

Transporte semiclássico

Eric C. Andrade

20 de outubro de 2020

1 Equações do movimento

Quando discutimos o modelo de Sommerfeld para elétrons livre, obtivemos as seguintes equações do movimento para o elétrons entre sucessivas colisões

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}, \quad (1)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}), \quad (2)$$

que nada mais são do que as equações do movimento clássicas para uma partícula de momento $\hbar \mathbf{k}$ sob a ação de uma força externa \mathbf{F} . Do ponto de vista da mecânica quântica, podemos justificar essas equações dizendo que elas descrevem o movimento de um pacote de onda de elétrons livres centrado em \mathbf{k}

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \exp[i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - E(\mathbf{k}') t)], \quad g(\mathbf{k}') \approx 0 \text{ se } |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| > \Delta k, \quad (3)$$

com \mathbf{k} e \mathbf{r} sendo o momento e a posição média do pacote com a limitação $\Delta r \Delta k \gtrsim 1$ imposta pelo princípio da incerteza de Heisenberg.

Essa abordagem possui uma elegante generalização para o caso de elétrons movendo-se em um potencial periódico, que é conhecida como modelo semiclássico. Nesse caso, queremos descrever o movimento dos elétrons de Bloch sob a ação de um potencial externo $U(\mathbf{r})$. A abordagem direta, seria incluir $U(\mathbf{r})$ na equação de Schrödinger e encontrar os novos autovalores e autoestados. Em muitas situações, contudo, podemos evitar esse caminho mais complicado utilizando o modelo semiclássico. Para tal, começamos nos lembrando que a velocidade de um elétron no estado de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$ é dada por

$$\mathbf{v}_{\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{\alpha}(\mathbf{k}), \quad (4)$$

que é idêntica às Eq. (1). Isso nos motiva a pensar novamente no movimento de um pacote de onda, só que desta vez formado por elétrons de Bloch

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) \exp[-iE_{\alpha}(\mathbf{k}') t], \quad g(\mathbf{k}') \approx 0 \text{ se } |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| > \Delta k. \quad (5)$$

Agora, temos que \mathbf{k} é o momento cristalino e que Δk seja pequeno comparado às dimensões da zona de Brillouin de modo que $E_{\alpha}(\mathbf{k})$ mude pouco entre os diferentes estados que compõe o pacote. Naturalmente,

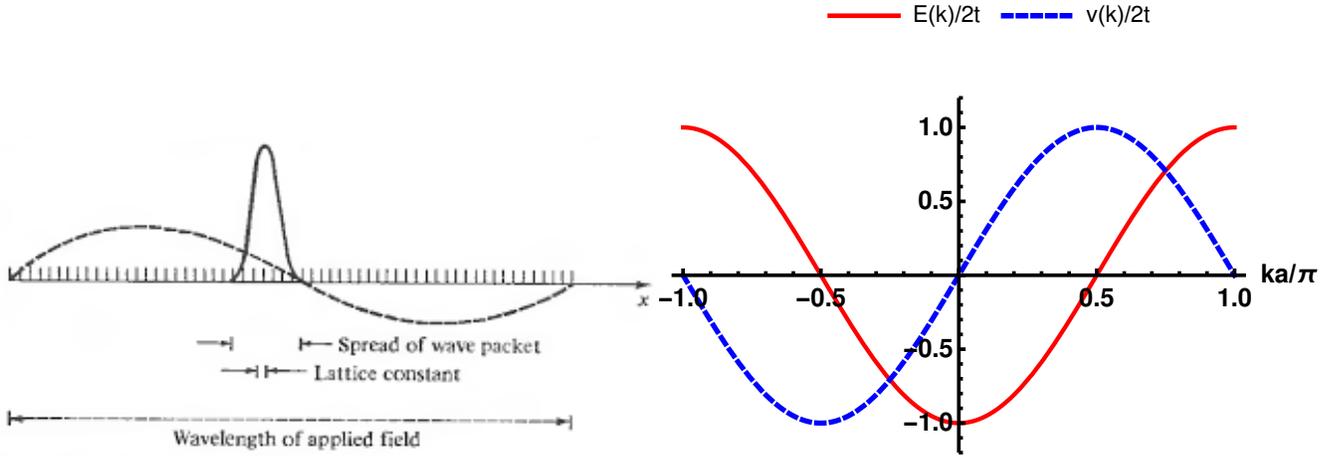


Figura 1: Situação esquemática descrita pelo modelo semiclássico. O comprimento de onda do campo externo é muito maior que as dimensões do pacote de onda dos elétrons de Bloch que se estende por alguns comprimentos de rede. (Direita) Dispersão para uma cadeia linear dentro do modelo tight-binding: $E(k) = -2t \cos(ka)$ e a velocidade $v(k) = \hbar^{-1} dE(k)/dk$.

a velocidade de grupo do pacote $\nabla_{\mathbf{k}}\omega = \nabla_{\mathbf{k}}E_{\alpha}(\mathbf{k})/\hbar = \mathbf{v}_{\alpha}(\mathbf{k})$, Eq. (4).

