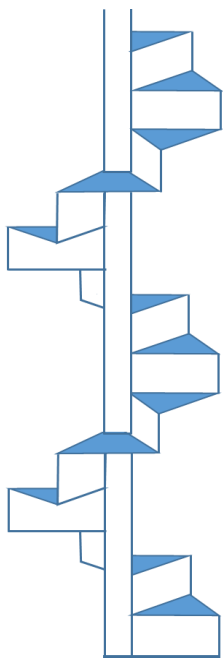




Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo





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



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

⇒ *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

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow \textbf{Teorema de Bloch}$$

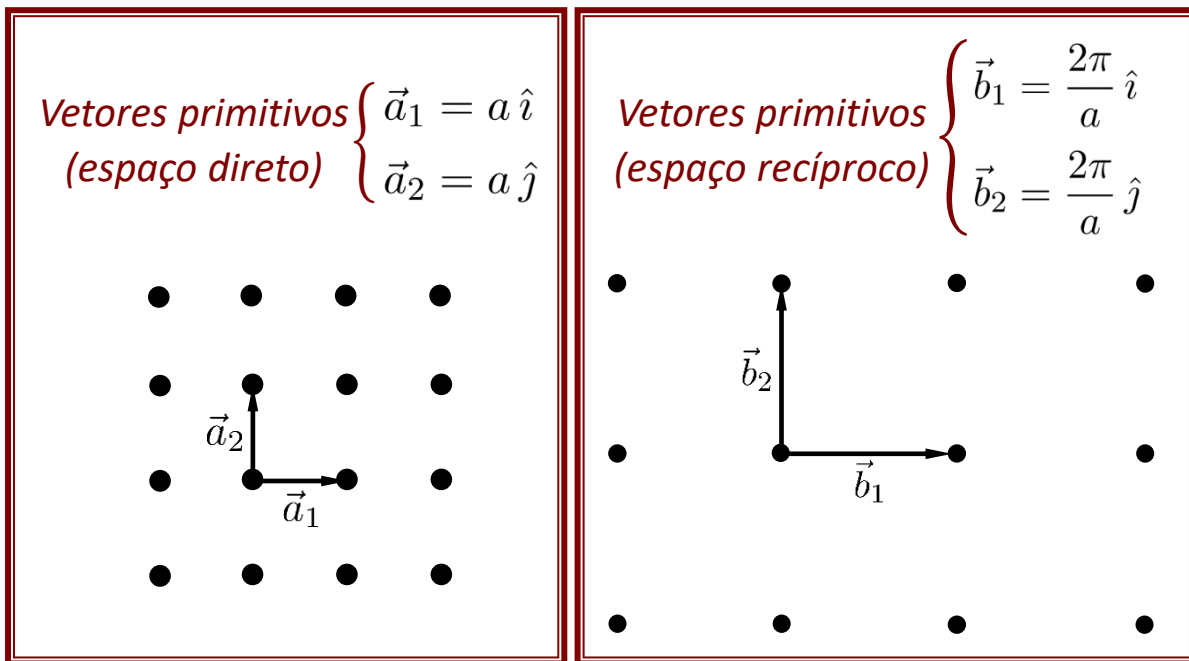


Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a



Vetores de translação da rede direta:

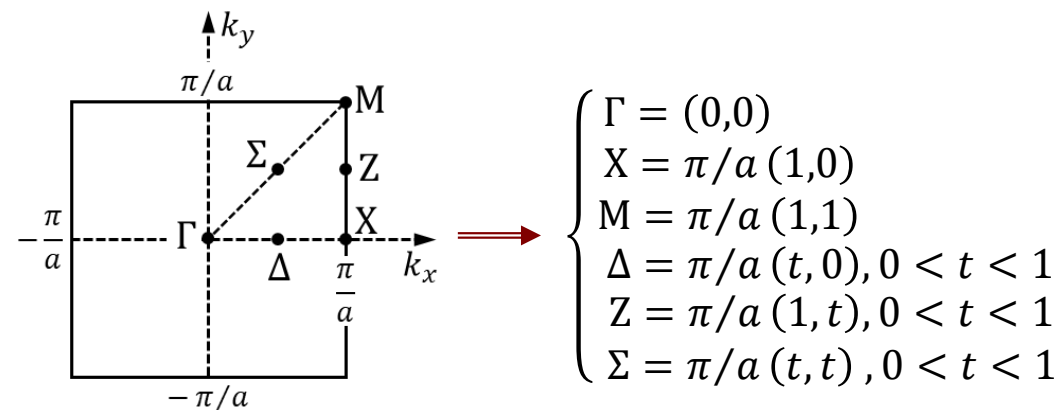
$$\vec{T}_n = n_1 a \hat{i} + n_2 a \hat{j}, \quad n_1, n_2 = \text{inteiros}$$

