



- A prova possui quatro questões. Sua solução deverá ser entregue no Moodle até as 23h00 do dia 26 de Outubro de 2020 em formato PDF;
- Faça sua solução à caneta e de forma legível. É sua responsabilidade apresentar soluções claras e honestas;
- A consulta às suas anotações e livros texto é livre. Contudo, não vale conversar nem tirar dúvidas com os colegas. No caso de respostas idênticas, todos os envolvidos serão punidos igualmente;

1) Modelos para os sólidos (2,5 pontos)

(a) (0,7 ponto) Explique como sólidos formam-se à baixas temperaturas. Discuta um exemplo concreto em mais detalhes.

(b) (0,8 ponto) Discuta qualitativamente como as diferentes ligações químicas dão origem a diferentes tipos de sólidos. Forneça exemplos famosos para cada um dos casos.

(c) (1,0 ponto) Compare os modelos de Einstein, Debye e da cadeia atômica harmônica apontando as quantidades físicas relevantes em cada dos casos bem como suas similaridades e diferenças.

Solução:

(a) (0,7 ponto)

- Gás ou líquido a altas temperaturas. À medida que diminuimos a temperatura a matéria tende a se ordenar. Formação de sólidos. A separação entre as partículas no sólido pode ser estimada pelo mínimo da energia potencial entre as partículas do gás/líquido, por exemplo Lennard-Jones. Esboço mandatório.
- Exemplo de transição de fase e quebra espontânea de simetria. Aparecem modos de Goldstone, aqui fônons. Essas excitações não possuem gap.

(b) (0,8 ponto)

- Sólidos iônicos. Energia de ligação de origem eletrostática. Dá origem a isolantes. Cargas fixas. Posição de equilíbrio determinada pelo balanço da atração entre os íons de carga oposto e repulsão dos núcleos. NaCl;
- Ligação covalente. Ligação de origem quântica na qual o elétron é compartilhado ao longo de uma ligação. Estado ligante e antiligante Sistemas isolantes porque elétron restrito à ligação. A repulsão entre os núcleos novamente determina o valor de a . Diamante;
- Ligação molecular. Interações do tipo dipolo-dipolo. Bem fraca. Isolantes. Sólidos de gases nobres;
- Ligação metálica. Similar à covalente. Contudo o elétron agora é deslocalizado, ganhando energia cinética. Metais;
- Opcional: ligação de hidrogênio.

(c) (1,0 ponto)

- Calor específico dos sólidos. Problema na mecânica estatística clássica: $c_v = 3Nk_B T/2$. Quantização dos níveis de energia necessária para obter a resposta correta para $T \rightarrow 0$.
- Modelo de Einstein: modos normais de vibração do sólido todos possuem a mesma frequência, ω_E . Não há dispersão. c_v exponencialmente suprimido. Resolve o problema teórico, mas não concorda com experimentos;

- Modelo de Debye: modos normais de vibração do sólido são ondas sonoras com $\omega = ck$ se $\omega \leq \omega_D$ em que ω_D é a frequência de Debye. Esse é um cutoff na teoria necessário para impor que o número de modos normais igual a $3N$. Escala de energia dos fônons. Utilizada até hoje. $c_v \propto T^3$ em baixas temperaturas. Concorda com experimentos.;
- Modelo cadeia atômica harmônica. Agora incluímos o potencial periódico da rede que fornece um cutoff natural para teoria, o espaçamento de rede a . Dispersão periódica. Zona de Brillouin. Para mais de um átomo por célula unitária, várias bandas de fônons. Fônons acústicos (Debye) e ópticos (Einstein).
- Em todos os modelos os fônons aparecem naturalmente como a quantização dos modos normais. Diferença é a forma da dispersão $\omega(k)$. A cadeia atômica harmônica possui quase todos os ingredientes necessários para uma descrição satisfatória dos experimentos. Falha para a expansão térmica. Termos anarmônicos são necessários.