Esse modelo semiclássico descreve o movimento do pacote de onda na Eq. (5) nas situações nas quais não precisamos especificar a posição do elétron no intervalo $\Delta r \sim 1/\Delta k$, Fig. 1. Em particular, ele descreve a resposta de elétrons de Bloch a um potencial externo que varia muito lentamente sobre as dimensões do pacote, Fig. 1. Portanto, podemos pensar no pacote de onda como uma partícula clássica e, portanto, sua equação de movimento deverá ser similar à Eq. (3). O que faz esse modelo não trivial é que a estrutura de bandas entra na dinâmica e, portanto, somos capazes de capturar efeitos não triviais do potencial periódico que vão além do modelo de elétrons livres.

A energia total dessa partícula semiclássica é simplesmente $E_{\alpha}(\mathbf{k}) + U(\mathbf{r})$, com $U(\mathbf{r})$ sendo o potencial externo tal que $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$. A posição e momento evoluem no tempo de tal forma que a energia total é conservada, o que nos dá

$$\frac{d}{dt} (E_{\alpha}(\mathbf{k}) + U(\mathbf{r})) = \nabla_{\mathbf{k}}E_{\alpha}(\mathbf{k}) \cdot \dot{\mathbf{k}} + \nabla U(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\alpha}(\mathbf{k}) \cdot (\hbar \dot{\mathbf{k}} + \nabla U(\mathbf{r})) = 0,$$

que é satisfeita de maneira geral se

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -\nabla U(\mathbf{r}) = \mathbf{F}, \quad (6)$$

que é idêntica à Eq. (2) como antecipado. As Eqs. (4) e (6) regem a dinâmica dos elétrons de Bloch dentro desse limite de campos externos com longos comprimentos de onda.

1.1 Massa efetiva

Um conceito muito importante que aparece no presente contexto é o de massa efetiva, que dá a inércia com a qual esses elétrons de Bloch respondem às forças externas aplicadas

$$\mathbf{a}_{\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{d}{dt} \mathbf{v}_{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_j \frac{\partial \mathbf{v}_{\alpha}}{\partial k_j} \frac{\partial k_j}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \sum_{ij} \frac{\partial^2 E_{\alpha}}{\partial k_i \partial k_j} \frac{\partial k_j}{\partial t} \hat{k}_i = \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) \cdot (\hbar \dot{\mathbf{k}}),$$

em que definimos o tensor

$$(\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}))_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_\alpha}{\partial k_i \partial k_j}, \quad (7)$$

que é conhecido como tensor massa efetiva. Porque a dispersão $E_\alpha(\mathbf{k})$ não é em geral isotrópica, a aceleração dos elétrons de Bloch não precisa ser paralela à \mathbf{k} . Contudo, esse não é o aspecto mais interessante da massa efetiva. O seu sinal pode ser negativo se estivermos próximos de um ponto de máximo da banda, o que naturalmente ocorre nas proximidades da fronteira da zona de Brillouin. Para ilustrar melhor esse ponto, considere um sistema isotrópico. Nesse caso o tensor é diagonal e podemos escrever $(\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}))_{ij} = m^{*-1} \delta_{ij}$, com

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_\alpha}{\partial k_i^2} \right)^{-1}, \quad (8)$$

com a derivada sendo tomada em qualquer direção. Essa definição reduz-se a algo mais familiar quando consideramos elétrons nos extremos da banda, localizados em $\mathbf{k} = \mathbf{k}_o$

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = E_\alpha(\mathbf{k}_o) \pm \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)^2, \quad (9)$$

com o sinal \pm para o mínimo (máximo) da dispersão, considerando $m^* > 0$ (veja a Fig. 1). Essa nada mais é que a dispersão de uma partícula livre não relativística e todo o efeito do potencial periódico é renormalizar a massa do elétron. Na maior parte dos materiais bem descritos por teoria de bandas, temos que m^* varia entre 0.01 e 10 vezes a massa de repouso do elétron. Se aplicarmos a equação (8) para o grafeno, temos que $m^* \rightarrow \infty$, o que indica que essa definição não se aplica àquele caso como discutimos em detalhes.

Há também sistemas correlacionados conhecidos como férmions pesados. Esses são materiais à base de terras raras – Ce, Yb, Pr, etc, – nos quais m^* chega a ser 1000 vezes maior do que a massa do elétron. Nesse caso, contudo, a teoria de bandas é insuficiente para o seu entendimento e as correlações eletrônicas são as responsáveis pelo aumento por meio do consagrado efeito Kondo. De maneira geral, a massa efetiva captura os efeitos dominantes das interações (elétron-rede ou elétron-elétron) e é um conceito central em física de estado sólido.

