T}_n\}\varphi(\mathbf{r}) = \lambda_{m+n}\varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \lambda_m\lambda_n = \lambda_{m+n}$$

Essa condição é preenchida se tomarmos $\theta_n = \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n$, em que \mathbf{k} é um vetor de onda arbitrário, sendo o mesmo para todas as operações de translação do grupo $\Rightarrow \lambda_n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} \Rightarrow$ cada vetor de onda \mathbf{k} produz uma representação irreduzível do grupo de translações, cujo carácter é $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n}$.

$\{e|\mathbf{T}_n\}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n}\varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow$ Teorema de Bloch \Rightarrow condição de contorno das soluções da equação do tipo Schrödinger para uma energia potencial periódica. Assim, os autovalores e as autofunções dos estados monoelétrônicos são classificados pelos vetores de onda \mathbf{k} e usados como rótulos dos estados: $E_{\mathbf{k}}$ e $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.



Grupo de translações e o teorema de Bloch



Qualquer conjunto de vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 de uma dada rede de Bravais conduz a um conjunto de pontos no espaço recíproco de \mathbf{r} (espaço de Fourier), que definem uma rede recíproca que apresentam vetores de translação \mathbf{G}_m , tal que

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{T}_n = 2\pi \times (\text{n}^\circ \text{ inteiro}), \quad \forall \mathbf{T}_n$$

que podem ser expressos em termos de um conjunto de vetores primitivos \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 :

$$\mathbf{G}_m = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 + g_3 \mathbf{b}_3, \quad g_1, g_2, g_3 = \text{n}^\circ \text{s inteiros},$$

em que os vetores primitivos da rede recíproca devem satisfazer $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Escolhemos, então

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

A célula primitiva no espaço recíproco, diferentemente daquela definida no espaço direto (rede de Bravais), é convencionalmente obtida através da construção de Wigner-Seitz e é chamada **1ª Zona de Brillouin**. Cada estrutura cristalina tem duas redes: a *rede direta* e a *rede recíproca*.

1ª Zona de Brillouin \Rightarrow é o menor volume inteiramente contido no interior dos planos bissetores perpendiculares aos menores vetores de translação da rede recíproca, desenhados a partir da origem, e tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca.



Grupo de translações e o teorema de Bloch



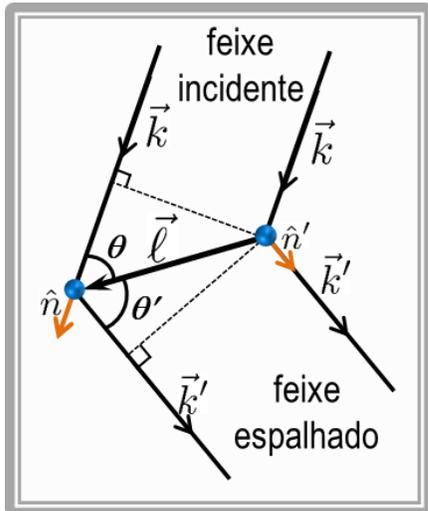
Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Condição de von Laue para difração de raios-X por um cristal: $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow$ interferência construtiva

Podemos, então escrever: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G} \Rightarrow |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \Rightarrow (k')^2 = k^2 + G^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}$

Difração de Raios-X e a Rede Recíproca

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:



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

$$\vec{T} \cdot \hat{n}' = T \cos(\pi - \theta) = -T \cos \theta'$$

e a diferença de percurso entre os feixes incidente e espalhado pelos dois átomos é $T \cos \theta + T \cos \theta'$. Assim, para que a interferência seja construtiva devemos ter:

$$T \cos \theta + T \cos \theta' = \vec{T} \cdot \hat{n} - \vec{T} \cdot \hat{n}' = m\lambda \quad (m = \text{inteiro})$$

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



Difração de Raios-X e a Rede Recíproca



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

$$\left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n} - \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}' \right\} \cdot \vec{T} = 2\pi m \quad \longrightarrow \quad \boxed{(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{T} = 2\pi m} \quad \text{Condição de von Laue}$$

$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$ 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: $\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi N$). Devido à periodicidade da rede, essa condição é satisfeita para o cristal.

Grupo de translações e o teorema de Bloch

Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Condição de von Laue para difração de raios-X por um cristal: $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow$ interferência construtiva

Podemos, então escrever: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G} \Rightarrow |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \Rightarrow (k')^2 = k^2 + G^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}$



Grupo de translações e o teorema de Bloch

Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Condição de von Laue para difração de raios-X por um cristal: $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow$ interferência construtiva

Podemos, então escrever: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G} \Rightarrow |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \Rightarrow (k')^2 = k^2 + G^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}$