2) Condutividade AC para um metal (2,5 pontos)

(a) (1,0 ponto) Explique brevemente o modelo de Drude para o cálculo da condutividade em metais. Indique as correções incluídas pela teoria de Sommerfeld e pela teoria de bandas e os motivos pelos quais essas melhorias posteriores não invalidam parte das conclusões do modelo original.

(b) (1,5 ponto) Dentro do modelo de Drude, calcule a condutividade elétrica AC para um metal considerando $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t}$. Obtenha também a constante dielétrica no limite $\omega\tau \gg 1$ (altas frequências) e discuta o papel da frequência de plasma ω_p na propagação de radiação em um metal.

Solução:

(a) (1,0 ponto)

- Gás uniforme de elétrons. Íons são cargas positivas também com densidade uniforme;
- Elétrons de valência modelados como partículas clássicas;
- Elétrons chocam-se com os íons da rede após um tempo τ ;
- Forças externas atuam apenas entre colisões. Após cada colisão, a velocidade média do elétron é zero;
- Movimento Browniano para partículas carregadas;
- Teoria de Sommerfeld modela os elétrons como férmions degenerados (Fermi-Dirac): $c_v = \gamma T$ e apenas aqueles elétrons próximos da superfície de Fermi contribuem para termodinâmica e transporte. A densidade de estados no nível de Fermi, $\rho(E_F)$, passa a ter papel central. Consistente com o modelo de Drude e resolve o problema da condutividade térmica;
- Teorema de Bloch mostra que o momento cristalino é um bom número quântico para elétrons em um potencial periódico. Elétron chocam-se com desvios da periodicidade. Elétrons e buracos. Resolve o mistério do coeficiente Hall;

(b) (1,0 ponto)

A equação do movimento para o modelo de Drude é

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E}.$$

Buscamos uma solução estacionária (nesse caso que oscila com a mesma frequência do campo externo): $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t}$ que nos dá

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega) \implies \mathbf{p}(\omega) = -\frac{\tau e}{1 - i\omega\tau}\mathbf{E}(\omega).$$

Dado que a densidade de corrente é $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$, em que n é a densidade de portadores e m é a massa do elétron, podemos escrever

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega) \text{ com } \sigma(\omega) = \frac{\sigma_o}{1 - i\omega\tau}, \sigma_o = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

Se $\omega \rightarrow 0$, recuperamos o resultado para a condutividade DC, como esperado.

Para o cálculo da constante dielétrica, resolvemos a equações de Maxwell dentro desse condutor assumindo que todas as cargas livres já foram a zero, de modo que

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu\sigma(\omega) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t},$$

em que ϵ é a permissividade do meio e μ é a permeabilidade magnética do metal. Temos então que

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} - i\mu\omega\sigma(\omega) \mathbf{E} = -\omega^2 \mu\epsilon \underbrace{\left(1 + \frac{1}{\epsilon} \frac{i\sigma(\omega)}{\omega}\right)}_{\epsilon(\omega)} \mathbf{E},$$

que tem a forma de uma equação de onda com uma constante dielétrica complexa dada por

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{\epsilon} \frac{i\sigma(\omega)}{\omega} = 1 + \frac{1}{\epsilon} \frac{i\sigma_o}{\omega(1 - i\omega\tau)} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

em que introduzimos a frequência do plasma $\omega_p^2 = ne^2/m\epsilon$. Vemos então que se $\omega < \omega_p$, as ondas eletromagnéticas decaem exponencialmente dentro do metal, ou seja não há propagação de radiação. Já para $\omega > \omega_p$ a radiação pode se propagar e o metal torna-se transparente.

3) Rede de Kagomé e estrutura cristalina (2,5 pontos)

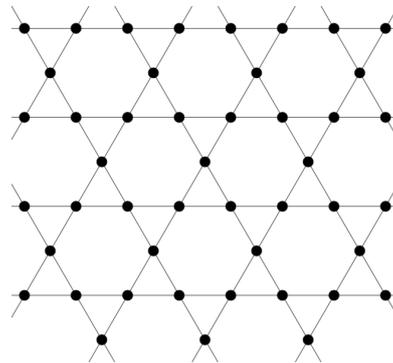
A rede de Kagomé – mostrada na figura ao lado – é muito utilizada no estudo de sistemas magnéticos frustrados. Ela é formada por triângulos que compartilham um vértice e a distância entre um sítio e seus primeiros vizinhos é a .