Por fim, mencionamos que uma visão mais microscópica da massa efetiva pode ser obtida por meio de uma teoria de perturbação de segunda ordem continuando o procedimento que utilizamos para derivar a Eq. (4). Nesse caso, temos que

$$(\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}))_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{1}{m^2} \sum_{\beta \neq \beta'} \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}}^\beta | p_i | \psi_{\mathbf{k}}^{\beta'} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}}^{\beta'} | p_j | \psi_{\mathbf{k}}^\beta \rangle + \text{h.c.}}{E_\beta(\mathbf{k}) - E_{\beta'}(\mathbf{k})}, \quad (10)$$

que naturalmente possui a forma esperada para uma quantidade obtida por meio de teoria de perturbação de segunda ordem. Microscopicamente, vemos então que as contribuições adicionais para a massa efetiva originam-se de elementos de matriz entre diferentes bandas, rotuladas por β e β' . Bandas próximas de energia maior (menor) dão uma contribuição negativa (positiva) e quanto mais próximas forem as bandas, maior será a contribuição para $1/m^*$.

2 Consequências da dinâmica semiclassica

Vamos agora explorar algumas consequências importantes desta teoria. Inicialmente, vamos mostrar que bandas preenchidas são inertes e não contribuem para a corrente elétrica ou de energia (calor). Antes de começar, vamos provar um importante e útil teorema, o teorema de Kramers. A partir do teorema de Bloch, sabemos que

$$T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (11)$$

com $T_{\mathbf{R}}$ sendo o operador translação por um vetor da rede direta \mathbf{R} . A partir da Eq. (11), podemos então escrever

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}(\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}))^* &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}(\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}))^*, \\ T_{\mathbf{R}}\psi_{-\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{-\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

e podemos deduzir que $(\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}))^* = \psi_{-\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$. Como \mathcal{H} é real, $\mathcal{H} = \mathcal{H}^*$, podemos escrever imediatamente que

$$\mathcal{H}(\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}))^* = E_{\alpha}(\mathbf{k})(\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}))^* \implies \mathcal{H}\psi_{-\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\alpha}(\mathbf{k})\psi_{-\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}),$$

o que nos leva ao resultado procurado

$$E_{\alpha}(\mathbf{k}) = E_{\alpha}(-\mathbf{k}). \quad (12)$$

Esse é o teorema de Kramers. A simetria por trás desse resultado é a simetria de reversão temporal.

2.1 Bandas cheias não conduzem

Esse é um resultado que é verdadeiro para qualquer banda cheia, seja ela parte de um metal ou de isolante. A corrente elétrica carregada por uma banda cheia é

$$\mathbf{j} = (-e) \int_{1^{\text{a}}BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = (-e) \frac{1}{\hbar} \int_{1^{\text{a}}BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}). \quad (13)$$

Aqui consideramos o limite $T \rightarrow 0$ para a função de Fermi-Dirac e omitimos o índice de banda por estarmos nos focando em uma banda cheia específica. Note que, em uma banda cheia, todos os estados disponíveis estão ocupados. Por isso, temos que somar sobre todos os estados da 1ª BZ. De maneira geral, a Eq. (13) é zero porque o deslocamento de todos os elétrons no espaço recíproco não muda nada uma vez que a 1ª BZ é periódica – ou definida um toro d -dimensional – e todos os estados permanecem ocupados. Podemos estabelecer esse resultado diretamente lançando mão do teorema de Kramers. Como $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, temos então que $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(-\mathbf{k})$ e a integral na Eq. (13) anula-se identicamente ao somarmos as duas metades simétricas da primeira zona de Brillouin.

O mesmo argumento mostra que uma banda cheia também não carrega calor. A corrente de energia é dada por

$$\mathbf{j}_q = \int_{1^{\text{a}}BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} E(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}), \quad (14)$$

que é identicamente zero ao integrarmos sobre toda a primeira zona de Brillouin. Isso significa que os elétrons em isolantes não conduzem nem eletricidade nem calor. Note, contudo, que outros graus de

liberdade como os fônons, por exemplo, podem contribuir para a condução térmica em isolantes. Desse modo, apenas banda parcialmente cheias precisam ser consideradas para o cálculo de propriedades de transporte em sólidos. Esses são justamente os elétrons de condução (ou valência) que aparecem no modelo de Drude, fornecendo mais uma justificativa para o imenso sucesso desse modelo fenomenológico.

2.2 Buracos

Um dos maiores sucessos deste modelo semiclássico é a explicação da observação intrigante de uma carga positiva dos portadores como medida pelo coeficiente Hall. Imagine agora que tenhamos uma banda não completamente preenchida, mas acima de semi-preenchimento. Nesse caso, a corrente elétrica é dada por

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= (-e) \int_{\text{ocupado}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = (-e) \int_{1^a BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) - (-e) \int_{\text{vazio}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}), \\ \mathbf{j} &= +e \int_{\text{vazio}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (15)$$

Portanto, a corrente produzida por elétrons em um conjunto de níveis ocupados é a mesma corrente que seria produzida se os níveis vazios fossem ocupados por partículas de carga $+e$ (oposta àquela do elétron) e os níveis eletrônicos estivessem agora desocupados. Portanto, mesmo que microscopicamente a corrente seja carregada por elétrons, pode ser útil pensar nessa corrente como originária de quase partículas com carga positiva que ocupam aqueles níveis da banda não ocupados pelos elétrons. Essas quase partículas são os *buracos*.

