

# Capítulo 5

## Representação de momento e aplicações

### 5.1 Representação de momento

Similar ao que fizemos no capítulo 4 com a representação das coordenadas, vamos tratar agora da representação de estados na base de momento. Para isso teremos que descrever um estado  $|\psi\rangle$  na base dos autovetores  $\{|\vec{p}\rangle\}$  do operador momento  $\mathbf{P}$ , com suas componentes dadas segundo o teorema espectral:

$$P_\alpha |\vec{p}\rangle = p_\alpha |\vec{p}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (5.1)$$

Para a base de autovetores, vale a relação de ortogonalidade:

$$\langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (5.2)$$

Para explorar esta representação, calculemos a relação entre os autovetores posição e momento escrevendo o autovetor como:

$$\langle \vec{x} | P | \hbar \vec{k} \rangle = \hbar \vec{k} \langle \vec{x} | \hbar \vec{k} \rangle = -i\hbar \nabla \langle \vec{x} | \hbar \vec{k} \rangle, \quad (5.3)$$

onde utilizaremos  $|\vec{p}\rangle = |\hbar \vec{k}\rangle$  como autovetor de  $P$  com autovalor  $\hbar \vec{k}$ <sup>1</sup> e, na representação das coordenadas,  $P = -i\hbar \nabla$  (veja seções §4.1 e 4.4). Comparando as duas últimas partes da igualdade concluímos que:

$$\langle \vec{x} | \hbar \vec{k} \rangle = c(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}. \quad (5.4)$$

---

<sup>1</sup>Considerando a relação momento-comprimento de onda de de Broglie  $p = h/\lambda$ ,  $\hbar = h/2\pi$  e o módulo do vetor de onda  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ .

O valor de  $c(\vec{k})$  pode ser obtido considerando que:

$$\begin{aligned}\delta(\hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}') &= \langle \hbar\vec{k} | \hbar\vec{k}' \rangle = \int \langle \hbar\vec{k} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \hbar\vec{k}' \rangle d^3x = c^*(\vec{k}) c(\vec{k}') \int e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{x}} d^3x \\ &= c^*(\vec{k}) c(\vec{k}') (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}'),\end{aligned}\quad (5.5)$$

e usando a propriedade da função delta:

$$c(\vec{k}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi\hbar})^3}.\quad (5.6)$$

### 5.1.1 Função de onda na representação de momento

Calculemos agora a função de onda  $|\psi\rangle$  na representação de momento:

$$\begin{aligned}\langle \hbar\vec{k} | \psi \rangle &= \int \langle \hbar\vec{k} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}) d^3x \\ &= \hbar^{-3/2} \phi(\vec{k}),\end{aligned}\quad (5.7)$$

onde:

$$\phi(\vec{k}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}) d^3x.\quad (5.8)$$

ou seja, a representação de momento de  $\psi$  não é senão a transformada de Fourier da representação das coordenadas da função.

Agora calculemos o valor esperado do operador posição  $Q_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ):

$$\begin{aligned}\langle \hbar\vec{k} | Q_\alpha | \psi \rangle &= \int \langle \hbar\vec{k} | Q_\alpha | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x \\ &= \int \langle \hbar\vec{k} | \vec{x} \rangle x_\alpha \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} x_\alpha \psi(\vec{x}) d^3x \\ &= \frac{1}{(\sqrt{\hbar})^3} i \frac{\partial \phi(\vec{k})}{\partial k_\alpha},\end{aligned}\quad (5.9)$$

que nos permite concluir que o operador posição, na representação de momento, tem a forma análoga à Eq.(4.10):

$$Q_\alpha = i \frac{\partial}{\partial k_\alpha} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_\alpha}.\quad (5.10)$$

Como o momento é uma grandeza contínua, os seus autovetores têm norma infinita (não são normalizáveis). Para contornar o problema supomos que os

