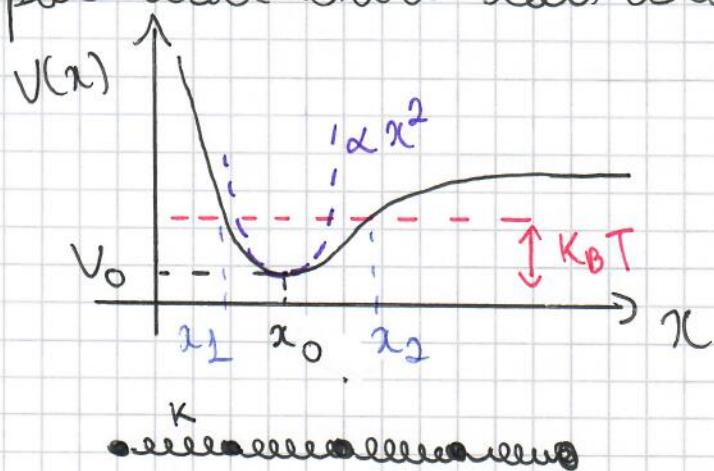


(1)

- Modelos 1D para sólidos.

A partir deste ponto do curso vamos incorporar a periodicidade do arranjo dos átomos em um sólido à nossa teoria. Para um primeiro contato, e apresentação de conceitos chave, é suficiente considerarmos exemplos 1D. Depois prosseguiremos para o caso geral.

Em nossas discussões acerca dos diferentes tipos de sólidos nos deparamos com situações nas quais a configuração de menor energia corresponde aos átomos separados por uma distância de equilíbrio. Por simplicidade considere um sistema de átomos em uma dimensão com o potencial entre dois átomos vizinhos dado por



$$V(x) \approx V(x_0) + \frac{K}{2} (x - x_0)^2 + \dots$$

$$K = V''(x_0)$$

Aproximação harmônica
Boa para baixas temperaturas = pequenos desvios do equilíbrio.

Convençionaremos chamar $x_0 \equiv a$,

$a \rightarrow$ espaçamento de rede

a nada mais é que a distância entre sítios vizinhos. Nosso programa terá duas etapas:

- Similarmente investigaremos a dinâmica do cristal, ou seja pequenos desvios do equilíbrio
- Depois vamos investigar qual é a dinâmica de um elétron em uma rede periódica (cristal em equilíbrio)

②
Obviamente, o problema geral acopla esses dois problemas, mas vamos estudar inicialmente esses limites desacoplados para entendermos melhor a física do sistema.

- Compressibilidade para $T=0$

Se aplicarmos uma força nas extremidades de nossa cadeia de átomos para comprimi-los (aplicar pressão) temos, dentro da aproximação harmônica:

$$-K(\delta x) = F, \quad \delta x < 0 \text{ (compressão)} \\ F > 0 \text{ (pressão)}$$

Essa é uma descrição da elasticidade ou compressibilidade:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \text{ (geral)}; \quad \beta = -\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial F} \text{ (1D)}$$

Atenção: aqui $\beta \neq K_B T$! Essa também é a notação usual para compressibilidade. $T=S=0$!

O comprimento da cadeia é $L = N a$ $\rightarrow$ # de átomos o mesmo $\forall$ parâmetros
A força gera um deslocamento δx : $F = -K \delta x = -K \frac{\delta L}{N}$
Nesse modo $\beta = -\frac{1}{Na} \left(-\frac{N}{K} \right) = \frac{1}{Ka}$

De nossa discussão inicial lembramos que K dá a rigidez do cristal. Quanto mais rígido, menos compressível. e vice-versa

- Som

Em um fluido isotrópico e compressível, a velocidade do som no meio é dada por

$$c = \sqrt{\frac{1}{\rho \beta}}, \quad \rho \rightarrow \text{densidade de massa} \\ \beta \rightarrow \text{compressibilidade adiabática}$$

Em um sólido real a compressibilidade é anisotrópica em geral e a velocidade do som depende da direção de propagação. Contudo, em nosso modelinho ± 0 , esse não é um problema! (3)

$$\rho = m/a, \quad m \rightarrow \text{massa de cada átomo}$$

$$\left[\rho = M/L = \frac{N_0 m}{N_0 a} = m/a \right]$$

$$c = \sqrt{\frac{1}{(\frac{m}{a}) \cdot (\frac{1}{ka})}} \Rightarrow \boxed{c = \sqrt{\frac{ka^2}{m}}}$$

Essa é a velocidade do som em nosso sólido.