Para ganharmos uma maior intuição, vamos considerar uma banda quase cheia e vamos estudar sua dispersão nas proximidades de \mathbf{k}_o , borda da 1ª BZ, ponto no qual $E(\mathbf{k})$ tem seu valor máximo. Podemos então expandir a dispersão ao redor de \mathbf{k}_o utilizando a Eq. (9). A velocidade ao redor desse ponto de máximo é

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{m^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o), \quad (16)$$

e sua aceleração é então

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{\hbar^2}{m^*} \dot{\mathbf{k}} = +e \frac{\hbar^2}{m^*} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}), \quad (17)$$

em que utilizamos a equação do movimento, Eq. (6) para $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H})$, que é o caso de interesse. Vemos então que nessa região, os elétrons originais respondem a um campo externo como se tivessem uma massa negativa. Alternativamente, podemos pensar no movimento dos buracos, que possuem massa positiva e também carga positiva. Ou seja, o conceito de buraco é particularmente útil para bandas quase cheias nas quais temos a massa efetiva dos elétrons negativa.

Por fim, mencionamos que a ideia de buraco dentro da teoria de bandas fornece uma boa analogia para o conceito de antimatéria em física de alta energia. O buraco seria o análogo do pósitron. Nas duas teorias, partícula e antipartícula podem se encontrar e se aniquilar. Em sólidos, esse processo libera alguns eV de energia, dado pelo gap entre as bandas (pense que criamos um par levando um elétron da banda de condução e deixando um buraco na banda de valência). No caos da física de altas energias esse processo libera um milhão de vezes mais energia, como dado pela massa de repouso do elétron.

2.3 Oscilações de Bloch

Considere agora elétrons de Bloch sob a ação de um campo elétrico DC. A equação de movimento semi-clássica nesse caso nos dá

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} \implies \mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t,$$

que é um resultado similar àquele que obtivemos para elétrons livres. Contudo, há uma diferença crucial. Aqui, falamos do momento cristalino que é periódico: $\mathbf{k}(t) \equiv \mathbf{k}(t) + \mathbf{G}$. Desse modo, na medida em que $\mathbf{k}(t)$ cresce e cruza uma fronteira da zona de Brillouin, devemos rebater o seu valor para a face oposta dessa zona. Assim, ele não aumenta indefinidamente como no caso de elétrons livres.

Também é importante observar que a velocidade resultante é periódica, Eq. (4) e Fig. 1. Como $\mathbf{j} = -e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k})$, temos assim que a corrente resultante é oscilatória! Ou seja, um campo elétrico constante induz uma corrente alternada. Esse efeito surpreendente é conhecido como oscilações de Bloch.

O deslocamento efetivo do pacote de onda pode ser encontrado integrando-se a velocidade como função do tempo. Por simplicidade, considere o caso $1d$

$$x = \int_0^t dt v(k) = \int_0^t \frac{dt}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \int_0^t \frac{dk}{\hbar} \frac{dt}{dk} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{1}{eE} [E(k(0)) - E(k(t))]. \quad (18)$$

Portanto, o deslocamento é zero após um período. Esse resultado é um reflexo do fato de que bandas cheias não carregam corrente (veja Eq. (13) em que temos que somar sobre toda zona de Brillouin). Podemos também determinar o período de uma oscilação de Bloch como

$$\mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(T) = \frac{2\pi}{a} = \frac{eET}{\hbar} \implies T = \frac{2\pi\hbar}{eEa}$$

O único motivo pelo qual metais exibem uma condutividade DC é porque há efeitos de relaxação que impedem o elétron de executar uma oscilação de Bloch, levando a desbalanço da contribuição de $+v$ com respeito a $-v$ e a corrente líquida. Os espalhamentos responsáveis por essa relaxação vêm, por exemplo, do desvio do cristal perfeito (fônons ou impurezas) e estão sempre presentes. Aqui podemos então fazer conexão com o modelo de Drude, que fornece a descrição para esses espalhamentos. Os efeitos das bandas podem ser incluídos, inicialmente, por meio da massa efetiva. Uma formulação mais completa pode ser obtido por meio da equação de Boltzmann.

Na verdade, a observação das oscilações de Bloch requer um arranjo experimental muito cuidadoso. Em particular, é necessário um cristal quase perfeito para que o elétron consiga oscilar antes de relaxar. Em sólidos reais sua observação é muito improvável. Contudo, oscilações de Bloch agora são rotineiramente observadas em átomos frios e redes artificiais.