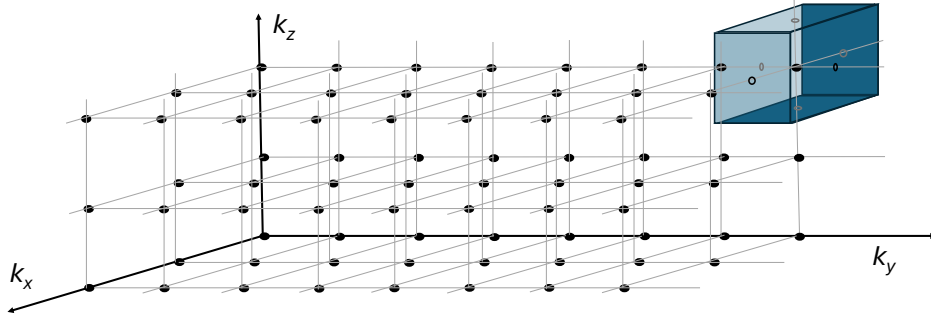


Figura 5.1: Esquema de vetores de onda  $k_\alpha$  permitidos (pontos,  $N$  inteiro e  $\alpha = x, y, z$ ) no espaço dos momentos. Considerando mesma periodicidade  $L$  nas três dimensões, a distância entre pontos vale  $2\pi/L$  e o volume do cubo azulado é  $(2\pi/L)^3$ . Aqui estão representados apenas pontos com  $N$  positivo, mas valores negativos também são permitidos.

autovetores de  $P$  são diferentes de zero apenas dentro de um cubo de lado  $L$ , ou seja, estão confinados em uma região do espaço. Assumindo que (5.4) deve obedecer às condições de contorno periódicas ( $e^{ik_\alpha 0} = e^{ik_\alpha L}$ ), somos levados à quantização dos números de onda permitidos:

$$k_\alpha = N \left( \frac{2\pi}{L} \right), \quad (5.11)$$

com  $N$  inteiro (veja Fig. 5.1). Isto significa que dentro de um volume  $(2\pi/L)^3$  existe apenas um valor permitido de  $k$  (cubo azul na Fig. 5.1). Nesta configuração, a normalização (5.5) fica:

$${}_L \langle \hbar \vec{k} | \hbar \vec{k}' \rangle_L = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}, \quad \Rightarrow \quad \langle \vec{x} | \hbar \vec{k} \rangle_L = \frac{1}{(\sqrt{L})^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}. \quad (5.12)$$

Note que  $\langle \vec{x} | \hbar \vec{k} \rangle_L$ , eq. (5.12), não concorda com  $\langle \vec{x} | \hbar \vec{k} \rangle$ , eq. (5.4), ( $c(\vec{k})$  da eq. (5.6)) no limite de  $L \rightarrow \infty$ , mas isto não é um problema. O que é necessário é que os valores esperados dos observáveis coincidam neste limite. Dado um estado determinado por  $|\psi\rangle$ , a probabilidade de o momento assumir o valor discreto  $\hbar \vec{k}$  é dado por  $|\langle \hbar \vec{k} | \psi \rangle|^2$ , e o valor esperado do observável  $f(\hbar \vec{k})$  será dado por

$$\langle f(\hbar \vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{k}} f(\hbar \vec{k}) |\langle \hbar \vec{k} | \psi \rangle|^2. \quad (5.13)$$

À medida que  $L$  fica grande, os valores permitidos de  $\vec{k}$  ficam muito densos, tendendo a um contínuo. Considerando que cada valor permitido de  $\vec{k}$  ocupa

um volume de  $(2\pi/L)^3$ , quando  $L \rightarrow \infty$  podemos trocar:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left[ \frac{L}{2\pi} \right]^3 \int d^3k, \quad (5.14)$$

e daí teremos:

$$|L \langle \hbar \vec{k} | \psi \rangle|^2 = \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \right)^3 |\langle \hbar \vec{k} | \psi \rangle|^2, \quad (5.15)$$

que é um tipo de aproximação muito utilizada em física do estado sólido, em que  $L$  é tido como o tamanho do sólido, nos quais existem as funções de onda do material. Essa expressão garante que os valores médios tomados para o vetor de estado  $|\psi\rangle$  na representação de momento tenham os mesmos valores consistentes e não divergentes.