- Vibrações de uma cadeia monoatômica.

Vamos estudar a seguinte cadeia de átomos



posições de equilíbrio
do n -ésimo átomo

Cadeia harmônica

$$\boxed{x_n^{eq} = na}, \quad n = 1, \dots, L$$

A energia potencial total dessa cadeia harmônica é:

$$\begin{aligned} V &= \sum_i V_{ij} = \sum_i V_i (x_{i+1} - x_i) = \frac{K}{2} \sum_i (x_{i+1} - x_i - a)^2 \\ &= \frac{K}{2} \sum_i (x_{i+1} - x_i + \underbrace{x_i^{eq} - x_i^{eq}}_{x_{i+1}^{eq} - x_i^{eq}} - a)^2 = \frac{K}{2} \sum_i [\delta x_{i+1} - \delta x_i]^2, \end{aligned}$$

em que introduzimos os (pequenos) desvios das posições de equilíbrio:

$$\boxed{\delta x_n \equiv x_n - x_n^{eq}}$$

A força na n -ésima massa na cadeia é:

$$F_n = -\frac{\partial V}{\partial x_n} = K (\delta x_{n+1} - \delta x_n) + K (\delta x_{n-1} - \delta x_n)$$

e que nos leva à seguinte equação do movimento

$$m \delta \ddot{x}_n = K (\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n)$$

④
Temos, como previsto, um sistema de equações diferenciais lineares acopladas. Buscamos então os modos normais do sistema:

$$\delta x_m = A e^{i\omega t - iKx_m^{eq}} = A e^{i\omega t - iKa}$$

Nossa solução é uma oscilação coletiva na qual todas as partículas se movem com a mesma frequência e mesmo vetor de onda. Substituindo esse palpite em nossa equação:

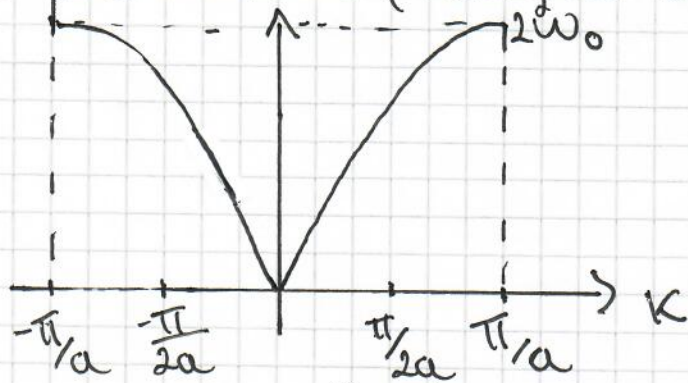
$$-m\omega^2 A e^{i\omega t - iKa} = K A e^{i\omega t} \left[e^{-iKa(n+1)} + e^{-iKa(n-1)} - 2e^{-iKan} \right]$$

$$m\omega^2 = -K \left[e^{-iKa} + e^{iKa} - 2 \right]$$

$$\omega = \underbrace{\left(\frac{K}{m} \right)^{1/2}}_{=\omega_0} \left[2 - 2\cos(Ka) \right]^{1/2} = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \right|$$

tomamos apenas $\omega \geq 0$.

Obteremos assim a relação de dispersão para o problema (relação entre frequência e vetor de onda)



Vamos agora explorar vários aspectos dessa nossa solução.

→ A solução é periódica com período $2\pi/a$

$$\omega(k + 2\pi/a) = \omega(k) \Rightarrow -\pi/a \leq k \leq \pi/a$$

Esse é um exemplo de um importante princípio:

"Um sistema com periodicidade a no espaço real, é periódico no espaço recíproco (espaço- $\vec{k}$) com periodicidade $2\pi/a$ "

Essa unidade periódica no espaço- k é conhecida como zona de Brillouin. Esse é um conceito chave desse curso. (5)

A "primeira zona de Brillouin" é a célula unitária no espaço- k centrada ao redor de $k=0$. Essa é a mostrada em nossa figura da dispersão. Fica subentendida a periodicidade de $2\pi/a$.

Os pontos $k = \pm\pi/a$ constituem a borda da zona de Brillouin. Esses são pontos simétricos com respeito a $k=0$ e separados por $2\pi/a$.