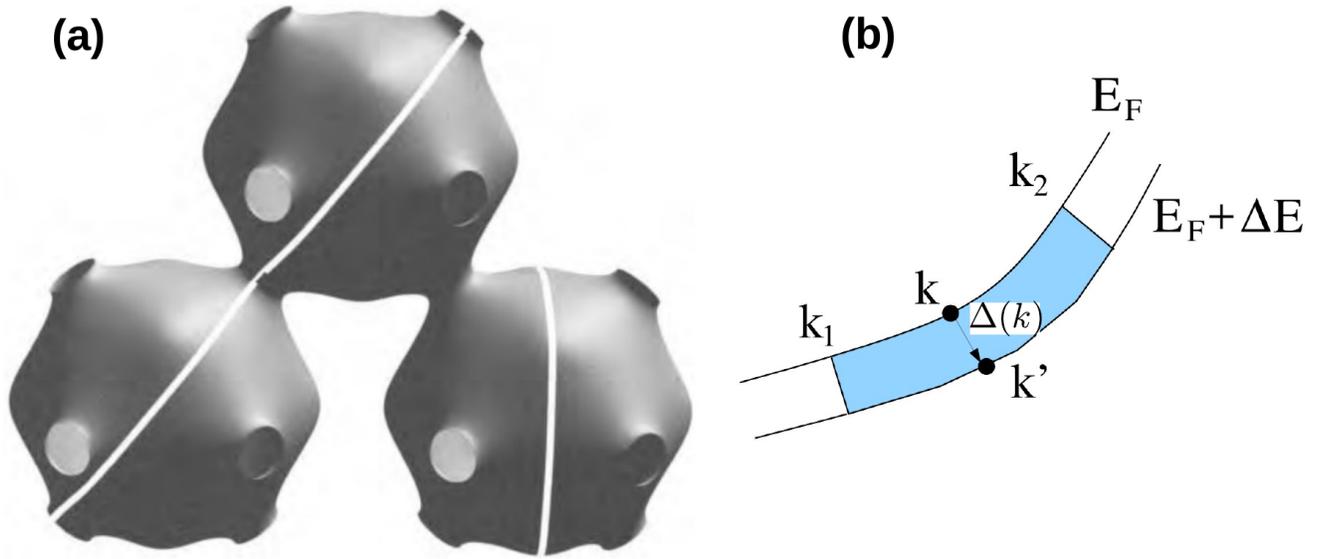


Figura 2: (a) Interseção da superfície de Fermi do cobre com planos perpendiculares ao campo magnético \mathbf{H} . Temos órbitas abertas e fechadas. Para superfícies de Fermi fortemente anisotrópicas, é possível gerarmos órbitas abertas para direções de campo cuidadosamente escolhidas. (b) Duas órbitas vizinhas separadas por uma energia ΔE com o mesmo k_z .

3 Elétron de Bloch em um campo magnético

Embora os resultados da teoria semiclássica para um campo elétrico uniforme sejam fascinantes, eles não fornecem muita informação acerca da estrutura de bandas do problema. Essa deficiência pode ser remediada ao considerarmos um campo magnético externo \mathbf{H} . As equações do movimento semiclássicas ficam então

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}),$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{H}.$$

A partir dessas duas equações, aprendemos dois fatos importantes: (i) a componente de \mathbf{k} paralela a \mathbf{H} é constante, $d(\mathbf{k} \cdot \mathbf{H})/dt = 0$; (ii) O elétron descreve uma trajetória de energia constante no espaço- \mathbf{k}

$$\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \dot{\mathbf{k}} = -e\hbar \mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) = 0.$$

Se agora lembrarmos que a superfície de Fermi é, por definição, uma superfície de energia constante, aprendemos então que os elétrons no nível de Fermi descrevem uma órbita que é perpendicular a \mathbf{H} e contida na superfície de Fermi, Fig. 2. Naturalmente, o mesmo vale para os buracos, que agora viajam sobre a superfície de Fermi na direção oposta por possuírem carga positiva.

3.1 Órbitas no espaço real

Podemos também investigar essas trajetórias no espaço real $\mathbf{r}(t)$. Para tal, considere

$$\hat{\mathbf{H}} \times \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \hat{\mathbf{H}} \times (\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{H}) = -e H \dot{\mathbf{r}}_{\perp}, \quad (19)$$

com \mathbf{r}_{\perp} sendo a posição do elétron projetada em um plano perpendicular a \mathbf{H}

$$\mathbf{r}_{\perp} = \mathbf{r} - (\hat{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{H}}. \quad (20)$$

Integrando a Eq. (19)

$$\mathbf{r}_{\perp}(t) = \mathbf{r}_{\perp}(0) - \underbrace{\frac{\hbar}{eB}}_{\ell_B^2} \hat{\mathbf{H}} \times (\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)). \quad (21)$$

Ou seja, a partícula segue a mesma trajetória no espaço real e no espaço recíproco, mas girada ao redor de \mathbf{H} e escalada pelo comprimento magnético $\ell_B^2 = \hbar/eB$. Para o caso de elétrons quase livres, $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2/2m^*$, as superfícies de Fermi são esferas e as trajetórias círculos. Recuperamos então o resultado conhecido: elétrons livres movem-se em círculos em um plano perpendicular a um campo magnético externo constante. Contudo, no caso em que a superfície de Fermi fica mais e mais distorcida pelo potencial periódico, essas órbitas deixam de ser círculos e não precisam mais serem sequer fechadas, Fig. 2.

