- Rede recíproca

Como vimos em nossa discussão para os modelos em 1D, a física de ondas em sólido é melhor descrita no espaço recíproco.
Para começar, vamos revisar os conceitos que vimos em uma dimensão $R_n = na$, $n \in \mathbb{Z}$, e os pontos no espaço restrito. $K_1 = K_2 + G_m$, $G_m = 2\pi m/a$, $m \in \mathbb{Z}$. Esses dois pontos são equivalentes.

$$e^{i(K+G_m)x_n} = e^{i(K+G_m)na} = e^{iKna}\, \underbrace{e^{i(2\pi m/a)na}}_{=1} = e^{iKx_n}$$

e temos assim $e^{iG_m R_n} = 1$.

Se generalizarmos esses resultados para 3D, chegamos à seguinte definição:

- Dado uma rede direta de pontos $\vec{R}$, um ponto $\vec{G}$ pertence à rede recíproca se e somente se:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$$

definição da rede recíproca a partir da rede direta

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

- A rede recíproca forma uma rede no espaço recíproco
- Os vetores primitivos dessa rede recíproca são definidos como $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ e obedecem:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\,\delta_{ij} \quad , \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

A partir dessa equação podemos construir os vetores $\vec{b}_i$:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi\, \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_0} \; ; \; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_0}\, \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \; ; \; \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_0}\, \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 ,$$

$V_0 = a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \rightarrow$ volume da célula unitária

Um ponto arbitrário na rede recíproca pode ser escrito como:

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \ , \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

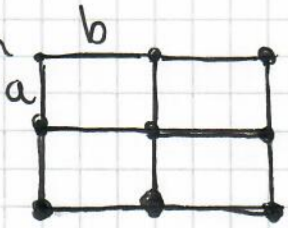
Com essa definição podemos escrever:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = e^{i\sum_{pq} m_p n_q \cancel{\vec{a}_q \cdot \vec{b}_p}^{\,2\pi\delta_{p,q}}} = e^{i\sum_q m_q n_q 2\pi} = 1.$$

Ou seja, essa definição de $\vec{G}$ é consistente e vemos que, de fato, a rede recíproca é também uma rede de Bravais com vetores primitivos $\vec{b}_i$. Por completeza, mencionamos que a rede recíproca da rede recíproca é a própria rede direta original.

- Alguns exemplos:

• Rede retangular

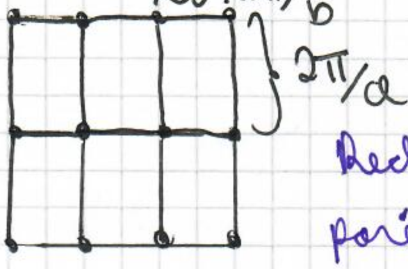


$$\vec{R} = n_1 b\hat{\imath} + n_2 a\hat{\jmath}$$

$A_0 = ab \rightarrow$ área célula unitária

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{ab} a\hat{\imath} \ ; \ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{ab} b\hat{\jmath}$$

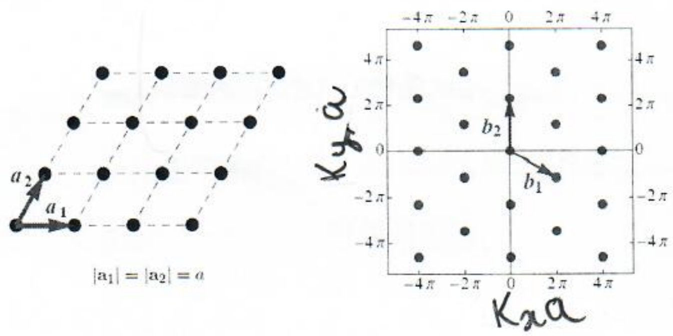
$$\vec{b}_1 = 2\pi/b \ \hat{\imath} \ ; \ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\jmath}$$



Rede retangular, porém girada de 90°.

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

• Rede triangular



$$\vec{a}_1 = a\hat{\imath} \ ; \ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left[\hat{\imath} + \sqrt{3}\hat{\jmath}\right]$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{k}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_y\right)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_y$$

As posições dos sítios no espaço real são:

$$\vec{R}_{\vec{n}} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 = (n_1 + n_2/2) a\hat{\imath} + \sqrt{3}/2 \, n_2 a\hat{\jmath}$$

As posições dos sítios na rede recíproca ficam:

$$\vec{G}_{\vec{m}} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} m_1 \hat{k}_x + \frac{2\pi}{a}\left(\frac{-m_1}{\sqrt{3}} + \frac{2}{\sqrt{3}} m_2\right)\hat{k}_y$$

• Rede FCC

$$\vec{a}_1 = a/2\,(\hat{k}+\hat{j})\ ;\ \vec{a}_2 = a/2\,(\hat{k}+\hat{i})\ ;\ \vec{a}_3 = a/2\,(\hat{i}+\hat{j})$$

$$\Rightarrow V_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3/8\,(\hat{k}+\hat{j}) \cdot [\hat{j} - \hat{i} + \hat{k}] = a^3/4$$

$$\Rightarrow \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_0}\, \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{2\pi}{a^3/4} \cdot a^2/4\,(\hat{j}+\hat{k}-\hat{i}) = \frac{2\pi}{a}(\hat{j}+\hat{k}-\hat{i})$$

$$\Rightarrow \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{k}+\hat{i}-\hat{j})\ ;\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i}+\hat{j}-\hat{k})$$

A rede recíproca da FCC é uma rede BCC com espaçamento $4\pi/a$.