Na verdade, essa periodicidade já está embutida em nosso palpite para a solução da eq. do movimento:

$$\delta x_m = A e^{i\omega t - i(k + 2\pi/a)ma} = A e^{i\omega t - iKma} e^{-i2\pi m}$$

Ou seja, a solução é invariante sob a translação $k \rightarrow k + 2\pi/a$, indicando a periodicidade. Na verdade, podemos gerar toda uma família de soluções equivalentes se fizermos:

$$k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}p, \quad p \in \mathbb{Z}, \quad \text{pois } e^{-i2\pi mp} = 1!$$

Na verdade, descobrimos algo interessante:

$$e^{-i2\pi mp} = e^{-i(ma) \cdot \left(\frac{2\pi p}{a}\right)} = e^{-i x_m G_p} = 1$$

$$G_p \equiv \frac{2\pi}{a}p \quad \text{e} \quad x_m = ma \quad (\text{equilíbrio}).$$

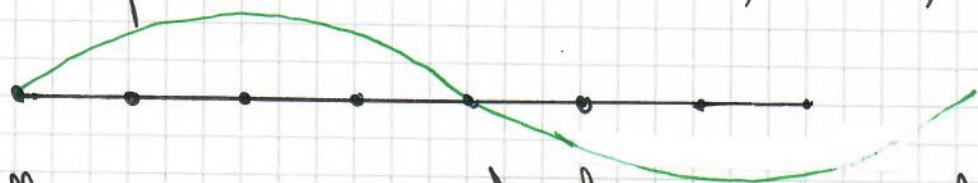
Assim como $x_m = ma$ define uma rede no espaço real, G_p define uma rede no espaço recíproco, conhecida como rede recíproca. G_p gera todos os pontos equivalentes a $k=0$! Dado uma rede no espaço real, sempre podemos definir

G_m por meio da relação: $e^{i x_m G_m} = 1$. (6)

Assim, os pontos K e $K+G_m$ são equivalentes.

Depois desse importante interlúdio, vamos agora retornar ao estudo da relação de dispersão que encontramos.

Primeiramente, tomemos o limite de grandes comprimentos de onda, $\lambda \gg a$, $\Rightarrow K = 2\pi/\lambda \rightarrow 0$.



Nesse caso, a estrutura discreta e periódica da rede é "irrelevante" e esperamos uma solução do contínuo ou hidrodinâmica:

$$\omega(K) \approx 2\omega_0 \frac{Ka}{2} = \underbrace{\omega_0 a}_c K = cK, \quad c = a \sqrt{\frac{\rho_{\text{mola}}}{m}}$$

Vemos que, de fato, as excitações de baixa energia são ondas sonoras como antecipado em nossas discussões gerais. Contudo, se K aumenta, o caráter discreto e periódico da rede entra em cena. Em particular, o espaçamento da rede a fornece um "cutoff" natural para a teoria e não precisamos, por exemplo, impor a frequência de Debye (contudo, fazemos isso! É muito conveniente na verdade, pois dá a escala de energia, similar a TF). De modo geral, definimos a "velocidade de grupo"

$$v = \frac{d\omega}{dK}$$

Naturalmente $v \approx c$ para K pequeno, mas $v \rightarrow 0$ para $K = \pm \pi/a$ (outro princípio geral!)

Agora estamos em posição de fazer uma conexão com a teoria de Hele e Einstein. Para iniciar, vamos aplicar condições periódicas de contorno:

$$x_{n+N} \equiv x_n, \quad N = \text{número de massas}$$

$$e^{i\omega t - iK(N+n)a} = e^{i\omega t - iKna}$$

$$\Rightarrow e^{iKNa} = 1 \Rightarrow KNa = 2\pi p, \quad p \in \mathbb{Z}$$

E, novamente, chegamos a uma quantização para K

$$K = \frac{2\pi p}{Na} = \frac{2\pi p}{L}, \quad L = Na = \text{tamanho linear da cadeia.}$$

Podemos agora contar o número de modos normais:

$$\begin{aligned} \text{Número total de modos} &= \frac{\text{Intervalo de } K}{\text{Espaçamento de níveis } K} \\ &= \frac{2\pi/a}{2\pi/(Na)} = N \end{aligned}$$

1ª zona de Brillouin
 $\Delta K = K_{n+1} - K_n = \frac{2\pi}{Na}$

Uei se, há um modo normal por partícula. Essa foi a imposição de Hele para regularizar sua teoria!