3.2 Frequência ciclotron

Vamos agora calcular o tempo necessário para um elétron completar uma órbita fechada no espaço recíproco. O tempo necessário para viajar entre dois pontos da órbita $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}(t_1)$ e $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}(t_2)$ é dado pela integral de linha

$$t_2 - t_1 = \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{|\dot{\mathbf{k}}|}, \quad (22)$$

e podemos utilizar a Eq. (19) para relacionar $|\dot{\mathbf{k}}|$ com a velocidade perpendicular (lembre-se que a componente de \mathbf{k} paralela a \mathbf{H} é constante)

$$|\dot{\mathbf{k}}| = \frac{eH}{\hbar} |\dot{\mathbf{r}}_{\perp}| = \frac{eH}{\hbar^2} |(\nabla_{\mathbf{k}} E)_{\perp}|,$$

e temos assim que

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2}{eH} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{|(\nabla_{\mathbf{k}} E)_{\perp}|}. \quad (23)$$

A Eq. (23) possui uma interessante interpretação geométrica. Considere duas órbitas, ambas definidas no mesmo plano perpendicular ao campo \mathbf{H} , com a segunda órbita tendo uma energia de Fermi ligeiramente superior $E_F + \Delta E$, Fig. 2. Para que isso seja possível, a segunda órbita deve localizar-se um pouquinho para fora da primeira órbita, com \mathbf{k} e \mathbf{k}' ligados por um vetor $\Delta(\mathbf{k})$, Fig. 2. Se $\Delta E/E_F \ll 1$, podemos escrever

$$\Delta E = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \Delta(\mathbf{k}) = (\nabla_{\mathbf{k}} E)_{\perp} \cdot \Delta(\mathbf{k}) = (\nabla_{\mathbf{k}} E)_{\perp} \Delta(\mathbf{k}). \quad (24)$$

Acima, utilizamos o fato de que $\Delta(\mathbf{k})$ mora no plano perpendicular ao campo \mathbf{H} . Além disso, o vetor $\nabla_{\mathbf{k}}E$ é, por definição, perpendicular à superfícies de energia constante, o que faz com que ele seja necessariamente paralelo a $\Delta(\mathbf{k})$. Substituindo a Eq. (24) na Eq. (23) temos então que

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2}{eH} \frac{1}{\Delta E} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \Delta(\mathbf{k}) d\mathbf{k}.$$

Mas essa integral nada mais é do que o a pequena área que separa as duas órbitas, que definimos como A_{12} . No limite $\Delta E \rightarrow 0$, temos finalmente

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2}{eH} \frac{\partial A_{12}}{\partial E}. \quad (25)$$

Aqui, $\partial A_{12}/\partial E$ é taxa com a qual a parte da órbita entre \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 vare a área no plano perpendicular ao campo \mathbf{H} na medida que a energia é aumentada.

Podemos agora utilizar a Eq. (25) para calcular o tempo necessário para completarmos uma órbita fechada. Seja $A(E, k_z)$ a área coberta pela órbita, Aqui, $k_z = \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{H}}$ e, embora essa quantidade seja uma constante do movimento, a energia deve depender de seu valor inicial. O período da órbita é então

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{\hbar^2}{eH} \frac{\partial A(E, k_z)}{\partial E}, \quad (26)$$

com ω_c sendo a frequência de ciclotron. Para elétrons livres, recuperamos o resultado conhecido $\omega_c = eH/m$. Essa definição nos motiva então a introduzir uma massa efetiva de ciclotron

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(E, k_z)}{\partial E}. \quad (27)$$

O fato de frequência de ciclotron ω_c depender de alguma propriedade da superfície de Fermi – aqui $\partial A/\partial E$ – é importante porque ω_c é um quantidade que pode ser medida experimentalmente, uma vez que os elétrons sentam em ressonâncias para micro-ondas ajustas para essa frequência. Essa observação nos dá a primeira dica de como poderemos medir propriedades da superfície de Fermi empregando um campo magnético.

3.3 Quantização de Onsager-Bohr-Sommerfeld

A combinação de campos magnéticos e superfície de Fermi dá origem a uma série de fenômenos físicos interessantes. Contudo, para extrairmos esse comportamento interessante, temos que trabalhar um pouco mais e ir além do formalismo semiclássico discutido até aqui. O principal problema é que, dentro da física clássica, a força de Lorentz não realiza trabalho. Dentro do formalismo Hamiltoniano, isso se traduz no fato de que a energia não depende de \mathbf{H} quando escrita em termos do momento canônico. Em qualquer situação na qual a energia do sistema depende do campo magnético, devemos incorporar algum aspecto da mecânica quântica em nosso formalismo.

Idealmente, gostaríamos de quantizar os elétrons na presença tanto de um campo magnético quanto de um potencial periódico. Separadamente, conseguimos tratar os dois casos – ver a lista de exercícios – mas combinar os dois é um problema de considerável dificuldade. Por isso, buscaremos um solução aproximada

que nos leve um passo além do modelo semiclássico. Especificamente, vamos incorporar os efeitos da mecânica quântica por meio das regras de quantização de Bohr-Sommerfeld. No presente contexto, essa teoria foi desenvolvida por Onsager. Basicamente, impomos que a quantização dos níveis de energia pode ser encontrada se quantizarmos a variável clássica de ação para o problema

$$\frac{1}{2\pi} \oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \hbar(n + \nu), \quad (28)$$

com $n \in \mathbb{Z}$ e ν uma constante arbitrária.¹ De maneira genérica, essa regra de quantização não precisa coincidir com os valores de energia obtidos por meio da solução da equação de Schrödinger, embora isso ocorra para problemas mais simples. Contudo, a Eq. (28) tende a capturar a física correta para n grande, que será nosso foco.