## 5.2 Distribuição de momento em um átomo

Um exemplo simples da utilização do formalismo da representação de momentos é a predição da distribuição de momentos do elétron no átomo de hidrogênio. De acordo com a Eq.(5.7), a distribuição de probabilidade de momento no estado representado por  $|\psi\rangle$  é:

$$|\langle \vec{p} | \psi \rangle|^2 = (2\pi\hbar)^{-3} \left| \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}) d^3x \right|^2. \quad (5.16)$$

Considerando que a função de onda do elétron no átomo de hidrogênio é conhecida (veremos mais sobre ela no capítulo 10) e dada por  $\psi(\vec{r}) = ce^{-r/a_0}$ , com  $a_0 = \hbar^2/Me^2$  (raio de Bohr), podemos utilizar a Eq.(5.16) para demonstrar que

$$|\langle \vec{p}_e | \psi \rangle|^2 = c' (1 + a_0^2 k^2)^{-4}. \quad (5.17)$$

Este resultado pode ser checado num experimento de colisão (ionização) onde um feixe de elétrons de alta energia atinge átomos de hidrogênio e estuda-se a deflexão (momento) do feixe incidente e do elétron emitido. A troca de momento acontece entre os elétrons do feixe incidente e os elétrons no material, de forma que a dispersão em ângulo do feixe incidente pode ser utilizada para testar a Eq.(5.17), e o resultado experimental está em grande acordo com a teoria [22, 23].

⇒ Resolva o exercício 5.1.

### 5.3 Estruturas periódicas

Sempre que um sistema for invariante a deslocamentos no espaço, a representação de momentos pode apresentar vantagens em relação à representação de coordenadas. Uma área de grande relevância é a física do estado sólido, que descreve as propriedades de estruturas (cristais) que apresentam periodicidade em relação à posição dos átomos. Nestes sistemas existe um vetor translação da seguinte forma:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (5.18)$$

onde os vetores primitivos  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  descrevem a chamada **célula unitária primitiva** da rede periódica (rede de Bravais), que se repete no espaço para montar o sólido, sendo  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  números inteiros. Dentro da célula unitária podem haver vários átomos dispostos de diversas formas, mas esta estrutura se repete sob translações de  $\vec{R}_n$ . Todas as propriedades das redes periódicas devem, então, ser invariantes perante à aplicação do vetor (5.18).

De forma geral, o operador unitário de translação na rede dado por (seção §3.4.5):

$$U(\vec{R}_n) = e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_n/\hbar}, \quad (5.19)$$

deixa invariante o hamiltoniano de sistemas periódicos. Esses operadores de translação comutam entre si ( $[P_\alpha, P_\beta] = 0 \rightarrow [U(\vec{R}_n), U(\vec{R}_m)] = 0$ ) e com o hamiltoniano ( $[P_\alpha, H] = 0 \rightarrow [U(\vec{R}_n), H] = 0$ ). Portanto, pelo teorema 7, existe uma base comum de autovetores para eles:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad U(\vec{R}_n)|\psi\rangle = c(\vec{R}_n)|\psi\rangle. \quad (5.20)$$

Por outro lado,

$$U(\vec{R}_n)U(\vec{R}_m) = U(\vec{R}_n + \vec{R}_m), \quad (5.21)$$

o que nos leva a:

$$c(\vec{R}_n)c(\vec{R}_m) = c(\vec{R}_n + \vec{R}_m), \quad (5.22)$$

que só é satisfeita se:

$$c(\vec{R}_n) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}. \quad (5.23)$$

Como  $U$  é unitário, temos que  $|c(\vec{R}_n)| = 1$ , de forma que  $\vec{k}$  tem que ser real. Por fim, pela definição (seção §3.4.5) temos:

$$U(\vec{R}_n)\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \vec{R}_n) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi(\vec{x}). \quad (5.24)$$

### 5.3.1 O teorema de Bloch e a estrutura eletrônica dos sólidos

A equação (5.24) é uma das formalizações matemáticas possíveis do **teorema de Bloch**, que estipula que as soluções da equação de Schrödinger com um potencial invariante sobre translações de  $\vec{R}_n$  podem ser escritos na forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad (5.25)$$

onde

$$u_{\vec{k}}(\vec{x}) = u_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}_n). \quad (5.26)$$