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:

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





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

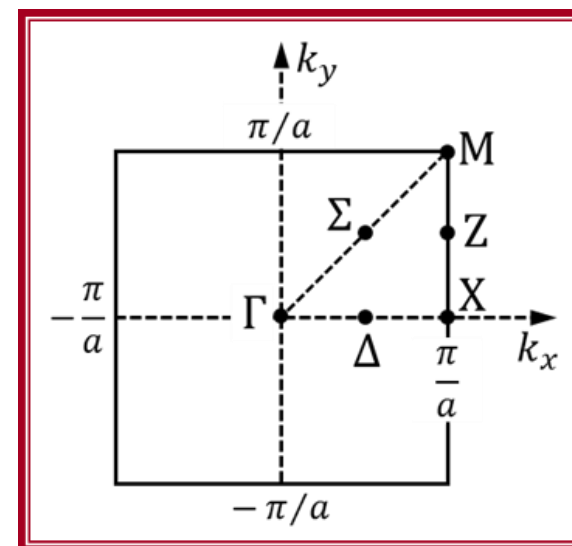
Ponto X $\longrightarrow$ grupo D_2

Ponto M $\longrightarrow$ grupo D_4

Ponto Δ $\longrightarrow$ grupo C_2

Ponto Σ $\longrightarrow$ grupo C_2

Ponto Z $\longrightarrow$ grupo D_2





Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Vamos supor que a energia potencial cristalina dessa rede quadrada seja fraca e possa ser representada por

$$U(x, y) = -2V_0 \cos \left[\frac{2\pi}{a} (x + y) \right] = -2V_0 \left[\frac{e^{i \left[\frac{2\pi}{a} (x+y) \right]} - e^{-i \left[\frac{2\pi}{a} (x+y) \right]}}{2} \right] = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

esta expansão tem só dois termos:

$$\mathbf{G}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 1) \text{ e } \mathbf{G}_2 = \frac{2\pi}{a} (-1, -1)$$

$$\text{e } U_{\mathbf{G}_1} = U_{\mathbf{G}_2} = -V_0$$

⇒ Vamos determinar os autovalores de energia dos estados para o ponto $\mathbf{M} \Rightarrow$ grupo de simetria é o D_4 :

D_4	E	C_4^2	$\left\{ \begin{array}{l} C_4^3 \\ C_4 \end{array} \right.$	$C_2(0, 1)$	$C_2(1, -1)$
M				$C_2(1, 0)$	$C_2(1, 1)$
M_1	1	1	1	1	1
M_2	1	1	1	-1	-1
M_3	1	1	-1	1	-1
M_4	1	1	-1	-1	1
M_5	2	-2	0	0	0

Considerando o ponto $(\pi/a)(1, 1)$ como representante dos pontos $\mathbf{M}$, devemos procurar os vetores de onda da estrela gerados pelo vetor

$$\frac{\pi}{a} (1, 1) + \frac{2\pi}{a} (g_1, g_2) = \frac{\pi}{a} (2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$$

através do efeito da aplicação de cada uma das operações de simetria neste vetor.



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

$$\frac{\pi}{a}(1,1) + \frac{2\pi}{a}(g_1, g_2) = \frac{\pi}{a}(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$$

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)
$C_2(1, \bar{1})$	$(-y, -x)$

operação	efeito
E	$(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$
C_4	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, 2g_1 + 1)$
C_4^3	$(\pi/a)(2g_2 + 1, -2g_1 - 1)$
$C_2(C_4^2)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(1,0)$	$(\pi/a)(2g_1 + 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(0,1)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, 2g_2 + 1)$
$C_2(1,1)$	$(\pi/a)(2g_2 + 1, 2g_1 + 1)$
$C_2(1, \bar{1})$	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, -2g_1 - 1)$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

$$\frac{\pi}{a}(1,1) + \frac{2\pi}{a}(g_1, g_2) = \frac{\pi}{a}(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$$