Reescrevemos a Eq. (28) para nosso modelo semiclássico lançando mão da Eq. (19)

$$\frac{1}{2\pi} \oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \frac{\hbar}{2\pi} \oint \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = \frac{\hbar^2}{2\pi eH} \underbrace{\oint \mathbf{k} \cdot (d\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{H}})}_I, \quad (29)$$

lembrando que apenas as componentes perpendiculares ao campo magnético variam ao longo da trajetória. A integral I na Eq. (29) é, na verdade, a área coberta pela órbita $A(E, k_z)$ no plano $\perp \mathbf{H}$, veja a Eq. (26) e a Fig. 3.² Ou seja, essa é a área da superfície de Fermi contida em um plano perpendicular ao campo magnético. Portanto, ao combinarmos as Eqs. (29) e (28) chegamos a

$$A_n(E, k_z) = \frac{2\pi eH}{\hbar} (n + \nu). \quad (30)$$

Essa quantização da área é, na verdade, uma variante da quantização dos níveis de Landau (ver lista). Há diferentes maneiras de ver isso. Para um k_z fixo, podemos reescrever a Eq. (26) como a diferença entre consecutivos níveis de energia

$$\omega_c = \frac{2\pi eH}{\hbar^2} \frac{E_{n+1} - E_n}{A_{n+1} - A_n} = \frac{E_{n+1} - E_n}{\hbar} \implies E_n = \hbar\omega_c (n + \text{constante}), \quad (31)$$

que coincide com o espectro dos níveis de Landau. Acima, utilizamos a Eq. (30).

A quantização da área contida na Eq. (30) leva a rearranjo da superfície de Fermi na presença de um campo magnético. A superfície de Fermi agora fica localizada nos chamados tubos de Landau cujas áreas são quantizadas, veja Fig.3.

3.4 Oscilações quânticas

Essa quantização dos níveis de energia dos elétrons de Bloch na presença de campo magnético externo altera a densidade de estados de maneira significativa. Essas alterações resultam em oscilações, com função do campo magnético, de qualquer quantidade física de um metal que dependa de sua densidade de esta-

¹Para elétrons não relativísticos, tipicamente fixamos $\nu = 1/2$ para levarmos em conta a energia de ponto zero do estado fundamental, em analogia com o oscilador harmônico. Já para elétrons de Dirac, como no caso do grafeno, temos que $\nu = 0$ devido a uma contribuição não trivial da fase de Berry para o problema.

²Considere $\mathbf{k} = k_x \hat{i}$, $d\mathbf{k} = dk_y \hat{j}$ (a variação de \mathbf{k} se dá na direção do gradiente $\nabla_{\mathbf{k}} E$) e $\mathbf{H} = H\mathbf{k}$. $I = \oint k_x dk_y = \iint dk_x dk_y = \text{Área}$. Na última passagem, utilizamos o teorema de Stokes.