Funções de onda deste tipo são chamadas *funções de onda de Bloch*, e são os autoestados da equação de operador ( $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ ) na representação das coordenadas  $\langle\vec{x}|\psi\rangle = \psi(\vec{x})$ , sendo o potencial periódico [ $V(\vec{x}) = V(\vec{x} + \vec{R}_n)$ ]. Neste caso, o vetor de onda  $\vec{k}$  se conserva, e é considerado um número quântico que caracteriza o estado. A figura 5.2 ilustra a formação de estados de Bloch para uma cadeia linear de átomos, sendo os estados de Bloch definidos por uma função da célula unitária  $u_{\vec{k}}$ , que aqui são representadas pelos níveis orbitais atômicos do tipo *s* (esquerda) e do tipo *p* (direita)<sup>2</sup>, mais o termo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , que modifica o sinal e amplitude dos orbitais atômicos com um fator de fase. O módulo de  $\vec{k}$  dá o vetor de onda da modulação:

$$k = 2\pi/\lambda, \quad (5.27)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da função de onda. Como  $\vec{k}$  é um bom número quântico (variável que é conservada sob translação por  $\vec{R}_n$ ), a estrutura eletrônica de cristais são comumente exibidas em um gráfico da energia do elétron  $E_{\vec{k}}$  versus seu vetor de onda  $\vec{k}$ , chamada **relação de dispersão de elétrons**, que consiste em estados quase contínuos dentro de uma região finita de energia, chamadas **bandas de energia**. Estas bandas de energia são descritas no chamado **espaço recíproco**, ou espaço dos vetores de onda, que será discutido abaixo.

### 5.3.2 O espaço recíproco

O espaço real de coordenadas é o espaço  $(x, y, z)$  onde os átomos são exibidos, e onde a probabilidade de encontrar um elétron descrito pela função

---

<sup>2</sup>Ainda está por ser demonstrado que os citados níveis *s* e *p* são soluções da estrutura eletrônica de um átomo (mesmo que o estudante já tenha visto isto em cursos introdutórios), e que servem de base para a construção dos estados eletrônicos de um sólido, utilizada na aproximação da teoria de perturbação.

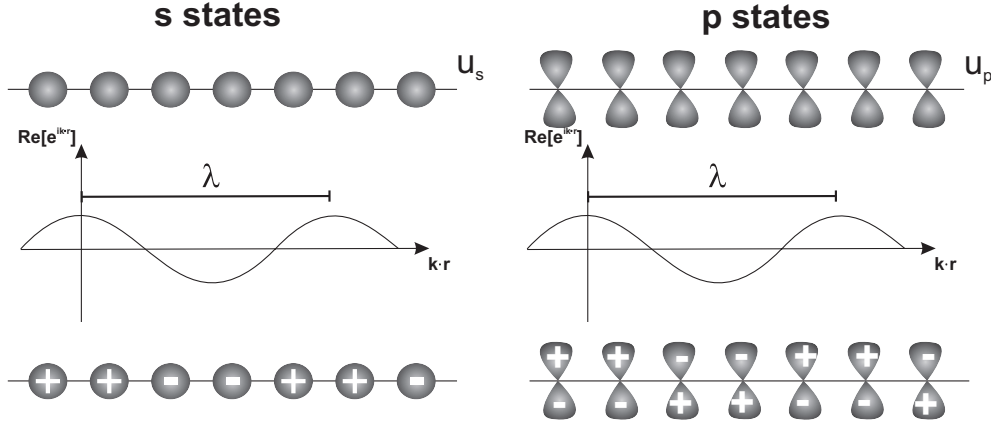


Figura 5.2: Desenhos esquemáticos para orbitais de Bloch unidimensionais formados por orbitais atômicos tipo  $s$  (esquerda) e tipo  $p_z$  (direita). O topo mostra a função de onda de cada átomo, o meio mostra a fase de Bloch do orbital  $e^{ikr}$ , e a parte inferior mostra as amplitudes dos orbitais de Bloch. Aqui  $\lambda = 4a$ , sendo  $a$  a distância entre átomos.

de onda  $\psi(\vec{x})$  é dada tomando o quadrado de  $\psi(\vec{x})$ , que é mostrado na Fig. 5.2. O chamado **espaço recíproco** ( $k_x, k_y, k_z$ ) é o espaço dos vetores de onda, sendo as relações de dispersão eletrônica um gráfico das energias dos estados eletrônicos no espaço recíproco, que será descrito agora.