operação	efeito
E	$(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$
C_4	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, 2g_1 + 1)$
C_4^3	$(\pi/a)(2g_2 + 1, -2g_1 - 1)$
$C_2(C_4^2)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(1,0)$	$(\pi/a)(2g_1 + 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(0,1)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, 2g_2 + 1)$
$C_2(1,1)$	$(\pi/a)(2g_2 + 1, 2g_1 + 1)$
$C_2(1, \bar{1})$	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, -2g_1 - 1)$

vetores de onda que compõem a estrela de $\mathbf{k}$

estrela de $\mathbf{k}$ (funções simetrizadas): $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}(1,1)$ (ponto **M**) terá 8 vetores, um para cada elemento de simetria. 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 $\mathbf{k}$* .

As ondas planas simetrizadas são aquelas que obedecem:

$$\psi_{\mu}^{(\Gamma\alpha)} = \mathcal{P}_{\mu\nu}^{(\Gamma\alpha)} \varphi_n = \psi_{g_1 g_2}^{(M_1)} \Rightarrow \varphi_n \propto e^{i(\pi/a)(2g_1+1, 2g_2+1)}$$

Os autovalores de energia dos estados eletrônicos para o ponto **M** são determinados por:

$$\det \langle \varphi_n | H - \varepsilon | \psi_{\mu}^{(\Gamma)} \rangle = 0$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

$$\frac{\pi}{a}(1,1) + \frac{2\pi}{a}(g_1, g_2) = \frac{\pi}{a}(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$$

Esse conjunto de oito ondas planas forma uma representação do grupo de vetores de onda. Então, as matrizes de representação têm dimensão 8 e o carácter da matriz identidade é 8. Para se obter os caracteres das demais operações aplica-se cada uma delas nos 8 vetores. Por exemplo, :

operação	efeito
E	$(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$
C_4	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, 2g_1 + 1)$
C_4^3	$(\pi/a)(2g_2 + 1, -2g_1 - 1)$
$C_2(C_4^2)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(1,0)$	$(\pi/a)(2g_1 + 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(0,1)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, 2g_2 + 1)$
$C_2(1,1)$	$(\pi/a)(2g_2 + 1, 2g_1 + 1)$
$C_2(1, \bar{1})$	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, -2g_1 - 1)$

$$\begin{aligned} &\longrightarrow C_4(2g_1 + 1, 2g_2 + 1) = (-2g_2 - 1, 2g_1 + 1) \\ &\longrightarrow C_4(-2g_2 - 1, 2g_1 + 1) = (-2g_1 - 1, -2g_2 - 1) \\ &\longrightarrow C_4(2g_2 + 1, -2g_1 - 1) = (2g_1 + 1, 2g_2 + 1) \\ &\longrightarrow C_4(-2g_1 - 1, -2g_2 - 1) = (2g_2 + 1, -2g_1 - 1) \\ &\longrightarrow C_4(2g_1 + 1, -2g_2 - 1) = (2g_2 + 1, 2g_1 + 1) \\ &\longrightarrow C_4(-2g_1 - 1, 2g_2 + 1) = (-2g_2 - 1, -2g_1 - 1) \\ &\longrightarrow C_4(2g_2 + 1, 2g_1 + 1) = (-2g_1 - 1, 2g_2 + 1) \\ &\longrightarrow C_4(-2g_2 - 1, -2g_1 - 1) = (2g_1 + 1, -2g_2 - 1) \end{aligned}$$

vetores de onda que compõem a estrela de k

todos os vetores mudam de posição $\Rightarrow \chi(C_4) = 0$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

⇒ Procedendo da mesma maneira para as operações restantes, ou seja, as operações $C_4^3, C_2(C_4^2), C_2(1,0), C_2(0,1), C_2(1,1)$ e $C_2(1, \bar{1})$, obtemos que os caracteres de todas elas são nulos.