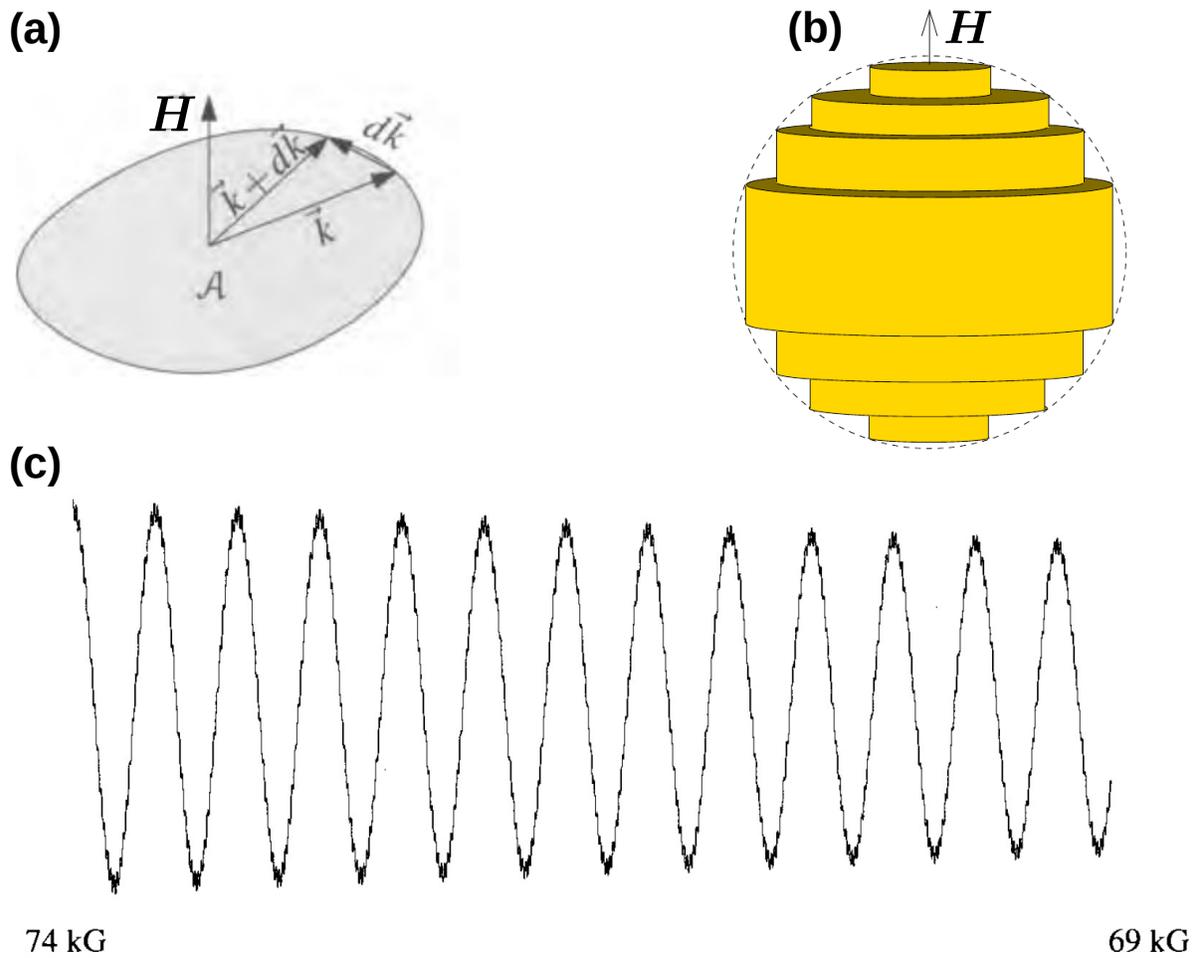


Figura 3: (a) Elemento de área da superfície de Fermi em um plano perpendicular ao campo magnético. (b) Tubos de Landau indicando valores quantizados para a área da superfície de Fermi em um plano perpendicular ao campo magnético. (c) Esboço das oscilações de de Haas-van Alphen para a magnetização no ouro como função de um campo magnético externo aplicado. Existem duas frequência de oscilação para essa direção particular do campo porque a Eq. (30) é satisfeita por duas áreas extremas da superfície de Fermi.

dos. Esses fenômenos, conhecidos coletivamente como oscilações quânticas, tornaram-se uma ferramenta poderosa para sondarmos a superfície de Fermi.

Para níveis de energia discretos, $E_n = \hbar\omega_c(n + 1/2)$, a densidade de estados é dada simplesmente por $\rho(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - E_n)$. Ou seja temos uma soma de funções delta. Na prática, a aproximação semiclássica vale apenas para n grande e esses níveis ficam muito próximos, fazendo com que tenhamos uma densidade de estados contínua. Contudo, esperamos um aumento do sinal toda vez que acertarmos um nível de Landau, pois $\rho(\varepsilon)$ deve ter um pico nesse ponto.

Como estabelecido pela Eq. (31), a quantização dos níveis eletrônicos traduz-se na quantização da área da superfície de Fermi como dada pela Eq. (30). Considere agora um metal com uma área da superfície de Fermi $A(E_F)$ (ignore a dependência em k_z por simplicidade). Se $A(E_F) = A_n$ para um dado n , sabemos então que $\rho(E_F)$ possui um pico pronunciado e esperamos uma intensidade maior na resposta do metal. O que é particularmente interessante e útil é que esse aumento de resposta é periódico no campo magnético H . Da Eq. (30) decorre imediatamente que

$$\Delta n = 1 = \frac{\hbar}{2\pi e} A(E_F) \Delta\left(\frac{1}{H}\right), \implies \Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A(E_F)}. \quad (32)$$

Ou seja, um pico na densidade de estados ocorre periodicamente em $1/H$ com um período que depende da área da superfície de Fermi. Para o caso geral em três dimensões, precisamos pensar nos tubos de Landau e, na verdade, medimos o que é conhecida como área extrema da superfície de Fermi, $A_e(E_F)$, que é definida como

$$\frac{\partial A_e(E_F, k_z)}{\partial k_z} = 0. \quad (33)$$

Essa é uma condição razoável porque ela diz que essa área extrema sobrevive pequenas variações do momento na direção do campo e o resultado da Eq. (32) permanece válido. Na prática, em três dimensões, acabamos tendo oscilações com múltiplos períodos, correspondendo a diferentes áreas extremas, Fig. 3. Contudo, esses períodos são tipicamente diferentes e podemos resolver bem as diferentes frequências. Historicamente, essas oscilações foram observadas inicialmente na magnetização e condutividade, oscilações de de Haas–van Alphen e Shubnikov–de Haas, respectivamente. Atualmente, essas oscilações são rotineiramente observadas em amostras de alta qualidade nos mais diversos observáveis como calor específico, condutividade Hall e mesmo propriedades mecânicas.

Se variarmos a direção do campo magnético externo e determinarmos os diferentes períodos, tipicamente por meio de uma análise espectral, podemos calcular $A_e(E_F)$ como função da direção. Isso permite a reconstrução da superfície de Fermi com bastante detalhes. Oscilações quânticas são método mais difundido para medir a superfície de Fermi em metais.