Expandindo a função de onda  $\psi(\vec{x})$  em série de ondas planas:

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}'} a(\vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}}. \quad (5.28)$$

Aplicando  $U(\vec{R}_n)$  em (5.28), e igualando ao lado direito de (5.24) com  $\psi(\vec{x})$  dado pela expansão em série (5.28), encontramos:

$$\begin{aligned} U(\vec{R}_n) \psi(\vec{x}) &= \psi(\vec{x} - \vec{R}_n) \\ &= \sum_{\vec{k}'} a(\vec{k}') e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}} \\ &= e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_{\vec{k}'} a(\vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}} \\ &= \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} a(\vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}} \\ &= \sum_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n} a(\vec{k}') e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}}, \end{aligned} \quad (5.29)$$

onde a igualdade só vale se:

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n} = \mathbf{1}, \quad (5.30)$$

ou seja, os vetores  $(\vec{k}' - \vec{k})$  que satisfazem essa relação são discretos, pois  $\vec{R}_n$  o são. Considerando que  $\vec{R}_n$  define a rede cristalina no espaço real (a chamada *rede de Bravais*), os vetores  $\vec{G}_m$  definidos por

$$\vec{G}_m = \vec{k}' - \vec{k} \quad (5.31)$$

definem uma rede periódica no chamado **espaço recíproco**, que determina os valores de vetores de onda permitidos para autoestados de um sistema cristalino. Isso nos permite reescrever a função de onda de (5.28) como:

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{G}_m} a(\vec{k} + \vec{G}_m) e^{i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{x}}. \quad (5.32)$$

A chamada **zona de Brillouin** representa uma célula unitária no espaço recíproco. Basicamente, as simetrias de translação discretizadas da estrutura no espaço real impõe uma estrutura simétrica e discretizada no espaço recíproco. Esta estrutura é definida pelos vetores  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ , que são encontrados geometricamente pelos vetores da célula unitária  $\vec{R}_n$  utilizando as expressões:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (5.33)$$

Como exemplo, em uma rede de Bravais ortorrômbica, onde os vetores base  $\vec{a}_\beta$  são ortogonais entre si, podemos escrever  $\vec{R}_n = n_1 a_1 \hat{i} + n_2 a_2 \hat{j} + n_3 a_3 \hat{k}$ , e os vetores da rede recíproca como:

$$\vec{G}_m = m_1 \frac{2\pi}{a_1} \hat{i} + m_2 \frac{2\pi}{a_2} \hat{j} + m_3 \frac{2\pi}{a_3} \hat{k}, \quad (5.34)$$

onde  $m_1, m_2$  e  $m_3$  são inteiros e  $a_1, a_2$  e  $a_3$  o tamanho dos lados do tetraedro que compõe a célula unitária no espaço real.

A equação (5.33) restringe, então, os valores permitidos de  $\vec{G}_m$ , sendo que o número permitido de vetores de onda (valores que  $m_i$  podem assumir) é limitado pelo número  $\mathcal{N}$  de células unitárias em um cristal. Como  $\mathcal{N}$  é muito grande, os valores permitidos de  $\vec{G}_m$  formam um quase-contínuo.

Como a menor translação permitida no espaço real é dada por apenas um dos índices  $n_\alpha$  de  $\vec{R}_n$  igual a 1 e os outros iguais a zero, os vetores  $k_\alpha = 2\pi/a_\alpha$  descrevem os vetores primitivos da rede recíproca, que definem sua célula unitária. A condição

$$-\pi/a_\alpha \leq G_{m_1=m_2=m_3=1} \leq \pi/a_\alpha \quad (5.35)$$

define os extremos da primeira zona de Brillouin. A Fig 5.1 é um exemplo de espaço recíproco e a primeira zona de Brillouin seria um retângulo azul



centrado em  $k = 0$  e limitado pela condição 5.35. Fora da primeira zona de Brillouin ( $G_{m-out} > \pi/a_\alpha$ ) a estrutura eletrônica se repete. Esta periodicidade no espaço recíproco é igualmente aplicável a vibrações da rede (fônons), estados magnéticos (magnôns) e qualquer função de onda que descreva estados dentro da estrutura periódica.