- Fônons

Faremos agora um salto importante da física clássica para a física quântica:

Correspondência Quântica: Se o sistema clássico quadrático possui um modo normal de oscilação de frequência ω o sistema quântico correspondente possuirá autoestado com energia:

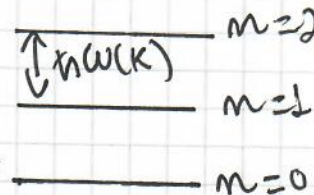
$$E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$$

Esse resultado é bem conhecido para o caso de um único oscilador, mas aqui afirmamos que ele é válido para N osciladores.

Para um dado vetor de onda $\vec{k}$ há muitos estados possíveis. O estado fundamental corresponde a $n=0$. O primeiro estado excitado corresponde a $n=1$ e possui energia $\hbar\omega(\vec{k})$ maior. Estados de mais alta energia são construídos aumentando n . Cada uma das excitações desse modo normal é conhecido como fônon

fônon = um quanta de vibração
(quase partícula)

Uma consequência de pensarmos os fônons como partículas é que podemos associar uma estatística. Fônons são bósons $\Rightarrow$ podemos colocar um número arbitrário de fônons em um modo normal $\Rightarrow n = 0, 1, 2, \dots, \infty$



Quantização modos normais $\Rightarrow$ bósons.

Contudo, por não haver uma lei de conservação no que tange o número de modos normais temos que essas quase partículas, por exemplo o fônon, não possuem seu número conservado o que nos leva a $\mu = 0$.

Com esse conhecimento, podemos facilmente calcular a energia interna

$$E = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k}) \left[M_B(\hbar\omega(\vec{k})) + \frac{1}{2} \right], \quad M_B(\hbar\omega(\vec{k})) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(\vec{k})} - 1}$$

com $C_V = \frac{1}{N} \frac{dE}{dT}$.

É conveniente trocarmos essa soma em $\sum_K$ por uma integral. Mas devemos agora nos lembrar que $K \in 1^a \text{ BZ}$, contido na 1^a zona de Brillouin, ou $K \in [-\pi/a, \pi/a]$ (9)

$$\sum_K \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \dots$$

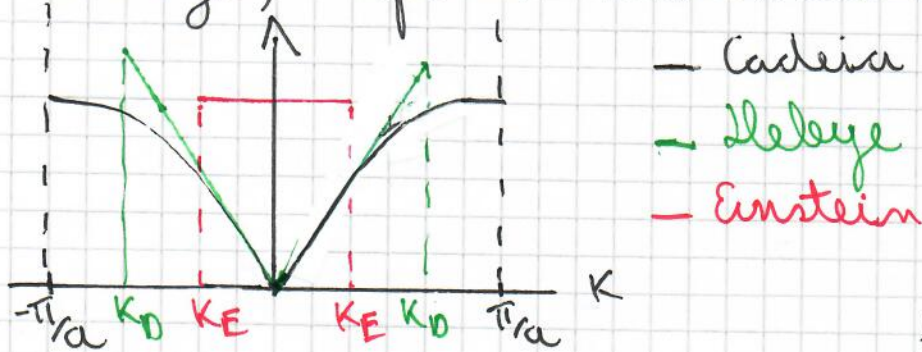
Para verificarmos que essa é uma substituição válida, podemos contar o $\#$ de modos normais:

$$\# \text{ modos normais} = \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK = La = N,$$

como deveria. A expressão para energia fica:

$$E = Na \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \hbar \omega(K) \left[n_B(\hbar \omega(K)) + \frac{1}{2} \right] dK,$$

que é idêntica às expressões de Einstein e Debye, "apenas" trocando a dispersão!



A estrutura física da solução já está nos modelos de Einstein e Debye. A estrutura

periódica da rede é,

contudo, essencial para criarmos cutoffs arbitrários. Temos assim um entendimento muito mais completo do sistema que largo mão de um avançado modelo microscópico. Por fim, notamos que:

$$E = \int d\omega \hbar \omega \left[n_B(\hbar \omega) + \frac{1}{2} \right] g(\omega),$$

Quanto a isso, podemos também introduzir uma densidade de estados $\rho(\omega)$. Contudo, como a relação entre ω e k é mais complicada para sistemas periódicos, o cálculo de $\rho(\omega)$ não é trivial. Veremos alguns exemplos ao longo do curso e nos exercícios.