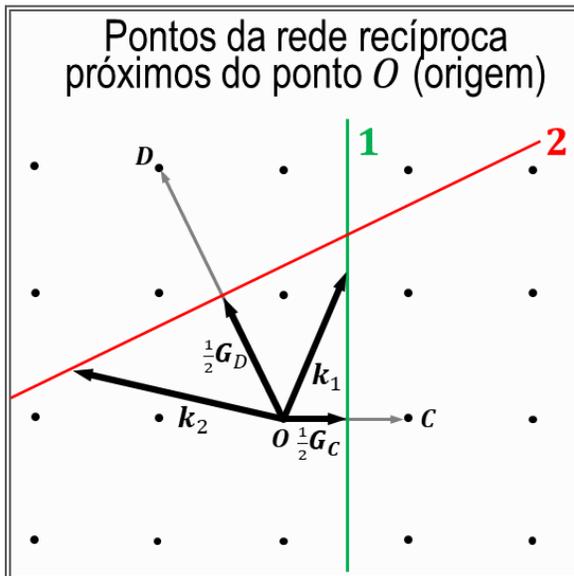
Como $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ então $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \Rightarrow \boxed{G^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = 0} \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \frac{G^2}{2}$

espalhamento elástico

Condição de difração

Principal resultado da teoria de espalhamento elástico de ondas em uma rede periódica

Interpretação da Equação de Difração: Brillouin



O vetor da rede recíproca \vec{G}_C liga os pontos O e C e o vetor \vec{G}_D liga os pontos O e D . Os planos **1** e **2** são bissetores ortogonais aos segmentos dados pelos vetores \mathbf{G}_C e \mathbf{G}_D , respectivamente. Qualquer vetor que vai da origem até o plano **1**, tal como \mathbf{k}_1 , poderá satisfazer a condição de difração $\mathbf{k}_1 \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G}_C = \left[\frac{1}{2}\mathbf{G}_C\right]^2$. Qualquer vetor que vai da origem até o plano **2**, tal como \mathbf{k}_2 , poderá satisfazer a condição de difração $\mathbf{k}_2 \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G}_D = \left[\frac{1}{2}\mathbf{G}_D\right]^2$. Os planos **1** e **2** são os planos de Bragg e são eles que definem as zonas de Brillouin.



Grupo de translações e o teorema de Bloch

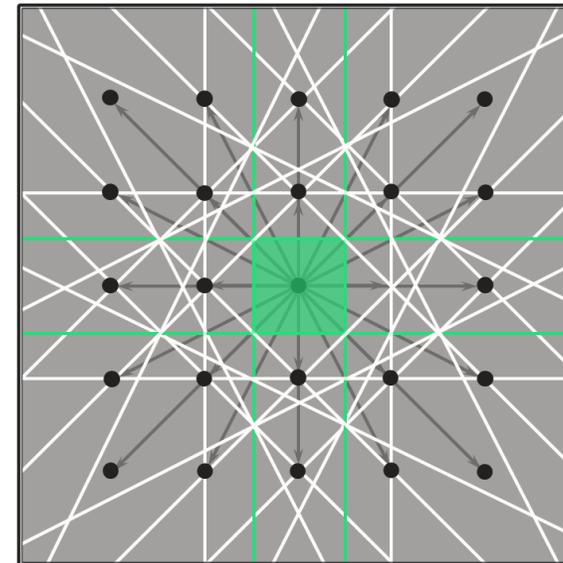


Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

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 ($\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$). 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.



