

Universidade Estadual Paulista
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Denis Rafael Nacbar

FUNÇÕES DE WANNIER GENERALIZADAS PARA APLICAÇÕES EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Bauru
2012

Denis Rafael Nacbar

FUNÇÕES DE WANNIER GENERALIZADAS PARA APLICAÇÕES EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso.

Bauru
2012

Nacbar, Denis Rafael.

Funções de Wannier Generalizadas para aplicações em
Ciência dos Materiais / Denis Rafael Nacbar, 2012
115 f. : il.

Orientador: Alexys Bruno Alfonso

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Funções de Wannier generalizadas. 2. Função de
Bloch. 3. Simetria. 4. Localização. 5. Decaimento
Exponencial. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

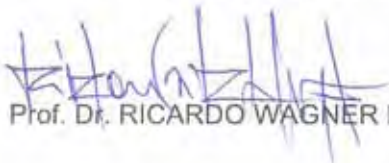
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DENIS RAFAEL NACBAR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de novembro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. RICARDO WAGNER NUNES do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Minas Gerais, Prof. Dr. JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR do(a) Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (Cecs) / Universidade Federal do Abc, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ANDRE LUIZ MALVEZZI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de DENIS RAFAEL NACBAR, intitulado "FUNÇÕES DE WANNIER GENERALIZADAS E APLICAÇÕES EM CIENCIA DOS MATERIAIS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

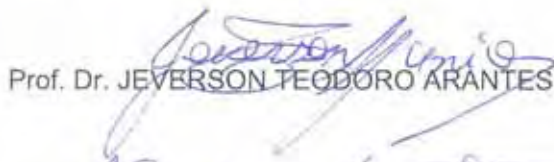
Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO



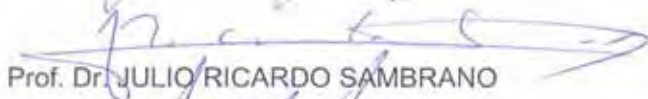
Prof. Dr. RICARDO WAGNER NUNES



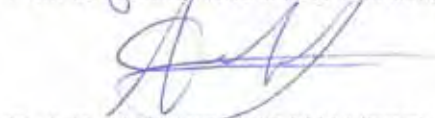
Prof. Dr. JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR



Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO



Prof. Dr. ANDRE LUIZ MALVEZZI



Título definitivo da Tese:

"Funções de Wannier Generalizadas para Aplicações em Ciência dos Materiais"

Agradecimentos

Agradeço ao professor Alexys Bruno Alfonso pela paciência, dedicação e inúmeras discussões. Sou extremamente grato à oportunidade de doutorado dada a mim, a tudo que aprendi durante nosso convívio e não tenho dúvidas da forte influência (positiva) que recebi por esses anos, não só em palavras, mas também em exemplos.

À minha mãe, Aparecida E. M. Nachbar, agradeço pelo amor incondicional, pelos exemplos de luta e dedicação. Ao meu irmão, Daniel Felipe Nachbar, agradeço, sobretudo, pela amizade.

À minha namorada Renata Mechon Bocci agradeço por ser especial, por fazer parte da minha vida e também pelo apoio constante.

Aos grandes amigos que, desde a graduação, sempre estiveram por perto e dispostos a ajudar, em momentos fáceis e difíceis: Meire Aparecida de Almeida, Elki Daiane Mathias Yonta, Vivian Perin e Sidney Domingues.

Aos amigos Maria Cecilia Romano, Allan Victor Ribeiro e Gustavo Vanin B. de Souza agradeço por, de diferentes maneiras, contribuírem com este trabalho.

Agradeço aos colegas do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Bragança Paulista. Em especial, agradeço ao Luciano Guimarães Mendes e Cristiano de Oliveira, pelas várias dicas para a melhor apresentação do trabalho.

Agradeço aos membros da Banca do Exame de Qualificação de Doutorado, Prof. Dr. Manoel Silva de Vasconcelos e Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano, pelas ricas discussões. Igualmente, agradeço aos membros da Banca de Defesa de Doutorado, Prof. Dr. Ricardo Wagner Nunes, Prof. Dr. Jeverson Teodoro Arantes Junior, Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano e Prof. Dr. André Luiz Malvezzi.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais agradeço as oportunidades. Ao CNPq agradeço o auxílio financeiro.