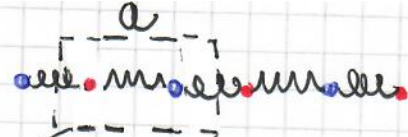
- Momento cristalino ou quase momento

Um fato curioso de pensarmos nos fônons como partículas é que gostaríamos que ele possuísse energia $\hbar\omega(k)$ e momento $\hbar k$ bem definidos. Contudo, sabemos que k é equivalente a $k + G_m$, $G_m = m\pi/a$ é um ponto na rede recíproca. Nesse modo o momento é conservado apenas módulo G_m . A essa quantidade, damos o nome de momento cristalino ou quase momento. Esse é um conceito importante e que encontraremos muitas vezes ao longo do curso.

No presente caso, ele não é relevante pois os fônons são não interagentes. Por isso, não há espalhamento fônon-fônon (requer termos anarmônicos) e o momento é conservado.

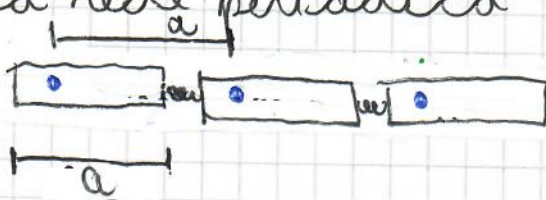
- Vibrações em uma cadeia de átomos.

Vamos agora generalizar nossa discussão anterior para o caso de um sólido 1D composto por dois tipos de átomos (análogo 1D do NaCl). Veremos que novos aspectos fundamentais aparecem nesse caso mais geral. O principal deles é o de célula unitária.



(11)

Célula unitária é a estrutura fundamental do cristal que se repete periodicamente. Sua escolha é arbitrária e ela pode conter um número qualquer de constituintes. Desse modo, a estrutura fundamental de nossa rede não é um átomo, mas sim uma célula unitária. Tipicamente, tomamos um ponto de referência qualquer dentro dessa célula unitária para servir de origem. Importante: essa origem definirá nossa rede periódica



- $r_n = na$, $r_n \rightarrow$ ponto de referência da n -ésima célula
 $L = Na$, $N \rightarrow \#$ de células unitárias
 No nosso exemplo, o número de átomos é
 $N_{\text{átomos}} = 2 \times N$
 $\#$ de constituintes $\leftarrow$ número de células

- $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ (agora relacionado à rede de células unitárias!)
 (1^a BZ)
- $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ (condições periódicas de contorno)

Retornemos a esse conceito muitas vezes durante o curso. O ponto chave que nossa rede é algo abstrato e que seus "pontos" podem acomodar estruturas bastante complexas que são as células unitárias.

$$\begin{vmatrix} (K_1 + K_2) - m\omega^2 & -K_2 - K_1 e^{iKa} \\ -K_2 - K_1 e^{-iKa} & (K_1 + K_2) - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

↪ determinante de $\tilde{K} - m\omega^2 \mathbb{I}$

$$\left[(K_1 + K_2) - m\omega^2 \right]^2 - |K_2 + K_1 e^{iKa}|^2 = 0$$

↪ módulo

$$m\omega^2 = (K_1 + K_2) \pm |K_2 + K_1 e^{iKa}|$$

$$m\omega^2 = (K_1 + K_2) \pm \left[(K_2 + K_1 e^{iKa})(K_2 + K_1 e^{-iKa}) \right]^{1/2}$$

$$m\omega^2 = (K_1 + K_2) \pm \left[K_2^2 + K_1^2 + 2K_1 K_2 (e^{iKa} + e^{-iKa}) \right]^{1/2}$$

$2\cos'' Ka$

⇒ as raízes $\omega \geq 0$ são então:

$$\omega_{\pm} = \left[(K_1 + K_2)/m \pm \frac{1}{m} (K_2^2 + K_1^2 + 2K_1 K_2 \cos Ka)^{1/2} \right]^{1/2},$$

que é uma dispersão mais complicada que aquela da cadeia monoatômica.

- Em cada célula unitária só temos um valor de K . Contudo, para cada K temos dois modos normais. Isso nos leva a $2N$ modos normais, ou um modo normal por grau de liberdade, concordando com a intuição de Debye
- Esse é um resultado geral: o número de modos normais, ou ramos, por valor de K , é igual ao número de componentes da célula unitária.

- Modo acústico:
 $\omega \approx cK$ para $K \rightarrow 0$.
 Sempre presente.
- Modo óptico.
 Mais alta energia e pouco dispersivo, ~ modo de Einstein.