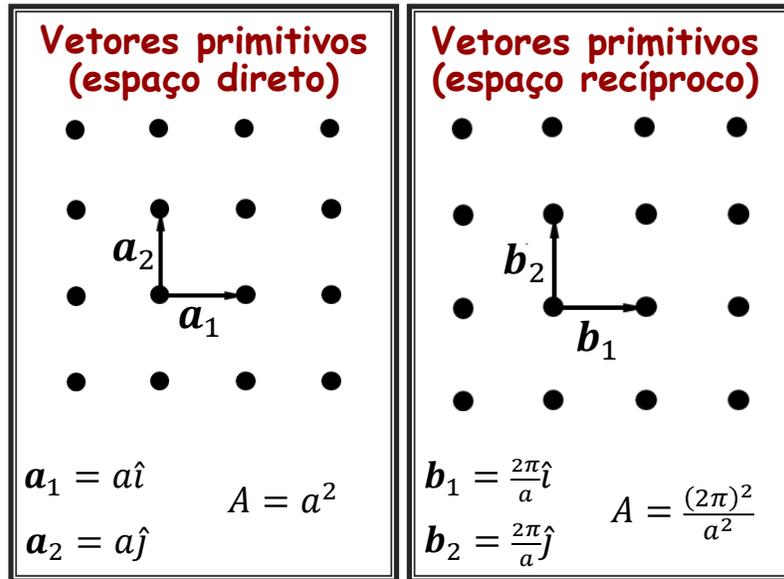


Grupo de translações e o teorema de Bloch

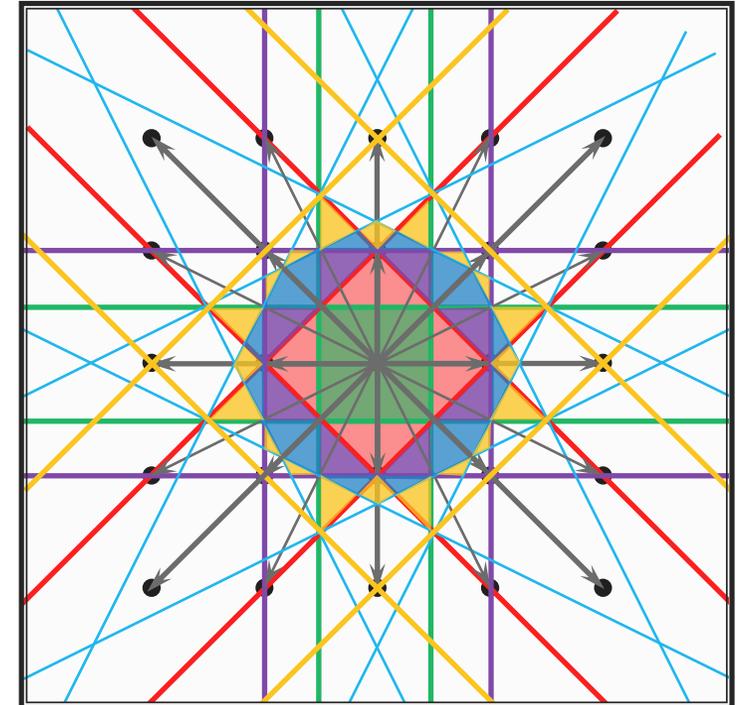


Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Exemplo: ZB de uma rede de Bravais bidimensional quadrada de parâmetro de rede a :



Zonas de Brillouin

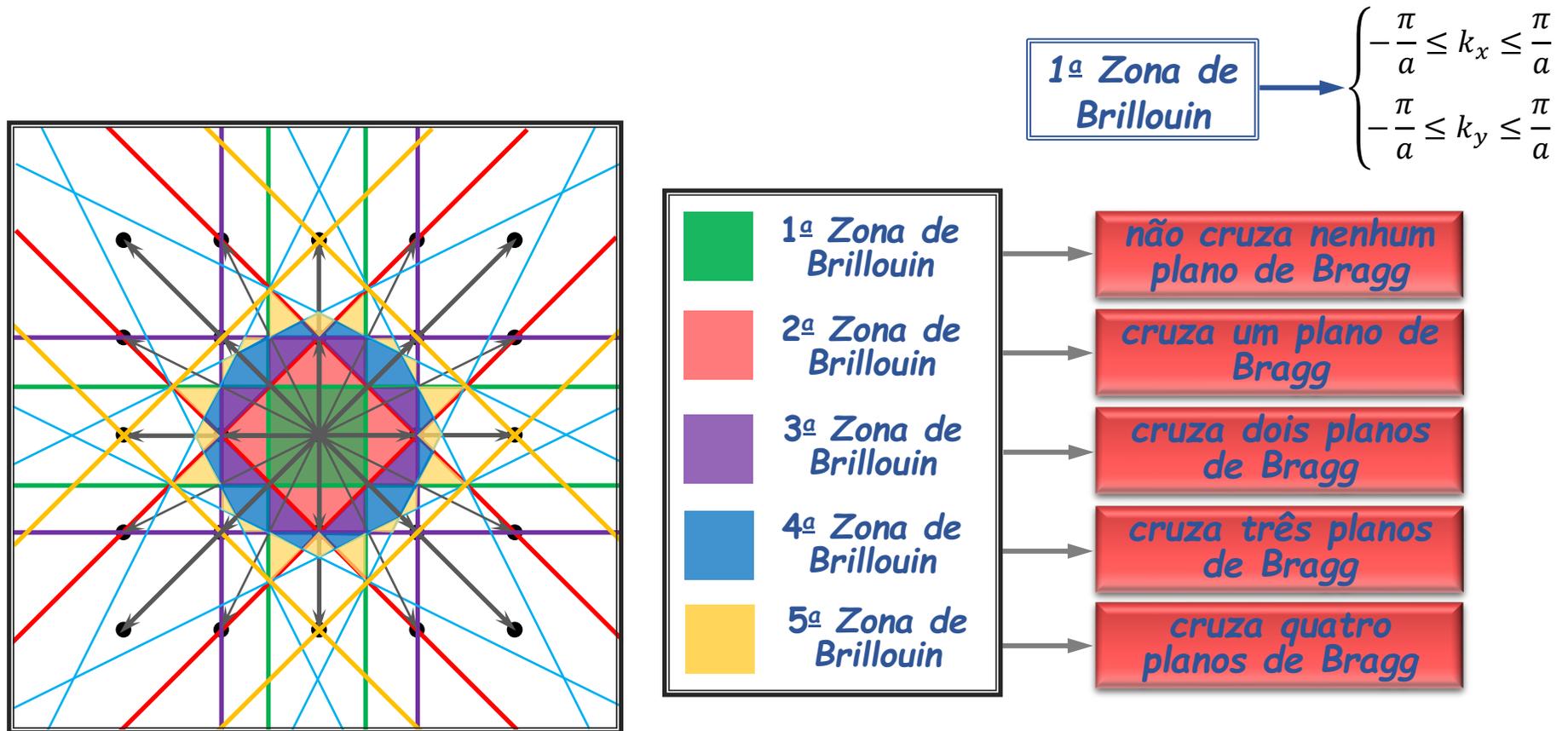




Grupo de translações e o teorema de Bloch

Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Exemplo: ZB de uma rede de Bravais bidimensional quadrada de parâmetro de rede a :