D_4	$\left\{ \begin{array}{l} C_4^3 \quad C_2(0,1) \quad C_2(1,-1) \\ C_4^2 \quad C_2(1,0) \quad C_2(1,1) \end{array} \right.$				
M	E	C_4^2	C_4	$C_2(1,0)$	$C_2(1,1)$
M_1	1	1	1	1	1
M_2	1	1	1	-1	-1
M_3	1	1	-1	1	-1
M_4	1	1	-1	-1	1
M_5	2	-2	0	0	0
$\Gamma^{(2g_1+1, 2g_2+1)}$	8	0	0	0	0



$$\Gamma^{(2g_1+1, 2g_2+1)} = M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus M_4 \oplus 2M_5$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

⇒ Quando $g_1 = g_2$, ou seja, para os vetores $(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$, a estrela é composta por 4 vetores:

$$(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$$

$$(\pi/a) (2g_1 + 1, -2g_1 - 1)$$

$$(\pi/a) (-2g_1 - 1, 2g_1 + 1)$$

$$(\pi/a) (-2g_1 - 1, -2g_1 - 1)$$

A representação composta por esses vetores de onda tem dimensão 4. Procedimento análogo ao caso anterior mostra que o carácter da matriz que representa a operação E é 4, o das matrizes que representam $C_2(1,1)$ e $C_2(1,-1)$ é 2 e o das matrizes que representam as demais operações são nulos.

D_4			$\left\{ \begin{array}{l} C_4^3 \\ C_4 \end{array} \right.$	$C_2(0,1)$	$C_2(1,-1)$
M	E	C_4^2	C_4	$C_2(1,0)$	$C_2(1,1)$
M_1	1	1	1	1	1
M_2	1	1	1	-1	-1
M_3	1	1	-1	1	-1
M_4	1	1	-1	-1	1
M_5	2	-2	0	0	0
$\Gamma^{(2g_1+1, 2g_2+1)}$	8	0	0	0	0
$\Gamma^{(2g_1+1, 2g_1+1)}$	4	0	0	0	2

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Gamma^{(2g_1+1, 2g_2+1)} = M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus M_4 \oplus 2M_5 \\ \Gamma^{(2g_1+1, 2g_1+1)} = M_1 \oplus M_4 \oplus M_5 \end{array} \right.$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

$$\Rightarrow \begin{cases} \Gamma^{(2g_1+1, 2g_2+1)} = M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus M_4 \oplus 2M_5 \\ \Gamma^{(2g_1+1, 2g_1+1)} = M_1 \oplus M_4 \oplus M_5 \end{cases}$$

Os vetores de onda, a menos do fator π/a , para se obter as ondas planas simetrizadas para cada representação irreduzível unidimensional, são

M_1	M_2	M_3	M_4
$(2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$	$(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$	$(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$	$(2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$
$(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$			$(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$

$\Rightarrow$ Representação irreduzível bidimensional $M_5 \Rightarrow$ a onda plana do tipo $(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$ gera apenas uma base para esta representação.

$\Rightarrow$ Como pode haver uma combinação linear nula dos conjuntos de vetores $(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_1 + 1)_1$ e $(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_1 + 1)_2$, em que os subscritos são os índices de coluna do operador de projeção, não se pode incluir ambos simultaneamente na mesma lista. Isso gera uma dúvida na escolha do índice de coluna da projeção desses vetores. Para se escolher a combinação correta, deve-se aplicar os operadores de projeção $\mathcal{P}_{11}^{(M_5)}$ e $\mathcal{P}_{12}^{(M_5)}$.



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

As matrizes que representam as operações para a representação irredutível M_5 são

$$D^{(M_5)}(E) = \begin{bmatrix} \textcircled{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4^2) = \begin{bmatrix} \textcircled{-1} & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,0)] = \begin{bmatrix} \textcircled{1} & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(0,1)] = \begin{bmatrix} \textcircled{-1} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,1)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,-1)] = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

operação	efeito
E	$(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$
C_4	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, 2g_1 + 1)$
C_4^3	$(\pi/a)(2g_2 + 1, -2g_1 - 1)$
$C_2(C_4^2)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(1,0)$	$(\pi/a)(2g_1 + 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(0,1)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, 2g_2 + 1)$
$C_2(1,1)$	$(\pi/a)(2g_2 + 1, 2g_1 + 1)$
$C_2(1,\bar{1})$	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, -2g_1 - 1)$

Quando $g_1 = g_2$, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{11}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} &= \left[(1)\mathcal{P}_E + (-1)\mathcal{P}_{C_4^2} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,0)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(0,1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} = \\ &= e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (-2g_1-1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (-2g_1-1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (2g_1+1)y]} \neq 0 \end{aligned}$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