(a) (0,8 ponto) Descreva a rede de Kagomé como uma rede de Bravais com uma base, escrevendo explicitamente os vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 bem como a posição \mathbf{x} dos n átomos na base. Qual é a área da célula unitária?

(b) (0,5 ponto) Calcule agora os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 e faça um esboço da primeira zona de Brillouin.

(c) (0,5 ponto) Calcule o fator de estrutura geométrico $S_{(hk)}$ e obtenha a intensidade dos picos de Bragg como observados experimentalmente.

(d) (0,7 ponto) Discuta as diferentes sondas experimentais existentes para medirmos a estrutura cristalina e suas excitações.



Solução:

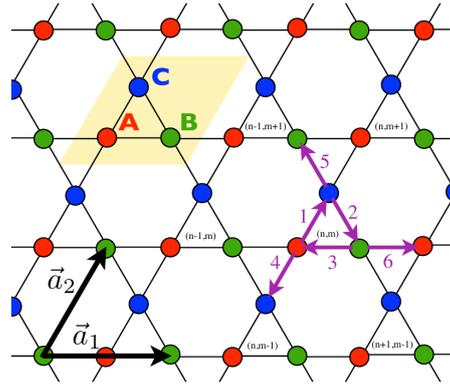
(a) (0,8 ponto)

A rede de Kagomé possui três sítios por célula unitária. Eles são representados na figura ao lado pelos sítios vermelho (sub-rede A), verde (sub-rede B) e azul (sub-rede C). Os vetores de rede são definidos como

$$\mathbf{a}_1 = 2a(1, 0) \text{ e } \mathbf{a}_2 = a(1, \sqrt{3}).$$

A área da célula unitária – losango amarelo na figura – é dada por $A = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = 2\sqrt{3}a^2$. A posição de cada um dos sítios na célula unitária é

$$\mathbf{x}_A = (0, 0), \mathbf{x}_B = \frac{\mathbf{a}_1}{2}, \mathbf{x}_C = \frac{\mathbf{a}_2}{2}.$$

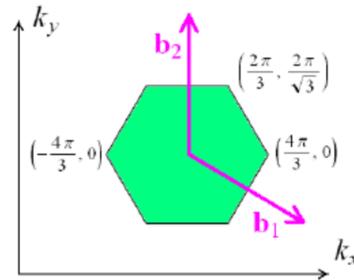


(b) (0,5 ponto)

Os vetores da rede primitiva são dados por

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\pi}{a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \text{ e } \mathbf{b}_2 = \frac{\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}} \right).$$

Naturalmente, temos $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. O esboço da primeira zona de Brillouin está ao lado ($2a = 1$ na figura). (Explicar como ela é determinada).



(c) (0,5 ponto)

O fator de estrutura é definido como

$$S_{(hk)} = f_{\text{átomo}} \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{\alpha}},$$

assumindo que exista apenas um tipo de átomo e que o fator de forma não dependa muito fortemente de $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$. Utilizando os resultados do item (a), temos

$$S_{(hk)} = f_{\text{átomo}} [1 + e^{i\pi h} + e^{i\pi k}] = f_{\text{átomo}} [1 + (-1)^h + (-1)^k].$$

Vemos assim que $I_{(hk)} \propto |S_{(hk)}|^2$ não possuirá ausências sistemáticas, mas há uma supressão do sinal se h ou k forem ímpares.