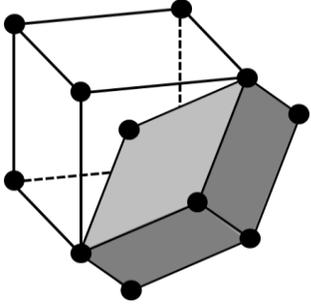
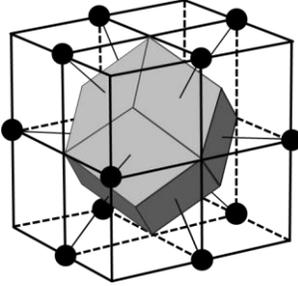
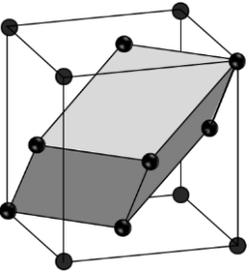
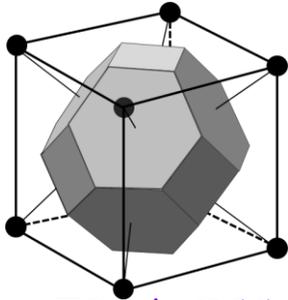
Área de cada uma das zonas de Brillouin: $A = \frac{(2\pi)^2}{a^2}$



Grupo de translações e o teorema de Bloch



Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

Rede no espaço real	Rede no espaço recíproco
 <p data-bbox="443 719 754 762">Célula P da BCC</p>	 <p data-bbox="1549 679 2033 772">ZB da BCC (Célula FCC no espaço k)</p>
 <p data-bbox="443 1190 754 1233">Célula P da FCC</p>	 <p data-bbox="1569 1148 2053 1248">ZB da FCC (Célula BCC no espaço k)</p>

P = Primitiva

WS = Wigner-Seitz

ZB = 1ª Zona de Brillouin



Grupo de translações e o teorema de Bloch



Rede Recíproca: Zonas de Brillouin

O vetor de onda \mathbf{k} que aparece no teorema de Bloch pode sempre estar confinado na primeira ZB, pois qualquer vetor \mathbf{k}' que não esteja na primeira ZB pode sempre ser escrito em função de vetores de translação \mathbf{G} da rede recíproca e de vetores \mathbf{k} que caem na primeira ZB:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

os vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}' são ditos equivalentes $\Rightarrow e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{T}_n} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n}, \forall \mathbf{T}_n$ ($\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}_n = 2\pi \times (\text{n}^\circ \text{ inteiro}) \Rightarrow e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}_n} = 1$)

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{array} \right\}$$

→ satisfazem as mesmas condições de contorno, têm os mesmos caracteres da representação irredutível e podem descrever o mesmo estado eletrônico.

\mathbf{k} e $\mathbf{k} + \mathbf{G} \Rightarrow$ produzem os mesmos caracteres da representação irredutível \Rightarrow autovalor de energia $E_{\mathbf{k}}$ é uma função multívoca de \mathbf{k} com domínio na primeira ZB, inclusos os pontos da superfície: escolhem-se, dentre os pontos $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, os que satisfazem $|\mathbf{k}| \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$.



Grupo de translações

Condições periódicas de contorno

Cristal finito \Rightarrow Condições Periódicas de Contorno \Rightarrow introduzidas por *Born-von Karman* e conseguem dar um tratamento matemático adequado para se levar em consideração que um cristal é finito. Seja N_1 o número de células primitivas na direção x , N_2 o número de células primitivas na direção y e N_3 o número de células primitivas na direção z , tal que o número total de células primitivas no cristal é $N = N_1 N_2 N_3$. Então devemos ter que

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3.$$

Essas condições só são satisfeitas nos estados de Bloch se

$$e^{i\mathbf{k}_i \cdot (N_i \mathbf{a}_i)} = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 k_j \mathbf{b}_j = \sum_{j=1}^3 \frac{g_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad g_j \text{ números inteiros.}$$

Com isso, devido às condições de contorno cíclico temos que

$$\{e|\mathbf{a}_i\}^{N_i} = \{e|\mathbf{0}\}, \quad i = 1, 2, 3.$$



Grupo de translações

Condições periódicas de contorno

Condições de contorno cíclico \Rightarrow grupo espacial é finito e o teorema de ortogonalidade dos caracteres das representações irredutíveis é

$$\sum_n e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{T}_n} = N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

\swarrow n° de operações do grupo = n° de células que existe no cristal

enquanto o teorema de ortogonalidade das classes escreve-se

$$\sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{T}_n-\mathbf{T}_m)} = N\delta_{nm}.$$

As bases para uma representação irredutível \mathbf{k} do grupo são funções do tipo

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \text{ com } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n).$$

O operador de projeção é dado por

$$\sum_n e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n} \{e|\mathbf{T}_n\}.$$



Grupo de ponto



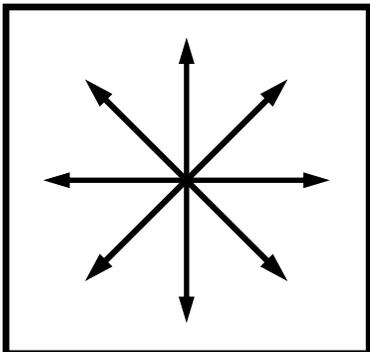
Vamos aplicar uma operação $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ do grupo pontual sobre uma função de base da representação irreduzível \mathbf{k} do grupo de translações:

$$\{\alpha|\mathbf{0}\}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \{\alpha|\mathbf{0}\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\alpha^{-1}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\alpha^{-1}\mathbf{r}) = e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\alpha^{-1}\mathbf{r}).$$