As matrizes de representação das operações para M_5 são

$$D^{(M_5)}(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4^2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,0)] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(0,1)] = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,1)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,-1)] = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

operação	efeito
E	$(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$
C_4	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, 2g_1 + 1)$
C_4^3	$(\pi/a)(2g_2 + 1, -2g_1 - 1)$
$C_2(C_4^2)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(1,0)$	$(\pi/a)(2g_1 + 1, -2g_2 - 1)$
$C_2(0,1)$	$(\pi/a)(-2g_1 - 1, 2g_2 + 1)$
$C_2(1,1)$	$(\pi/a)(2g_2 + 1, 2g_1 + 1)$
$C_2(1,\bar{1})$	$(\pi/a)(-2g_2 - 1, -2g_1 - 1)$

Quando $g_1 = g_2$, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{11}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} &= \left[(1)\mathcal{P}_E + (-1)\mathcal{P}_{C_4^2} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,0)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(0,1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} = \\ &= e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (-2g_1-1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (-2g_1-1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (2g_1+1)y]} \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{12}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} &= \left[(-1)\mathcal{P}_{C_4} + (1)\mathcal{P}_{C_4^3} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,1)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(1,-1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} = \\ &= -e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (2g_1+1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (-2g_1-1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (-2g_1-1)y]} \neq 0 \end{aligned}$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

As matrizes de representação das operações para M_5 são

$$D^{(M_5)}(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}(C_4^2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,0)] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(0,1)] = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,1)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{(M_5)}[C_2(1,-1)] = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Quando $g_1 = g_2$, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{11}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} &= \left[(1)\mathcal{P}_E + (-1)\mathcal{P}_{C_4^2} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,0)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(0,1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} = \\ &= \boxed{e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]}} \boxed{-e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (-2g_1-1)y]}} + \boxed{e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (-2g_1-1)y]}} \boxed{-e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (2g_1+1)y]}} \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{12}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} &= \left[(-1)\mathcal{P}_{C_4} + (1)\mathcal{P}_{C_4^3} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,1)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(1,-1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]} = \\ &= \boxed{-e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (2g_1+1)y]}} + \boxed{e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (-2g_1-1)y]}} + \boxed{e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_1+1)y]}} \boxed{-e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (-2g_1-1)y]}} \neq 0 \end{aligned}$$

Ambas têm projeções não nulas e são LI, mas são os mesmos conjuntos de vetores de onda. Dessa forma, qualquer um dos índices de coluna pode ser utilizado: $(2g_1 + 1, 2g_1 + 1)_1$.



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Aplicando os operadores de projeção em $(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$, encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{11}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_2+1)y]} &= \left[(1)\mathcal{P}_E + (-1)\mathcal{P}_{C_4^2} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,0)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(0,1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_2+1)y]} = \\ &= e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_2+1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (-2g_2-1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (-2g_2-1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_1-1)x + (2g_2+1)y]} \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{12}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_2+1)y]} &= \left[(-1)\mathcal{P}_{C_4} + (1)\mathcal{P}_{C_4^3} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,1)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(1,-1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_1+1)x + (2g_2+1)y]} = \\ &= -e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_2-1)x + (2g_1+1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_2+1)x + (-2g_1-1)y]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(2g_2+1)x + (2g_1+1)y]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] [(-2g_2-1)x + (-2g_1-1)y]} \neq 0 \end{aligned}$$

Novamente, ambos têm projeções não-nulas e são LI, mas neste caso são conjuntos diferentes de vetores de onda. Então, os vetores da estrela para a representação M_5 são, a menos de um fator $\frac{\pi}{a}$:

$$(2g_1 + 1, 2g_1 + 1)_1; (2g_1 + 1, 2g_2 + 1)_1; (2g_1 + 1, 2g_2 + 1)_2.$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Aplicando os operadores de projeção em $(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$, encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{11}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_1+1)x + (2g_2+1)y \right]} &= \left[(1)\mathcal{P}_E + (-1)\mathcal{P}_{C_4^2} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,0)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(0,1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_1+1)x + (2g_2+1)y \right]} = \\ &= e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_1+1)x + (2g_2+1)y \right]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(-2g_1-1)x + (-2g_2-1)y \right]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_1+1)x + (-2g_2-1)y \right]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(-2g_1-1)x + (2g_2+1)y \right]} \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{12}^{(M_5)} e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_1+1)x + (2g_2+1)y \right]} &= \left[(-1)\mathcal{P}_{C_4} + (1)\mathcal{P}_{C_4^3} + (1)\mathcal{P}_{C_2(1,1)} + (-1)\mathcal{P}_{C_2(1,-1)} \right] e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_1+1)x + (2g_2+1)y \right]} = \\ &= -e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(-2g_2-1)x + (2g_1+1)y \right]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_2+1)x + (-2g_1-1)y \right]} + e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(2g_2+1)x + (2g_1+1)y \right]} - e^{i\left[\frac{\pi}{a}\right] \left[(-2g_2-1)x + (-2g_1-1)y \right]} \neq 0 \end{aligned}$$