## 5.4 Estrutura eletrônica do trans-acetileno

Um exemplo prático da utilização do teorema de Bloch é a descrição da estrutura eletrônica do poliacetileno, formado por uma cadeia de átomos de carbono e hidrogênio, como ilustrado na Fig.5.3 em sua forma “trans” [24]. Antes de passar para a solução, é importante esclarecer que, embora os átomos de C e H tenham 6 e 1 elétrons, respectivamente, a solução para o problema é bastante simplificada pelo fato de apenas 1 elétron do átomo de carbono estar envolvido, efetivamente, nas propriedades eletrônicas da molécula. Isto deve-se ao fato de que, no carbono, dois elétrons ocupam o nível 1s, sendo muito internos e formando os chamados elétrons do caroço. Outros 3 dos 4 elétrons da segunda camada são utilizados para formar as ligações covalentes com 3 vizinhos no plano, e o mesmo vale para o elétron do H. Portanto, apenas um elétron do carbono, que apresenta-se no orbital  $2p_z$ , perpendicular ao plano  $xy$  da estrutura atômica, fica disponível para formar a estrutura eletrônica da molécula, ditando suas propriedades ópticas e de transporte eletrônico e térmico. A solução que procuramos será, portanto, uma combinação linear de elétrons  $2p_z$ , satisfazendo o teorema de Bloch.

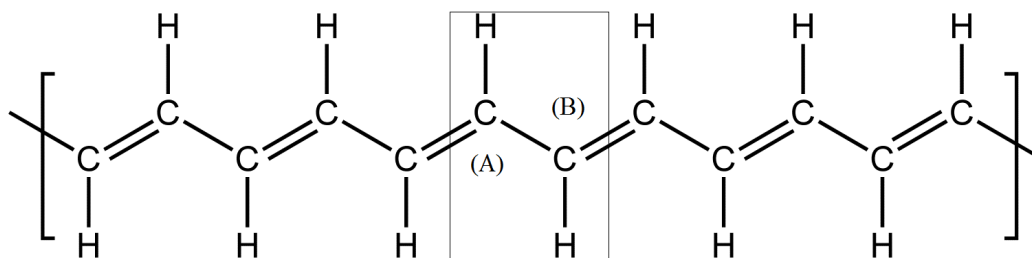


Figura 5.3: Estrutura do trans-poliacetileno. A célula unitária é composta por dois átomos de carbono vizinhos, chamados aqui de (A) e (B), e seus hidrogênios.

Consideramos duas funções Bloch  $\Phi_\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ), construídas como uma combinação linear de orbitais atômicos  $2p_z$  dos átomos ( $\alpha$ ), que são equivalentes por operações de translação da rede  $R_\alpha = na$ , onde  $a$  o tamanho da célula unitária e  $n$  é um número inteiro. Chamando os orbitais atômicos

$2p_z$  de  $\varphi$ , temos

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot R_\alpha} \varphi(r - R_\alpha), \quad (5.36)$$

onde  $N$  é o número de átomos da molécula, que pode ser muito grande (da ordem de  $10^{23}$ ), podendo o sistema (trans-poliacetileno) ser considerado um cristal uni-dimensional. Estas funções  $\Phi_\alpha$  fornecem as funções básicas para descrever a estrutura eletrônica desta estrutura quase-unidimensional, cuja função de onda geral é uma combinação linear

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Phi_{\alpha}. \quad (5.37)$$

Os coeficientes  $c_{\alpha}$  e a energia do sistema podem ser encontrados resolvendo-se a equação secular derivada de uma matriz hamiltoniana  $2 \times 2$ ,  $\mathcal{H}_{\alpha\alpha'} = \langle \Phi_{\alpha} | H | \Phi_{\alpha'} \rangle$ , contendo quatro elementos de matriz acoplando  $\Phi_A$  e  $\Phi_B$ . Busca-se a solução para  $\det|H - ES| = 0$ , onde a matrix de overlap é  $\mathcal{S}_{\alpha\alpha'} = \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\alpha'} \rangle$ .