Se \mathbf{T}_n é um vetor de translação da rede de Bravais, então $\alpha^{-1}\mathbf{T}_n$ também o é, e temos que

$$u_{\mathbf{k}}[\alpha^{-1}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n)] = u_{\mathbf{k}}(\alpha^{-1}\mathbf{r} + \alpha^{-1}\mathbf{T}_n) = \underbrace{u_{\mathbf{k}}(\alpha^{-1}\mathbf{r})}_{\text{tem a periodicidade da rede}}$$

Caso não degenerado $\Rightarrow u_{\mathbf{k}}(\alpha^{-1}\mathbf{r})$ difere de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ somente por uma fase \Rightarrow efeito de $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ sobre $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é produzir uma autofunção de Bloch com o vetor \mathbf{k} rodado para $\alpha\mathbf{k} \Rightarrow \{\alpha|\mathbf{0}\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que pertence à representação $\alpha\mathbf{k}$ do grupo de translações. Se acontecer de $\alpha\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, ou seja, $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ produzir uma autofunção de Bloch com o vetor \mathbf{k} rodado para $\alpha\mathbf{k}$ e, ao mesmo tempo, $\alpha\mathbf{k}$ for o vetor \mathbf{k} transladado de um vetor de translação da rede recíproca, então \mathbf{k} e $\alpha\mathbf{k}$ pertencem à mesma representação irreduzível do grupo de translações (são equivalentes). Aplicando-se todas as operações $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ do grupo pontual em um dado vetor de onda \mathbf{k} , gera-se a chamada estrela de \mathbf{k} (funções simetrizadas):



Cada operação do grupo pontual leva o vetor \mathbf{k} (de uma posição genérica) a uma nova posição, e a estrela de \mathbf{k} terá h vetores, um para cada elemento de simetria. Se o vetor \mathbf{k} estiver na direção de algum eixo de simetria da primeira ZB, algumas operações deixarão \mathbf{k} na mesma direção e a estrela de \mathbf{k} terá menos vetores. O conjunto das operações $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ que gera os vetores $\alpha\mathbf{k}$, satisfazendo a condição $\alpha\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, é chamado *grupo do vetor de onda* \mathbf{k} . Este grupo do vetor de onda é um subgrupo do grupo espacial se este último for simórfico, pois neste caso as operações $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ também pertencem ao grupo espacial.



Classificação dos estados eletrônicos



Num cristal, a classificação dos estados eletrônicos é feita em duas etapas:

1. Classificação de acordo com as representações irredutíveis do grupo de translação \Rightarrow definição dos vetores de onda \mathbf{k} dentro da primeira ZB;
2. Nova classificação de acordo com as representações irredutíveis do grupo de ponto \Rightarrow definição de cada \mathbf{k} que pertence a um dado *grupo do vetor de onda* \mathbf{k} ($\alpha\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$).

Método da Expansão em Ondas Planas

$$\left\{ \varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} - \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{Equação de Schrödinger no espaço recíproco: Funções de Bloch e potencial periódico}$$

componente de Fourier da energia potencial cristalina $\Rightarrow U_{\vec{G}'-\vec{G}} = \int_{V_c} U(r) e^{i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}} dV$

Para um dado estado eletrônico \mathbf{k} na 1ª ZB, a função de onda é

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

equação secular \longrightarrow

$$\det \left\{ \left[\varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 \delta_{\vec{G}'\vec{G}} - U_{\vec{G}'-\vec{G}} \right] \right\} = 0$$



Equação de Schrödinger no espaço recíproco: Funções de Bloch e potencial periódico



Como o potencial é periódico, ou seja $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$, então $U(\vec{r})$ pode ser desenvolvida em uma série de Fourier:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

\vec{G} → vetores de translação da rede do espaço recíproco e

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_{\text{célula}} U(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (U_{\vec{G}} = U_{-\vec{G}})$$

Para expressar a função de onda no espaço recíproco, impondo condições periódicas de contorno podemos escrever

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}}$$

\vec{g} → vetores do espaço recíproco (a nomenclatura \vec{k} é reservada para designar os vetores \vec{g} contidos na 1ª ZB)

Resolvendo a equação de Schrödinger: $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r})$, temos

$$\text{Energia cinética: } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{g}} g^2 C_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}}$$

$$\text{Energia potencial: } U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{g}} U_{\vec{G}} C_{\vec{g}} e^{i(\vec{G}+\vec{g})\cdot\vec{r}}$$



Equação de Schrödinger no espaço recíproco: Funções de Bloch e potencial periódico



Como \vec{g} e \vec{G} são índices mudos de somatórias, então podemos escrever $\vec{g}' = \vec{g} + \vec{G}$ e

$$\text{Energia potencial: } U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{g}'} U_{\vec{G}} C_{\vec{g}' - \vec{G}} e^{i\vec{g}' \cdot \vec{r}}$$

Trocando $\vec{g}' \Rightarrow \vec{g}$ e $\vec{G} \Rightarrow \vec{G}'$ temos

$$\longrightarrow \text{Energia potencial: } U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}'} \sum_{\vec{g}} U_{\vec{G}'} C_{\vec{g} - \vec{G}'} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}}$$