Novamente, ambos têm projeções não-nulas e são LI, mas neste caso são conjuntos diferentes de vetores de onda. Então, os vetores da estrela para a representação M_5 são, a menos de um fator $\frac{\pi}{a}$:

$$(2g_1 + 1, 2g_1 + 1)_1; (2g_1 + 1, 2g_2 + 1)_1; (2g_1 + 1, 2g_2 + 1)_2.$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Se $g_1 = g_2$, a estrela é composta por 4 vetores:

$(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$	$(\pi/a) (2g_1 + 1, -2g_1 - 1)$
$(\pi/a) (-2g_1 - 1, 2g_1 + 1)$	$(\pi/a) (-2g_1 - 1, -2g_1 - 1)$

Se $g_1 \neq g_2$, a estrela é composta por 8 vetores:

$(\pi/a) (2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$	$(\pi/a) (2g_2 + 1, 2g_1 + 1)$
$(\pi/a) (2g_1 + 1, -2g_2 - 1)$	$(\pi/a) (2g_2 + 1, -2g_1 - 1)$
$(\pi/a) (-2g_1 - 1, 2g_2 + 1)$	$(\pi/a) (-2g_2 - 1, 2g_1 + 1)$
$(\pi/a) (-2g_1 - 1, -2g_2 - 1)$	$(\pi/a) (-2g_2 - 1, -2g_1 - 1)$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Voltando ao problema de se determinar os autovalores de energia dos estados eletrônicos para o ponto $\mathbf{M}$, vamos considerar o caso da representação irredutível M_1 (estado de mais baixa energia). Os vetores de onda desse estado são do tipo $(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_1 + 1)$ e $(\pi/a)(2g_1 + 1, 2g_2 + 1)$ e as ondas planas simetrizadas e normalizadas são:

$$\psi_{g_1 g_1}^{(M_1)} = \frac{1}{2a} \{ e^{i(\pi/a)[(2g_1+1)x+(2g_1+1)y]} + e^{i(\pi/a)[(2g_1+1)x-(2g_1+1)y]} + \\ + e^{i(\pi/a)[-(2g_1+1)x+(2g_1+1)y]} + e^{i(\pi/a)[-(2g_1+1)x-(2g_1+1)y]} \}$$

$$\psi_{g_1 g_2}^{(M_1)} = \frac{1}{2\sqrt{2}a} \{ e^{i(\pi/a)[(2g_1+1)x+(2g_2+1)y]} + e^{i(\pi/a)[(2g_1+1)x-(2g_2+1)y]} + \\ + e^{i(\pi/a)[-(2g_1+1)x+(2g_2+1)y]} + e^{i(\pi/a)[-(2g_1+1)x-(2g_2+1)y]} + \\ + e^{i(\pi/a)[(2g_2+1)x+(2g_1+1)y]} + e^{i(\pi/a)[(2g_2+1)x-(2g_1+1)y]} + \\ + e^{i(\pi/a)[-(2g_2+1)x+(2g_1+1)y]} + e^{i(\pi/a)[-(2g_2+1)x-(2g_1+1)y]} \}$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Para se determinar os autovalores de energia dos estados eletrônicos que pertencem à representação irredutível M_1 , resolve-se a equação secular

$$\det \left\langle \varphi_n \left| H - \varepsilon \right| \psi_{\mu}^{(\Gamma)} \right\rangle = 0$$

combinação das funções simetrizadas $\psi_{g_1 g_1}^{(M_1)}$ e $\psi_{g_1 g_2}^{(M_1)}$ somadas para todos os valores de g_1 e g_2 permitidos. Como não é possível somar os infinitos termos, na prática essa soma deve ser truncada em algum ponto.