(c) (0,7 ponto)

- Espalhamento é a forma padrão ainda. Espaço recíproco;
- Raio-X. $E \sim 10^4$ eV. Espalhamento elástico apenas. Interage com a nuvem eletrônica ($a_0 \sim 0.5 \text{ \AA}$) por meio do espalhamento Thomson. Fator de forma depende de \mathbf{G} ;
- Nêutrons. $E \sim 0.1$ eV (térmicos). Espalhamento elástico e inelástico (fônons). Interagem com o núcleo e spin do elétron (não relevante para cristalografia). Fator de forma independente de \mathbf{G} ;
- Elétrons. $E \sim 100$ eV. Interage com a nuvem eletrônica por meio do potencial eletrostático. Fator de forma depende de \mathbf{G} . Pouca penetração na amostra por causa da força de Coulomb. Técnica de superfície.

4) Elétrons de Bloch em duas dimensões (2,5 pontos)

(a) (1,3 ponto) Assuma que tenhamos elétrons movendo-se em uma rede quadrada de espaçamento de rede a . A transformada de Fourier do potencial da rede é dada por $V_{\mathbf{G}}$. Faça um esboço da primeira zona de Brillouin e mostre que o espectro de energia de elétrons livres é quadruplicamente degenerado no ponto $M = (\pi/a, \pi/a)$. Determine os

valores dos vetores da rede recíproca \mathbf{G} para os quais temos $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, com $\mathbf{k} = M$. Faça um esboço da dispersão desses elétrons. Discuta a forma esperada da superfície de Fermi para $n = 1$ e $n = 2$ – apenas um sítio por célula unitária – considerando os casos de potencial periódico fraco e forte.

(b) (1,2 ponto) Escreva o modelo tight-binding para rede de Kagomé – ver exercício 3 – com hopping $-t$ entre primeiros vizinhos. Calcule a dispersão dos elétrons de Bloch para esse caso e discuta em detalhes seus resultados.

Solução:

(a) (1,2 ponto)

A primeira zona de Brillouin para a rede quadrada é ilustrada ao lado. Queremos calcular a energia no ponto $\mathbf{k} = M = (\pi/a, \pi/a)$. A condição de degenerescência para um potencial periódico fraco é dado por

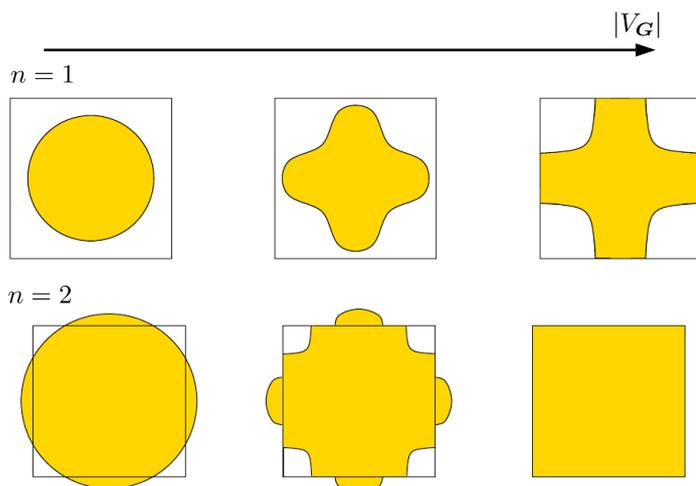
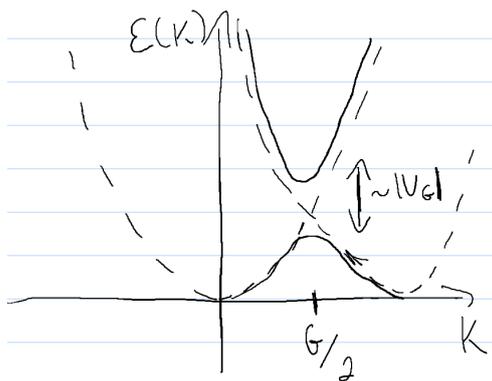
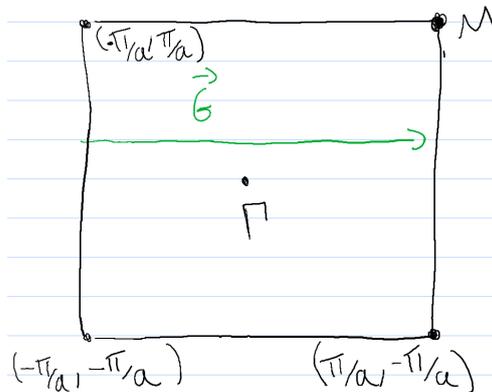
$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}},$$