Então vemos como essas ideias gerais aplicam. (12)
 e ao nosso modelo particular vamos tomar o
 caso de uma cadeia diatômica com $m_1 = m_2 = m$.

... K_1 K_2 K_1 K_2 K_1 K_2 K_1 ... Temos agora que especificar
 a posição de cada um
 dos átomos separadamente:
 y_{m-1} y_m y_{m+1} y_{m+2} x_m x_{m+1} x_{m+2} x_{m+3}
 o número de variáveis é igual ao número de
 componentes da célula unitária.

As equações do movimento para esse caso são:

$$\begin{cases} m \delta \ddot{x}_m = K_2 (\delta y_m - \delta x_m) + K_1 (\delta y_{m-1} - \delta x_m) \\ m \delta \ddot{y}_m = K_1 (\delta x_{m+1} - \delta y_m) + K_2 (\delta x_m - \delta y_m) \end{cases}$$

Portanto, buscamos uma solução representando
 uma onda de frequência angular ω e vetor de
 onda k : $\begin{cases} \delta x_m = A_x e^{i(\omega t - kma)} \\ \delta y_m = A_y e^{i(\omega t - kma)} \end{cases}, \omega \geq 0$

Nesse modo, temos que:

$$\begin{cases} -\omega^2 m A_x e^{i\omega t - ikma} = [K_2 A_y + K_1 A_y e^{-ik(-1)a} - (K_1 + K_2) A_x] e^{i\omega t - ikma} \\ -\omega^2 m A_y e^{i\omega t - ikma} = [K_1 A_x e^{-ika} + K_2 A_x - (K_1 + K_2) A_y] e^{i\omega t - ikma} \end{cases}$$

Podemos reorganizar essa equação, convenientemente, em uma notação matricial

$$m\omega^2 \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (K_1 + K_2) & -K_2 - K_1 e^{ika} \\ -K_2 - K_1 e^{-ika} & (K_1 + K_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix},$$

$\tilde{K}$

E rapidamente reconhecemos $m\omega^2$ como autovalores de $\tilde{K}$.

O modo óptico recebe esse nome por ser de mais energética e tipicamente excitado por meio de luz (radiação EM).

Podemos investigar melhor esses modos normais olhando para os autovetores em $k \approx 0$

$$\omega^2 \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix} = (K_1 + K_2)/m \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix}$$

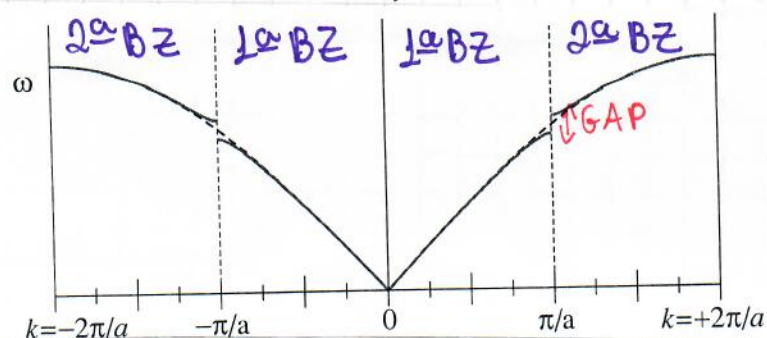
Modo acústico ($\omega^2 = 0$) Modo óptico $\omega^2 = 2(K_1 + K_2)/m$
 $\Rightarrow A_x = A_y = 1$ (em fase) $\Rightarrow A_x = -A_y = 1$ (fora de fase)

Assim como esperado o fônon (modo normal) de mais baixa energia possui as duas massas da célula unitária movendo-se na mesma direção.

• → • → (acústico)

• → ← • (óptico)

Para finalizar podemos estudar essa dispersão na fronteira da primeira zona de Brillouin (1^a BZ). Para isso vamos utilizar o esquema de zona estendido no qual vemos além da 1^a BZ



• Os modos ópticos nada mais são do que a parte relativa da dispersão da 2^a BZ para 1^a BZ. Referimos

a esse processo como desenovelamento de bandas.

- Aparece um gap Δ na fronteira da 1^a BZ
- $\Delta \rightarrow 0$ se $K_1 \rightarrow K_2$ (curva tracejada). Nesse caso recuperamos a dispersão de uma cadeia monoatômica. Contudo, o espaçamento de rede é $a/2$, pois há $2N$ átomos e 1^a BZ $|k| \leq 2\pi/a$.