Nacbar, D. R. **Funções de Wannier generalizadas para aplicações em Ciência dos Materiais**. 115f. 2012. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

RESUMO São calculadas e analisadas funções de Wannier de elétrons num potencial periódico com ênfase nas funções de Wannier generalizadas de máxima localização. A máxima localização das funções calculadas é a sua propriedade mais relevante para as aplicações em Ciência dos Materiais. Inicialmente, é apresentado um procedimento analítico para calcular funções de Wannier generalizadas de localização máxima em cristais unidimensionais com simetria de inversão. O método consiste em combinar linearmente as funções de Bloch de duas bandas consecutivas com o intuito de se obter quase funções de Bloch. As funções de Wannier generalizadas são obtidas através do valor médio das quase funções de Bloch sobre a primeira zona de Brillouin. São apresentados resultados analíticos e numéricos para um modelo diatômico do tipo Kronig-Penney. A fim de verificar os resultados analíticos, são apresentados também os resultados numéricos conseguidos através do método do operador de posição projetado nas bandas consideradas. Posteriormente, funções de Wannier de localização máxima de super-redes diatômicas com simetria de inversão são calculadas e analisadas. As funções de Wannier de cada banda são obtidas mediante a classificação das bandas de energia segundo a simetria das funções de Bloch nos pontos de simetria do cristal. Investiga-se também como a largura de uma das camadas da super-rede influencia na classificação das bandas de energia e na escolha apropriada da fase das funções de Bloch. As funções de Wannier de bandas simples são comparadas com as funções de Wannier generalizadas, e suas relações com orbitais moleculares e atômicos são discutidas. Finalmente, são apresentadas expressões concisas e gerais que permitem obter funções de Wannier de localização máxima de elétrons em sistemas com diferente dimensionalidade e periodicidade. Para cristais de chumbo e de silício, o código computacional wannier90 é utilizado no cálculo e análise de funções de Wannier tridimensionais.

Palavras chave: Função de Wannier generalizada, Função de Bloch, simetria, localização e decaimento exponencial.

Nacbar, D. R. **Generalized Wannier functions for applications in Materials Science**. 115p. 2012. Thesis (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2012.

ABSTRACT The Wannier functions of an electron in a periodic potential are investigated, with emphasis on the generalized Wannier functions of maximal localization. The maximal localization of the calculated functions is their most important property for applications in Materials Science. We first present an analytical procedure to calculate maximally localized generalized Wannier functions in one-dimensional crystals with inversion symmetry. The method consists in linearly combining of Bloch functions of two consecutive bands, in order to obtain quasi-Bloch functions. The generalized Wannier functions are obtained by the mean value of quasi-Bloch functions over the first Brillouin zone. We present analytical and numerical results for the a diatomic Kronig-Penney model. In order to verify the analytical results, we also present numerical results obtained using the method of the band-projected position operator. Then, maximally localized Wannier functions of diatomic superlattices with inversion symmetry are calculated and analyzed. Wannier functions of each band are obtained by classifying the energy bands according to the symmetry of the Bloch functions at the symmetry points of the crystal. It is also investigated how the width of one of the layers of the superlattice influences the energy-band classification and the appropriate phase choice for the Bloch functions. We compare the Wannier functions of simple bands with generalized Wannier functions, and discuss their relations with molecular-like and atomic-like orbitals. Finally, we present concise and general expressions for the calculation of maximally localized Wannier functions in systems presenting different types of dimensionality and periodicity. For the cases of crystalline lead and silicon, we make use of the wannier90 computational code to calculate and analyze those functions.

Key words: Generalized Wannier function, Bloch function, symmetry, localization and exponential decay.

Sumário

Sumário	v
1 Introdução	7
2 Funções de Wannier generalizadas numa dimensão	19
2.1 Introdução	19
2.2 Conceitos básicos e equações	20
2.3 Equações para duas bandas	25
2.4 Resultados numéricos e discussões	29
2.5 O método do operador de posição projetado nas bandas	39
2.6 Conclusões do capítulo	43
3 Funções de Wannier de super-redes semicondutoras diatômicas	44
3.1 Introdução	44
3.2 Funções de Wannier de bandas simples	45
3.2.1 Bandas de energia e funções de Bloch	45
3.2.2 Funções de Wannier de localização máxima para bandas simples . .	47
3.2.3 Resultados numéricos	49
3.3 Funções de Wannier generalizadas de super-redes semicondutoras diatômicas	57
3.3.1 Funções de Wannier generalizadas da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$. .	57
3.3.2 Funções de Wannier generalizadas da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$. .	63
3.4 Conclusões do capítulo	67
4 Funções de Wannier não unidimensionais	70
4.1 Introdução	70