Por vezes, é muito conveniente pensarmos na rede recíproca como a transformada de Fourier da rede real:

$$n(r) = \sum_m \delta(r - an)\text{, densidade de pontos da rede em 1D}$$

Sua transformada é:

$$F[n(r)] = \int dr\, e^{iKr} n(r) = \sum_m \int dr\, e^{iKr} \delta(r - an)$$
$$= \sum_m e^{iKan}$$

Em nossa discussão sobre o modelo tight-binding, aprendemos a avaliar essa soma:

$\sum_n e^{iKna} = \delta_{K,0}$. Contudo, sabemos que os vetores K e $K + G_m$ são equivalentes. Por isso, a resposta mais geral é:

$$F[n(r)] = 2\pi/a \sum_m \delta(K - 2\pi m/a).$$

Para entendermos o fator $2\pi/a$, lembrem-se (4)
da seguinte propriedade da função delta:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\alpha x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(u) \frac{du}{|\alpha|} = 1/|\alpha|$$

$$\Rightarrow \delta(\alpha x) = \delta(x)/|\alpha|$$

Podemos generalizar esse resultado para dim=d

$$F[n(\vec{r})] = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = \frac{(2\pi)^d}{V_0} \sum_{\vec{G}} \delta^{(d)}(\vec{K}-\vec{G})$$

$d \rightarrow$ dimensão e $\delta^{(d)}$ é a função delta de Dirac em d dimensões. V_0 é o volume da célula unitária.

Vemos assim que obtemos funções delta exatamente na posição dos vetores da rede recíproca e temos assim a conexão buscada entre essas duas redes.

Podemos generalizar essa discussão para qualquer função que possua a periodicidade da rede: $g(\vec{r}) = g(\vec{r}+\vec{R})$

$$F[g(\vec{r})] = \int d^d r\, e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} g(\vec{r})$$

$$= \sum_{\vec{R}} \int_{\substack{\text{célula}\\ \text{unitária}}} d^d x\, e^{i\vec{K}\cdot(\vec{x}+\vec{R})} \underbrace{g(\vec{x}+\vec{R})}_{=g(\vec{x})\,!}$$

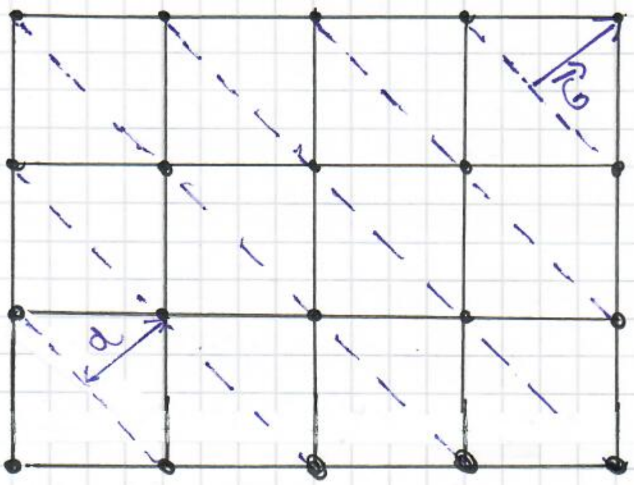
Quebramos em uma soma de integrais sobre cada célula unitária

$$= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \int_{V_0} d^d x\, e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} g(\vec{x})$$

$$= (2\pi)^d \sum_{\vec{G}} \delta^{(d)}(\vec{K}-\vec{G})\, S(\vec{K}), \quad S(\vec{K}) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} d^d x\, e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} g(\vec{x})$$

$S(\vec{K})$ é conhecido como fator de estrutura e é uma quantidade muito importante

Existe uma relação próxima entre vetores (5)
na rede recíproca e família de planos de
rede. Esses planos paralelos contêm todos
os pontos da rede. Naturalmente, há
várias definições possíveis para essas famílias
de planos. Para cada uma dessas famílias
existem vetores da rede recíproca que são
perpendiculares a eles. Em particular se
uma família de planos é separada por uma
distância d, o vetor da rede recíproca
associado a eles possui módulo $2\pi/d$