No caso da energia potencial cristalina:

$$U(x, y) = -2V_0 \cos \left[\frac{2\pi}{a} (x + y) \right] = -2V_0 \left[\frac{e^{i \left[\frac{2\pi}{a} (x+y) \right]} - e^{-i \left[\frac{2\pi}{a} (x+y) \right]}}{2} \right] = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

temos que $U_{\mathbf{G}_1} = U_{\mathbf{G}_2} = -V_0$, onde $\mathbf{G}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 1)$ e $\mathbf{G}_2 = \frac{2\pi}{a} (-1, -1)$

$$\varepsilon - H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_m)^2 + V_0 + \varepsilon \quad \text{onde} \quad \vec{G}_m = g_1 \frac{2\pi}{a} \hat{i} + g_2 \frac{2\pi}{a} \hat{j}, \quad g_1, g_2 = \text{inteiros}$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Para se determinar os autovalores de energia dos estados eletrônicos que pertencem à representação irredutível M_1 , resolve-se a equação secular

$$\det \left\langle \varphi_n \left| H - \varepsilon \right| \psi_{\mu}^{(\Gamma)} \right\rangle = 0$$

combinação das funções simetrizadas $\psi_{g_1 g_1}^{(M_1)}$ e $\psi_{g_1 g_2}^{(M_1)}$ somadas para todos os valores de g_1 e g_2 permitidos. Como não é possível somar os infinitos termos, na prática essa soma deve ser truncada em algum ponto.

Inicialmente, vamos considerar somente $g_1 = g_2 = 0$, ou seja, só uma onda plana do tipo $(\pi/a)(1,1)$. A equação secular só terá o element (1,1), é linear e devemos ter

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-x-y]} \left| \varepsilon - H \right| \frac{1}{2a} \left\{ e^{i(\pi/a)[x+y]} + e^{i(\pi/a)[x-y]} + e^{i(\pi/a)[-x+y]} + e^{i(\pi/a)[-x-y]} \right\} \right\rangle = 0$$

$$\frac{1}{2} \left[\varepsilon - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + V_0 \right] = 0 \Rightarrow \boxed{\varepsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - V_0} \Rightarrow \text{energia do estado } \mathbf{k} = \pi/a(1,1) \text{ (ponto M)} \\ \text{e seus equivalentes utilizando uma única} \\ \text{onda plana na expansão.}$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Vamos considerar, agora, 3 ondas planas: **1)** $g_1 = g_2 = 0 \Rightarrow (\pi/a)(1,1)$; **2)** $g_1 = 1(0)$ e $g_2 = 0(1) \Rightarrow (\pi/a)(3,1)$ e $(\pi/a)(1,3)$; **3)** $g_1 = g_2 = 1 \Rightarrow (\pi/a)(3,3)$. A equação secular será uma matriz 3×3 , onde:

- elemento (1,1)

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-x-y]} \left| \mathcal{E} - H \right| \frac{1}{2a} \{ e^{i(\pi/a)[-x-y]} + e^{i(\pi/a)[-x+y]} + e^{i(\pi/a)[x-y]} + e^{i(\pi/a)[x+y]} \} \right\rangle = \frac{1}{2} \left[\mathcal{E} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + V_0 \right]$$

- elementos (1,2) e (2,1)

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-x-y]} \left| \mathcal{E} - H \right| \frac{1}{2\sqrt{2}a} \{ e^{i(\pi/a)[-x-3y]} + e^{i(\pi/a)[x+3y]} + e^{i(\pi/a)[-3x+y]} + e^{i(\pi/a)[3x-y]} + \right. \\ \left. + e^{i(\pi/a)[-3x-y]} + e^{i(\pi/a)[-x+3y]} + e^{i(\pi/a)[x-3y]} + e^{i(\pi/a)[3x+y]} \} \right\rangle = 0$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

- elementos (1,3) e (3,1)

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-x-y]} \left| \mathcal{E} - H \right| \frac{1}{2a} \left\{ e^{i(\pi/a)[-3x-3y]} + e^{i(\pi/a)[-3x+3y]} + e^{i(\pi/a)[3x-3y]} + e^{i(\pi/a)[3x+3y]} + \right\} \right\rangle = \frac{1}{2} V_0$$

- elemento (2,2)