em que \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca e $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ é a dispersão para elétrons livres. Fica claro então que os vetores

$$\mathbf{G} = -\frac{2\pi}{a} (1, 0), -\frac{2\pi}{a} (0, 1) \text{ e } -\frac{2\pi}{a} (1, 1)$$

satisfazem à condição de degenerescência. Essa é a degenerescência quadrupla desejada. No ponto em que as bandas livres se tocam, esperamos que apareça um gap $\propto |V_{\mathbf{G}}|$ e diferentes bandas sejam formadas (veja o esboço ao lado). Para o presente caso, podemos ter até quatro bandas diferentes. As superfícies de Fermi para o caso de potencial periódico fraco e forte são mostradas abaixo para $n = 1$ e $n = 2$. Em particular, para $n = 2$ podemos ainda ter um metal se $|V_{\mathbf{G}}|$ for fraco, com a superfície de Fermi invadindo a 2ª BZ.

- FS circular distorcida em direção da fronteira da BZ para abaixar energia pelo gap;
- A FS toca a fronteira da BZ com um ângulo de 90° , em geral. Continuidade.



(b) (1,2 ponto)

Temos três sítios por célula unitária. Como no caso do grafeno, vamos introduzir adicionalmente um rótulo extra para os estados de Wannier pertencentes a cada uma das sub-redes A, B e C. A Hamiltoniana tight-binding fica agora (veja a figura do exercício 3 para referência das sub-redes)

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}_i} [|\mathbf{R}_i; A\rangle \langle \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\delta}_1; B| + |\mathbf{R}_i; A\rangle \langle \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\delta}_1; B| + |\mathbf{R}_i; A\rangle \langle \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\delta}_2; C| + |\mathbf{R}_i; A\rangle \langle \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\delta}_2; C| \\ + |\mathbf{R}_i; B\rangle \langle \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\delta}_3; C| + |\mathbf{R}_i; B\rangle \langle \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\delta}_3; C| + h.c.],$$

em que os vetores $\boldsymbol{\delta}_\nu$ – que conectam um sítio a seus primeiros vizinhos – são dados por

$$\boldsymbol{\delta}_1 = a(1, 0), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = a(1, \sqrt{3})/2, \quad \boldsymbol{\delta}_3 = a(-1, \sqrt{3})/2.$$

Realizando a transformada de Fourier e organizando \mathcal{H} de forma matricial (mostrar passos explicitamente) obtemos então

$$\mathcal{H} = -2t \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} |\mathbf{k}; A\rangle & |\mathbf{k}; B\rangle & |\mathbf{k}; C\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1) & \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2) \\ \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1) & 0 & \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3) \\ \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2) & \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \mathbf{k}; A| \\ \langle \mathbf{k}; B| \\ \langle \mathbf{k}; C| \end{pmatrix},$$

que nos dá (cálculos explícitos)

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = -t \left\{ 1 \pm \sqrt{4[\cos^2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1) + \cos^2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2) + \cos^2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3)] - 3} \right\}, \\ E_{\text{chata}}(\mathbf{k}) = 2t.$$

Por se tratar de uma rede de Bravais com três sítios por célula unitária, obtemos três bandas. O fato mais marcante é a presença de uma banda chata, sem dispersão, de energia $2t$. Essa banda toca a banda E_- no ponto Γ (centro da BZ). Essa dispersão não possui simetria partícula-buraco (a banda chata estraga a simetria $t \rightarrow -t$). As bandas E_{\pm} tocam-se no ponto $K = (\frac{4\pi}{3a}, 0)$. Assim como no caso do grafeno, temos uma dispersão linear ao redor desse ponto. O outro ponto de Dirac é o ponto $K' = -K$.