Para o cálculo dos elementos de matriz, podemos considerar a aproximação de primeiros vizinhos, que assume que os termos nos somatórios em  $\mathcal{H}_{\alpha\alpha'}$  e  $\mathcal{S}_{\alpha\alpha'}$  para vizinhos mais distantes do que um parâmetro de rede  $a$  são nulos. Temos que  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB} = \epsilon_{2p_z}$  (energia do orbital  $2p_z$ ) e  $\mathcal{S}_{AA} = \mathcal{S}_{BB} = 1$ . Como os sítios (A) e (B) contém átomos idênticos, temos ainda que  $\mathcal{H}_{BA} = \mathcal{H}_{AB}^*$  e  $\mathcal{S}_{AB} = \mathcal{S}_{BA}^*$ .

A forma explícita para  $\mathcal{H}_{AB}$  pode ser obtida de:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{R_{\alpha}, R_{\alpha'}} e^{i\mathbf{k}(R_{\alpha} - R_{\alpha'})} \langle \varphi(r - R_{\alpha}) | H | \varphi(r - R_{\alpha'}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R_{\alpha}} e^{i\mathbf{k}(a/2)} \langle \varphi(r - R_{\alpha}) | H | \varphi(r - R_{\alpha} - (a/2)) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{R_{\alpha}} e^{i\mathbf{k}(-a/2)} \langle \varphi(r - R_{\alpha}) | H | \varphi(r - R_{\alpha} + (a/2)) \rangle \\ &= 2t \cos(ka/2), \end{aligned} \quad (5.38)$$

onde no primeiro passo foi considerada a aproximação de primeiros vizinhos, e no último passo substituímos a integral de transferência  $t =$

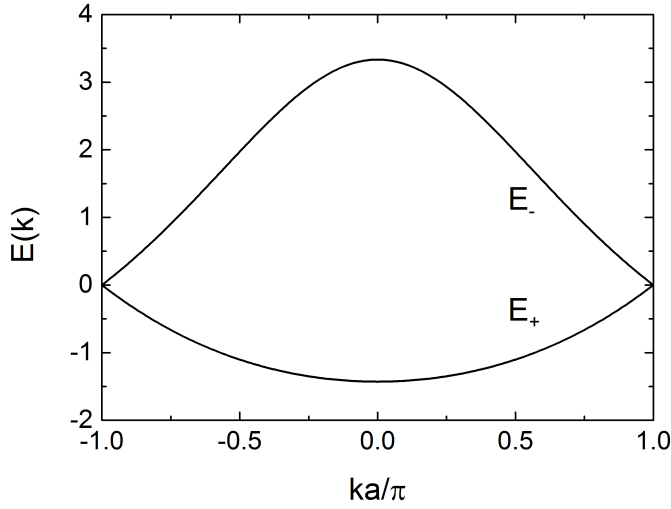


Figura 5.4: Relações de dispersão de energia para o trans-poliacetileno. Aqui assumimos os valores de  $\epsilon_{2p} = 0$ ,  $t = -1$  eV e  $s = 0, 2$ .

$\langle \varphi(r - R_\alpha) | H | \varphi(r - R_\alpha - (a/2)) \rangle$ . Analogamente, temos

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{R_\alpha, R_{\alpha'}} e^{ik(R_\alpha - R_{\alpha'})} \langle \varphi(r - R_\alpha) | \varphi(r - R_{\alpha'}) \rangle & (5.40) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{R_\alpha} e^{ik(a/2)} \langle \varphi(r - R_\alpha) | \varphi(r - R_\alpha - (a/2)) \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N} \sum_{R_\alpha} e^{ik(-a/2)} \langle \varphi(r - R_\alpha) | \varphi(r - R_\alpha + (a/2)) \rangle \\
 &= 2s \cos(ka/2), & (5.41)
 \end{aligned}$$

onde  $s = \langle \varphi(r - R_\alpha) | \varphi(r - R_\alpha - (a/2)) \rangle$  é a integral de superposição. Note que  $\mathcal{H}_{AB}$  e  $\mathcal{S}_{AB}$  são reais, ou seja,  $H$  e  $S$  são hermitianas.