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-x-3y]} \left| \mathcal{E} - H \right| \frac{1}{2\sqrt{2}a} \left\{ e^{i(\pi/a)[-x-3y]} + e^{i(\pi/a)[x+3y]} + e^{i(\pi/a)[-3x+y]} + e^{i(\pi/a)[3x-y]} + \right. \right. \\ \left. \left. + e^{i(\pi/a)[-3x-y]} + e^{i(\pi/a)[-x+3y]} + e^{i(\pi/a)[x-3y]} + e^{i(\pi/a)[3x+y]} \right\} \right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\mathcal{E} - \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right]$$

- elementos (2,3) e (3,2)

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-x-3y]} \left| \mathcal{E} - H \right| \frac{1}{2a} \left\{ e^{i(\pi/a)[-3x-3y]} + e^{i(\pi/a)[-3x+3y]} + e^{i(\pi/a)[3x-3y]} + e^{i(\pi/a)[3x+3y]} + \right\} \right\rangle = 0$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

- elemento (3,3)

$$\left\langle \frac{1}{a} e^{i(\pi/a)[-3x-3y]} \left| \mathcal{E} - H \right| \frac{1}{2a} \left\{ e^{i(\pi/a)[-3x-3y]} + e^{i(\pi/a)[-3x+3y]} + e^{i(\pi/a)[3x-3y]} + e^{i(\pi/a)[3x+3y]} \right\} \right\rangle = \frac{1}{2} \left[\mathcal{E} - \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right]$$

$\xrightarrow[\text{secular}]{\text{equação}}$

$$\det \begin{vmatrix} \mathcal{E} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + V_0 & 0 & V_0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mathcal{E} - \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right] & 0 \\ V_0 & 0 & \mathcal{E} - \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \end{vmatrix} = 0$$

$\xrightarrow{\text{autovalores}}$

$$\left[\mathcal{E} - \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right] \left[\left(\mathcal{E} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + V_0 \right) \left(\mathcal{E} - \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right) - V_0^2 \right] = 0$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

Autovalores $\Rightarrow$ 3 ondas planas na expansão

$$\mathcal{E}_0 = \left(\frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - \frac{V_0}{2} \right) - \left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + \frac{V_0}{2} \right) \sqrt{1 + \frac{V_0^2}{\left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + \frac{V_0}{2} \right)^2}}$$

$$\mathcal{E}_1 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$\mathcal{E}_2 = \left(\frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - \frac{V_0}{2} \right) + \left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + \frac{V_0}{2} \right) \sqrt{1 + \frac{V_0^2}{\left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + \frac{V_0}{2} \right)^2}}$$

O estado com representação irreduzível M_1 de energia mais baixa $\mathcal{E}_0$, quando utilizamos só uma onda plana simetrizada, tem energia mais alta do que o estado de energia mais baixa quando utilizamos 3 ondas planas simetrizadas, mostrando que ao melhorarmos a representação da função de onda, a energia do estado diminui. Podemos observar, também, que apareceram 2 estados excitados cujas energias são $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$, bastante elevadas em relação à $\mathcal{E}_0$.

Autovalor $\Rightarrow$ 1 onda plana na expansão

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - V_0$$



Classificação dos estados eletrônicos



Método da Expansão em Ondas Planas

Exemplo: Rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a

O próximo passo, para que a representação da função de onda seja ainda melhor, é considerar mais ondas planas na expansão como, por exemplo, introduzir também: $g_1 = g_2 = 2$; $g_1 = 2(0)$ e $g_2 = 0(2)$; $g_1 = 2(1)$ e $g_2 = 1(2)$. As soluções da equação secular 6×6 resultante serão energias $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$ mais baixas que as encontradas anteriormente, com somente 3 funções na expansão, e mais outras três energias associadas a mais outros três estados excitados.

Continuando o procedimento, ao atingir certo número N de ondas planas simetrizadas, as energias de interesse passam a ser insensíveis ao aumento adicional do número de ondas planas, dentro de um certo critério de precisão pré-estabelecido. Quando esta situação é atingida, diz-se que o processo *convergiu* em termos de base.

As energias do ponto **M** devem ser determinadas representação por representação, procedendo-se da mesma maneira e, de forma análoga, obtêm-se as energias dos outros pontos da ZB. Um gráfico da energia com relação a diversas direções de alta simetria da ZB resulta no que se chama *faixas de energia*.