Considere o conjunto de
planos definido por
pontos $\vec{r}$ tal que
$\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m \Rightarrow e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 1$
Isso faz com que todos
os pontos da rede sejam
membros desses planos,
como requerido. Considere agora dois planos
adjacentes: $\vec{G}\cdot\vec{r}_1 = 2\pi m$ e $\vec{G}\cdot\vec{r}_2 = 2\pi(m+1)$:

$$\vec{G}\cdot(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = 2\pi$$

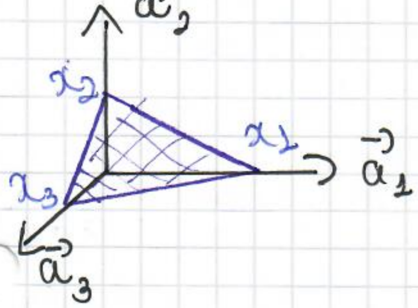
$$\Rightarrow |\vec{r}_2 - \vec{r}_1| \equiv d = 2\pi/|\vec{G}| .$$

Naturalmente, dado um vetor da rede
recíproca $\vec{G}$, somos capazes de construir uma
família de planos de rede separados por
$d = 2\pi/|\vec{G}_{min}|$, onde $\vec{G}_{min}$ é o menor
vetor da rede recíproca paralelo a $\vec{G}$. Aumentar $\vec{G}$ diminui d e deixa de fora pontos da rede.

Essa correspondência entre vetores da rede recíproca e família de planos de rede fornece uma maneira conveniente de especificar a orientação desses planos por meio da direção de sua normal. Os índices de Miller de um plano de rede são as coordenadas do menor vetor da rede recíproca normal àquele plano:

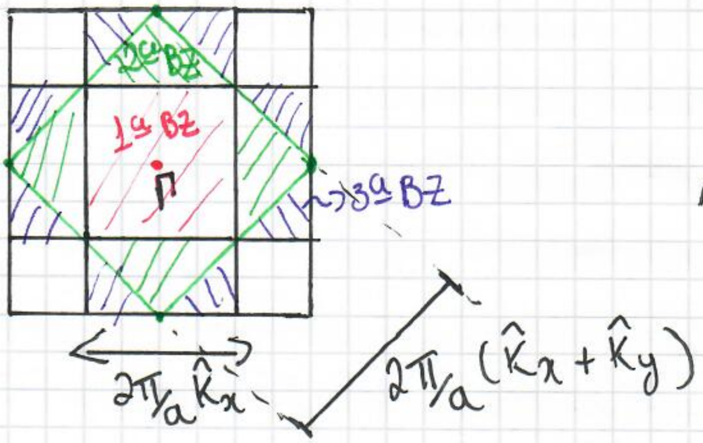
$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad ; \; h, k, l \in \mathbb{Z}$$

Um atalho para descobrir a geometria dos planos da rede é procurar a intersecção de um plano com os eixos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$: x_1, x_2 e x_3, respectivamente: $1/x_1 : 1/x_2 : 1/x_3 = h : k : l$, subentendido que tomamos os menores inteiros.



O último conceito que gostaríamos de abordar é o de zona de Brillouin:
"Uma zona de Brillouin é qualquer célula unitária primitiva da rede recíproca"
Em analogia com a célula de Wigner-Seitz para a rede direta, podemos definir a primeira zona de Brillouin:
"Todos os pontos $\vec{k}$ mais próximos de $\vec{G} = 0$ do que qualquer outro $\vec{G}$ definem a 1ª BZ"

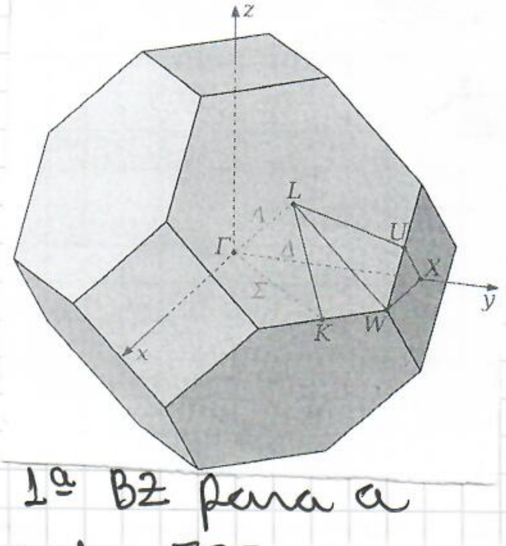
Zonas de Brillouin (BZ's) para a rede quadrada.



- A 1ª BZ é necessariamente conectada, mas as demais são tipicamente compostas de partes desconexas
- As fronteiras das BZ's ocorrem aos pares, são simétricas com respeito ao ponto $\Gamma = (0,0)$ e são separadas por um vetor da rede recíproca $\vec{G}$.
- Cada uma das zonas de Brillouin possui o mesmo volume (ou área no exemplo acima).

Essa é uma condição necessária, pois há um mapa um para um entre cada uma das BZ's e a 1ª BZ. Como nos exemplos em 1d, o número de estados K na 1ª BZ é igual ao número de células unitárias.

Para redes 3d, como a FCC e BCC a 1ª BZ é consideravelmente mais complicada.



1ª BZ para a rede FCC.

Existe uma convenção de rotular pontos no espaço-K por letras (assume eixos cúbicos)

$\Gamma = (0,0,0)$

$X = (1,0,0)\, 2\pi/a$

$K = (3/4, 3/4, 0)\, 2\pi/a$

⋮