4.2	Funções de Wannier que dependem de várias coordenadas	71
4.3	Resultados obtidos mediante o pacote wannier90	78
4.3.1	Funções de Wannier do chumbo	80
4.3.2	Funções de Wannier do silício	82
4.4	Conclusões do capítulo	85
5	Conclusões e Perspectivas	87
A	Coeficientes de Fourier da delta de Dirac	91
B	Termo não-diagonal $X_{2,1}(k)$	93
C	Simetria e funções de Wannier generalizadas	95
D	Elementos matriciais do operador de posição	97
E	Funções de Wannier de localização máxima para uma banda	99
F	Alguns comandos do wannier90	101
G	Localização dos orbitais híbridos	103
G.1	Hibridização sp	106
G.2	Hibridização sp ²	106
G.3	Hibridização sp ³	107
G.4	Representação gráfica de orbitais híbridos	107
	Referências Bibliográficas	109

Capítulo 1

Introdução

As funções de Wannier foram introduzidas no contexto da Física do Estado Sólido num trabalho sobre níveis eletrônicos excitados em materiais isolantes, publicado pelo físico suíço Gregory Hugh Wannier em 1937 [1]. No referido trabalho, o autor apresenta uma base completa de funções ortogonais como uma alternativa às funções de onda atômicas. A vantagem do uso de funções de Wannier neste trabalho dá-se, justamente, pela ortogonalidade das mesmas, uma vez que os orbitais de átomos vizinhos não possuem essa propriedade. Slater utilizou essas funções num trabalho teórico sobre ferromagnetismo que publicou, também, em 1937 [2]. Uma curiosidade interessante neste fato é que o artigo de Slater foi publicado logo em seguida ao artigo de Wannier, no mesmo exemplar da revista.

Embora tenha auxiliado Slater [2, 3] e também Löwdin [4] nos respectivos trabalhos, a pesquisa realizada por Wannier praticamente não ganhou destaque entre 1937 e 1958. Em 1958 e 1959, Walter Kohn publicou, respectivamente, uma nota e um artigo completo sobre as propriedades analíticas de funções de Wannier de bandas simples em cristais unidimensionais com simetria de inversão [5, 6]. Nestes trabalhos, Kohn demonstrou que para cada banda existe uma função de Wannier real, simétrica ou anti-simétrica em relação a um dos pontos de simetria do cristal e que a mesma decai exponencialmente com a distância. Em 1964, Eilenberger apresentou um trabalho onde calculou e analisou funções de Wannier para potenciais sem simetria de inversão. Além de estender a teoria desenvolvida por Kohn em 1959, o autor também calculou funções de Wannier de bandas compostas, ou seja, grupos de bandas. Apesar de discutir importantes propriedades das funções de Bloch e funções de Wannier, Eilenberger não apresentou um método para

calcular funções de Wannier de localização máxima.

Em 1997, Marzari e Vanderbilt apresentaram um método para calcular funções de Wannier de bandas compostas de localização máxima para materiais tridimensionais [7]. O método apresentado consiste em minimizar, numericamente, a soma das variâncias das funções de Wannier de um grupo de bandas. Esse método, posteriormente, foi base para um trabalho ainda maior: a elaboração de um código computacional para calcular funções de Wannier tridimensionais, conhecido por `wannier90` [8]. O `wannier90` é um conjunto de rotinas escritas e compiladas em Fortran, utilizando o sistema operacional Linux, e as funções de Wannier obtidas podem ser visualizadas mediante o software livre XCrySDen [9].

He e Vanderbilt, em seu trabalho de 2001, destacaram a existência de um decaimento em lei de potência no comportamento assintótico das funções de Wannier de localização máxima. Então, além do decaimento exponencial predito por Kohn em 1959, existe um decaimento em lei de potência com expoente $-3/4$.

Embora possa parecer que os trabalhos sobre funções de Wannier estão distanciados por um longo período de tempo, essa rápida viagem sobre a história das funções de Wannier não descreve todos os trabalhos, mas sim os principais. Muitos outros trabalhos relevantes foram publicados desde 1937. As funções de Wannier generalizadas, historicamente, começaram a ser analisadas por volta dos anos 60 com des Cloizeaux [10], Brown [11] e Kohn e Rehr [12]. No Brasil, um dos pioneiros nos cálculos de funções de Wannier é Nelson de Jesus Parada. Em 1969 publicou um trabalho sobre Funções de Wannier em cristais [13]. Em 1970, Parada e Ferreira discutiram como a escolha de fase das funções de Bloch influencia na localização das funções de Wannier [14]. Atualmente, alguns trabalhos brasileiros utilizam funções de Wannier em diferentes contextos, por exemplo, na investigação de propriedades de estados eletrônicos de sistemas de elétrons definidos sobre a rede Apoloniana [15] e também como uma maneira equivalente de se escrever funções de onda para investigar emaranhamentos quânticos [16]. Os gráficos de funções de Wannier começaram a surgir com maior frequência nos anos 90, nos trabalhos de Pedersen *et al.* [17] e Guerrero *et al.* [18]. A Figura 1.1 mostra funções de Wannier de um potencial periódico composto por uma delta de Dirac por período. Nesse trabalho, Pedersen *et al.* calculam funções de Wannier para diferentes escolhas de fase das funções de Bloch e discutem a influência da escolha na localização das funções de Wannier [17]. A Figura

1.2 apresenta dois gráficos do trabalho de Guerrero *et al.* [18]. São funções de Wannier de um potencial periódico com simetria de inversão composto por duas barreiras e dois poços quânticos por período, dispostos alternadamente.