Finalmente, o conjunto de equações de Schrödinger no espaço recíproco escreve-se:

$$\sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \left\{ \left[\frac{\hbar^2 g^2}{2m} - \varepsilon \right] C_{\vec{g}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} C_{\vec{g} - \vec{G}'} \right\} = 0$$



Equação de Schrödinger no espaço recíproco: Funções de Bloch e potencial periódico



Podemos, ainda, escrever os vetores \vec{g} do espaço recíproco em função dos vetores \vec{k} contidos na 1ª ZB e dos vetores de translação \vec{G} do espaço recíproco $\Rightarrow \vec{g} = \vec{k} - \vec{G}$ e temos

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

O conjunto de equações de Schrödinger no espaço recíproco é:

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



Equação de Schrödinger no espaço recíproco: Funções de Bloch e potencial periódico



$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \text{Conjunto de equações de Schrödinger no espaço recíproco}$$

⇒ Esse conjunto de equações, para um valor fixo de \vec{k} na 1ª ZB e para todos os vetores de translação \vec{G} da rede recíproca, acopla somente coeficientes C cujos vetores de onda diferem de \vec{k} por um vetor de translação da rede recíproca.

⇒ O problema original se divide em N equações independentes para cada vetor de onda \vec{k} na 1ª ZB.

⇒ Cada equação é um problema cujas soluções são superposições de ondas planas contendo o vetor de onda \vec{k} e somente vetores que diferem de \vec{k} por um vetor de translação da rede recíproca.

Para um vetor de onda \vec{k} na 1ª ZB, podemos escrever:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \underbrace{\left[\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right]}_{u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})}$$

Função que tem a periodicidade do potencial ⇒ *função de Bloch*

Esse teorema é talvez o resultado mais importante em física do estado sólido, pois estabelece uma forma única para a solução dos elétrons em um cristal

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \Longrightarrow \quad \text{Teorema de Bloch}$$

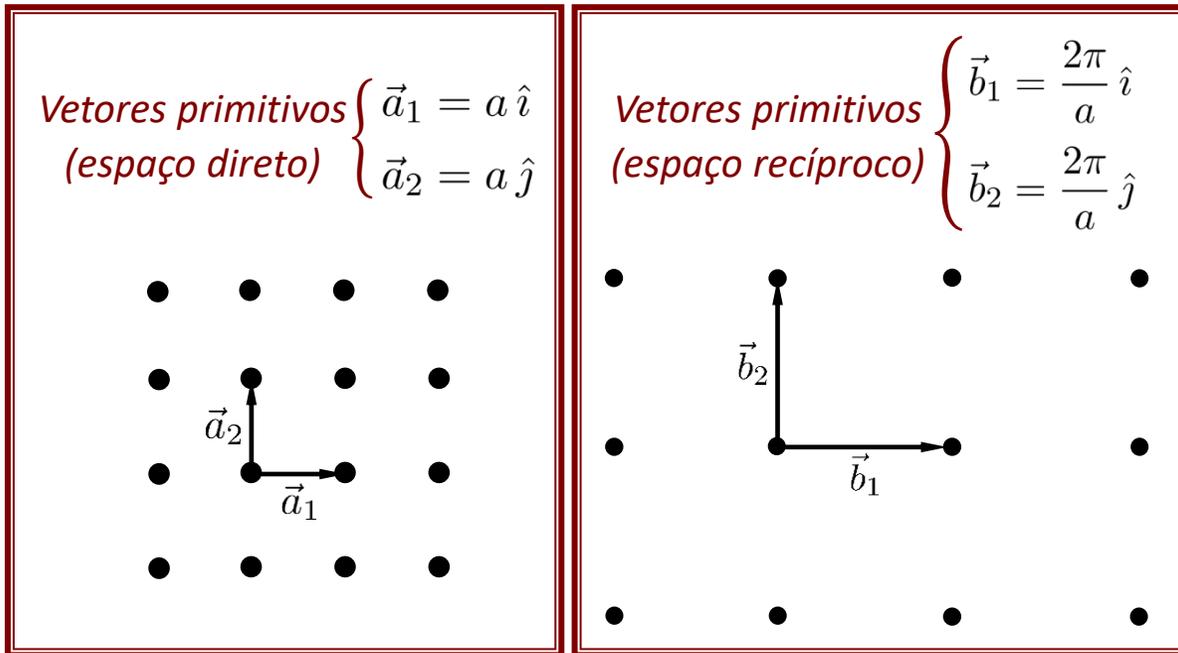


Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a



Vetores de translação da rede direta:

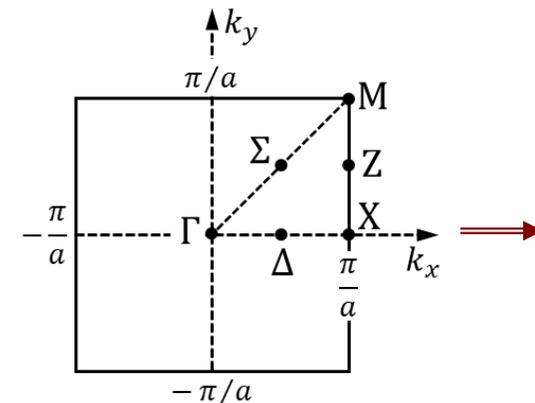
$$\vec{T}_n = n_1 a \hat{i} + n_2 a \hat{j}, \quad n_1, n_2 = \text{inteiros}$$