Resolvendo agora a equação secular, obtém-se

$$E_{\pm}(k) = \frac{\epsilon_{2p_z} \pm 2t \cos(ka/2)}{1 \pm 2s \cos(ka/2)}, \quad (5.42)$$

que são funções degeneradas em  $ka = \pm\pi$ , e periódicas fora dos limites  $(-\pi/a)$  e  $(+\pi/a)$ . É comum em problemas de física que os valores da integral de transferência  $t$  e a integral de superposição  $s$  sejam determinados experimentalmente, ou ajustados para que a curva teórica da Fig.5.4 coincida com o resultado de cálculos de primeiros princípios, onde estas integrais são calculadas com base em princípios variacionais (assunto do capítulo 10).

Na Fig. 5.4 estão representadas as relações de dispersão eletrônica para as bandas  $\pi$  do trans-poliacetileno (autoestados eletrônicos formados pelos orbitais  $2p_z$ ) na **primeira zona de Brillouin** do espaço recíproco ( $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ ). Note que apesar de a equação (5.42) e sua representação gráfica na Fig. 5.4 serem representadas de formas contínuas, efetivamente os níveis estão quantizados em  $N$  valores possíveis. Entretanto, para uma molécula muito grande ( $N \sim 10^{23}$ ) temos efetivamente um quase-contínuo.

Importante esclarecer, entretanto, que como mostrado na Fig. 5.3, a molécula de trans-poliacetileno na natureza sofre uma deformação onde metade de suas ligações se encurtam, e a outra metade se alonga, no que é chamado distorção de Peierls. Este efeito está representado na Fig. 5.3 pelas ligações simples e duplas entre átomos de carbono. O que este efeito acarreta, efetivamente, é na quebra de simetria entre os primeiros vizinhos em  $+a/2$  e  $-a/2$ . Esta quebra de simetria é responsável pela quebra de degenerescência nos pontos  $ka = \pm\pi$  e a consequente estabilização da molécula deformada.

$\implies$  Resolva o exercício 5.2.

## 5.5 Teoria da difração

$\implies$  Resolva o exercício 5.3.

## 5.6 Movimento em um campo de forças uniforme

## 5.7 Considerações finais

Como vimos, a representação de momentos é valiosa sempre que existe a simetria de translação. Este é o aspecto mais fundamental da física do estado sólido e por isto este ramo da física usa exaustivamente esta representação. No espaço tridimensional, só existem 14 redes periódicas (de Bravais) possíveis: 3 cúbicas, 2 tetragonais, 4 ortorrômbicas, 1 hexagonal, 2 monoclinicas, 1 triclinica e 1 trigonal, fundamentando o conceito que limitava a periodicidade espacial a estas 14 estruturas. O estudo das estruturas de cristais são realizados geralmente com experimentos de difração de raios X, uma vez que o fenômeno de difração de raios X mapeia diretamente a estrutura do espaço recíproco de cristais. Importante frisar, entretanto, que o estado da arte desta técnica hoje está relacionados a simetrias muito mais complexas, como a estrutura de proteínas.

Descobertos em 1982, os *quase-cristais* colocaram fim ao conceito de que sólidos periódicos estão limitados às 14 redes de Bravais. Os quase-cristais podem ser descritos como estruturas periódicas em 6 dimensões. Existem também os chamados *cristais incomensuráveis*, que podem apresentar modulações de suas funções de onda incompatíveis com a rede cristalina básica em  $n = 1, 2$  ou 3 dimensões, representando estruturas periódicas em  $3 + n$  dimensões. Estas estruturas são explicadas por forças competitivas dentro da estrutura cristalina que geram uma periodicidade frustrada. Em 1992, a União Internacional de Cristalografia mudou a definição de cristal para englobar a de quase-cristal, não mantendo o requerimento de que o critério de difração fosse discreto. A Academia Real Sueca de Ciências decidiu atribuir o Prêmio Nobel de Química em 2011 para Dan Shechtman Technion, do Instituto de Tecnologia de Israel, “Pela descoberta dos quasicristais”.

## 5.8 Exercícios

**Exercício 5.1** *Demonstre a equação (5.17).*

**Exercício 5.2** *Demonstre a equação (5.42).*

**Exercício 5.3** *Demonstre que a probabilidade de distribuição de momentos em um experimento de difração de raios X por um cristal é um mapa do espaço recíproco do cristal.*

**Exercício 5.4** *Resolva os exercícios do livro do Ballentine [2].*