Vetores de translação da rede recíproca:

$$\vec{G}_m = g_1 \frac{2\pi}{a} \hat{i} + g_2 \frac{2\pi}{a} \hat{j}, \quad g_1, g_2 = \text{inteiros}$$

Vetores da 1ª ZB:

$$\vec{k} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j} \Rightarrow \begin{cases} -\pi/a \leq k_x \leq \pi/a \\ -\pi/a \leq k_y \leq \pi/a \end{cases}$$



$$\begin{cases} \Gamma = (0,0) \\ X = \pi/a (1,0) \\ M = \pi/a (1,1) \\ \Delta = \pi/a (t, 0), 0 < t < 1 \\ Z = \pi/a (1, t), 0 < t < 1 \\ \Sigma = \pi/a (t, t), 0 < t < 1 \end{cases}$$



Classificação dos estados eletrônicos

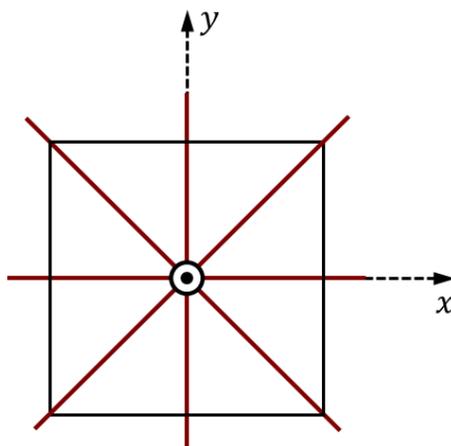


Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

O grupo de simetria de ponto do quadrado é o D_4 , que possui 8 operações de simetria.

D_4	E	$2 C_4$	$C_2(= C_4^2)$	$2 C'_2$	$2 C''_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0



O efeito da aplicação de cada uma dessas operações sobre as coordenadas (x, y) é:

operação	efeito
E	(x, y)
C_4	$(y, -x)$
C_4^3	$(-y, x)$
$C_2(C_4^2)$	$(-x, -y)$
$C_2(1,0)$	$(x, -y)$
$C_2(0,1)$	$(-x, y)$
$C_2(1,1)$	(y, x)
$C_2(1, \bar{1})$	$(-y, -x)$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

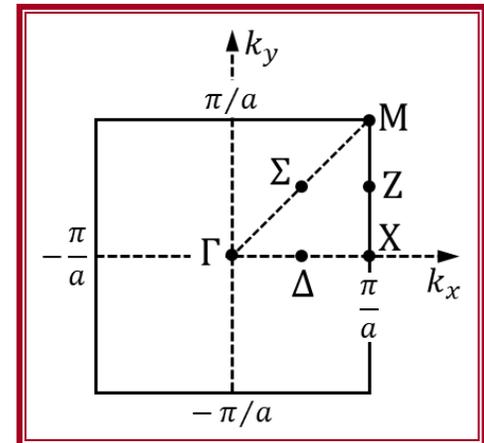
A 1ª ZB é um quadrado: vamos examinar a que grupos de simetria pertencem alguns pontos e linhas de alta simetria:

Ponto Γ \Rightarrow ponto do centro da ZB e qualquer operação do grupo do quadrado leva a ele mesmo. Assim, o ponto Γ possui a simetria completa do quadrado que é o grupo D_4 ;

Pontos X \Rightarrow são os pontos médios dos lados da primeira zona. Um deles está localizado em $(\pi/a)(1,0)$. O ponto $(\pi/a)(-1,0)$ é o único ponto na ZB que é equivalente a ele, pois apenas $\mathbf{G} = [(2\pi)/a](-1,0)$ é o vetor que satisfaz a relação $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. As operações de simetria do ponto X são aquelas que levam $(\pi/a)(1,0)$ a si mesmo ou a $(\pi/a)(-1,0)$. Somente as operações $E, C_4^2, C_2(1,0)$ e $C_2(0,1)$ satisfazem essas exigências. Portanto, o ponto X pertence ao grupo D_2 ;

operação	efeito
E	(x, y)
C_4	$(y, -x)$
C_4^3	$(-y, x)$
$C_2(C_4^2)$	$(-x, -y)$
$C_2(1,0)$	$(x, -y)$
$C_2(0,1)$	$(-x, y)$
$C_2(1,1)$	(y, x)
$C_2(1, \bar{1})$	$(-y, -x)$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1





Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

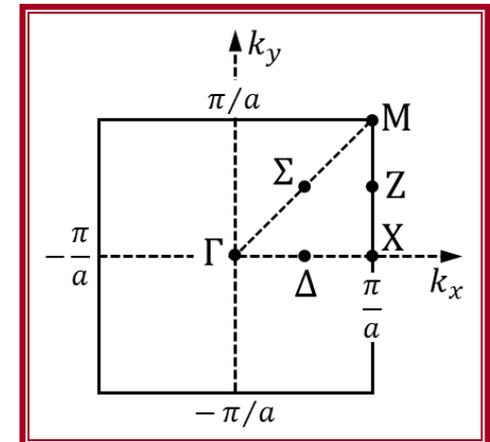
A 1ª ZB é um quadrado: vamos examinar a que grupos de simetria pertencem alguns pontos e linhas de alta simetria:

Pontos M \Rightarrow vértices da ZB, cujas coordenadas são, respectivamente, $(\pi/a)(1,1)$, $(\pi/a)(1,-1)$, $(\pi/a)(-1,-1)$ e $(\pi/a)(-1,1)$. Existem vetores \mathbf{G} que levam um vértice a todos os outros mediante a operação $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, o que mostra que todos os pontos \mathbf{M} são equivalentes. Assim, por aplicação direta, pode-se verificar que todos os quatro pontos \mathbf{M} são equivalentes e que D_4 é o grupo de simetria dos pontos \mathbf{M} ;

Ponto Δ \Rightarrow localiza-se na linha que une o ponto Γ ao ponto \mathbf{X} e é dado pelo vetor $(\pi/a)(t, 0)$, com $0 < t < 1$. Não existe nenhum ponto equivalente a ele na ZB, no sentido de $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Assim, somente as operações de simetria que mantêm as suas coordenadas invariantes são E e $C_2(1, 0)$ e o grupo é C_2 ;

operação	efeito
E	(x, y)
C_4	$(y, -x)$
C_4^3	$(-y, x)$
$C_2(C_4^2)$	$(-x, -y)$
$C_2(1,0)$	$(x, -y)$
$C_2(0,1)$	$(-x, y)$
$C_2(1,1)$	(y, x)
$C_2(1, \bar{1})$	$(-y, -x)$

C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1





Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

A 1ª ZB é um quadrado: vamos examinar a que grupos de simetria pertencem alguns pontos e linhas de alta simetria:

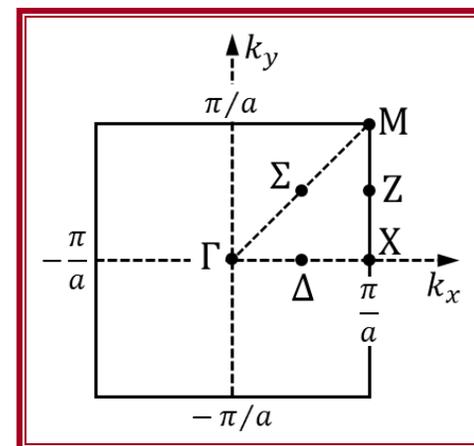
Pontos M \Rightarrow vértices da ZB, cujas coordenadas são, respectivamente, $(\pi/a)(1,1)$, $(\pi/a)(1,-1)$, $(\pi/a)(-1,-1)$ e $(\pi/a)(-1,1)$. Existem vetores \mathbf{G} que levam um vértice a todos os outros mediante a operação $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, o que mostra que todos os pontos \mathbf{M} são equivalentes. Assim, por aplicação direta, pode-se verificar que todos os quatro pontos \mathbf{M} são equivalentes e que D_4 é o grupo de simetria dos pontos \mathbf{M} ;

Ponto Δ \Rightarrow localiza-se na linha que une o ponto Γ ao ponto \mathbf{X} e é dado pelo vetor $(\pi/a)(t, 0)$, com $0 < t < 1$. Não existe nenhum ponto equivalente a ele na ZB, no sentido de $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Assim, somente as operações de simetria que mantêm as suas coordenadas invariantes são E e $C_2(1, 0)$ e o grupo é C_2 ;

Ponto Σ \Rightarrow localiza-se na linha que une o ponto Γ ao ponto \mathbf{M} e é dado pelo vetor $(\pi/a)(t, t)$, com $0 < t < 1$. Não existe nenhum ponto equivalente a ele na ZB, no sentido de $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Assim, somente as operações de simetria que mantêm as suas coordenadas invariantes são as operações E e $C_2(1, 0)$ e o grupo é C_2 ;

Ponto Z \Rightarrow localiza-se na linha que une o ponto \mathbf{X} ao ponto \mathbf{M} e é dado pelo vetor $(\pi/a)(1, t)$, com $0 < t < 1$. O ponto $(\pi/a)(-1, t)$ é o único ponto na ZB que é equivalente a ele, como no caso do ponto \mathbf{X} . Assim, o ponto \mathbf{Z} pertence ao grupo D_2 .

operação	efeito
E	(x, y)
C_4	$(y, -x)$
C_4^3	$(-y, x)$
$C_2(C_4^2)$	$(-x, -y)$
$C_2(1,0)$	$(x, -y)$
$C_2(0,1)$	$(-x, y)$
$C_2(1,1)$	(y, x)
$C_2(1, \bar{1})$	$(-y, -x)$





Classificação dos estados eletrônicos

Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

A 1ª ZB é um quadrado: vamos examinar a que grupos de simetria pertencem alguns pontos e linhas de alta simetria:

Ponto Γ \longrightarrow grupo D_4

Ponto X \longrightarrow grupo D_2

Ponto M \longrightarrow grupo D_4

Ponto Δ \longrightarrow grupo C_2

Ponto Σ \longrightarrow grupo C_2

Ponto Z \longrightarrow grupo D_2