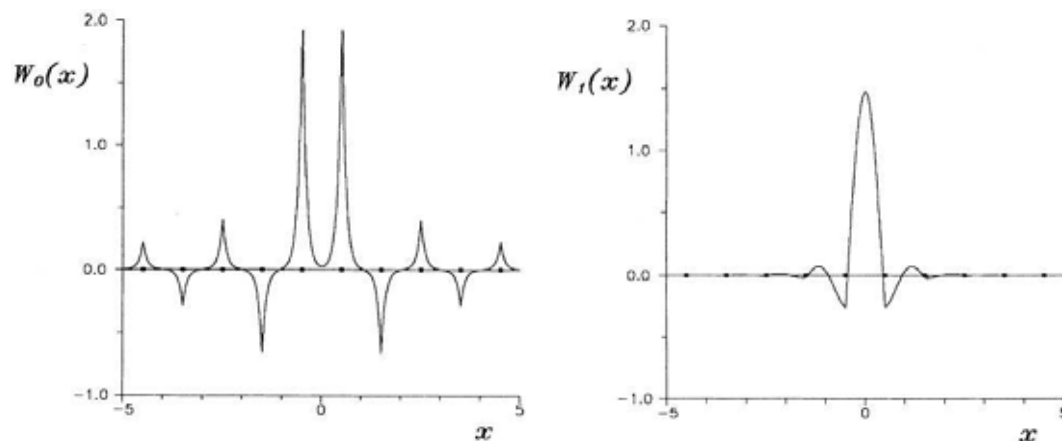


Figura 1.1: Funções de Wannier das duas primeiras bandas de um potencial periódico com simetria de inversão, calculadas e apresentadas por Pedersen *et al.* [17].

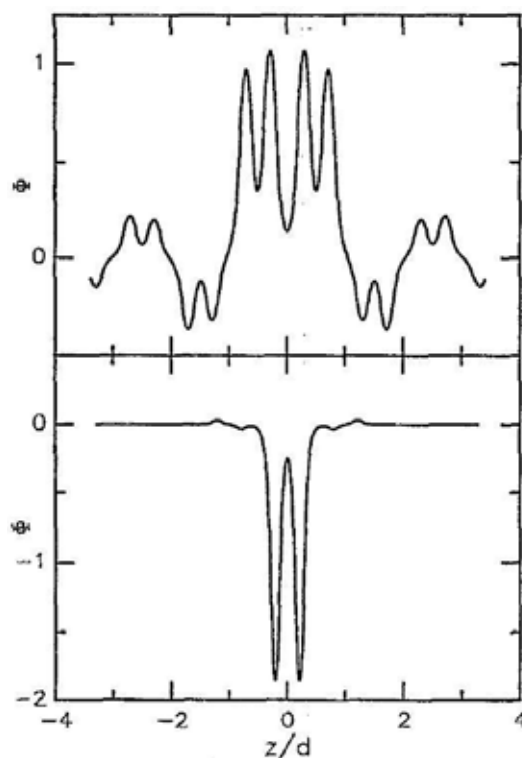


Figura 1.2: Funções de Wannier da primeira banda de um potencial periódico com simetria de inversão composto por duas barreiras e dois poços quânticos por período, reportadas por Guerrero *et al.* [18].

Para termos uma ideia a respeito do uso das funções de Wannier no decorrer da história, basta observar os dados apresentados no gráfico da Figura 1.3. Trata-se do número de citações feitas ao trabalho inicial de Wannier [1] em cada década. Pode-se notar o crescente interesse do público acadêmico nessas funções, seja para contribuir no desenvolvimento da teoria das mesmas, seja para contribuir com aplicações das funções de Wannier nos mais diversos ramos da Física.



Figura 1.3: A curva em vermelho representa o número de artigos publicados citando a Referência [1], agrupados por década. Fonte: <http://prola.aps.org>, em 21/10/2012.

Por volta do ano 2000, as aplicações das funções de Wannier tiveram um aumento considerável nas diversas áreas da Física, tais como: cristais fotônicos [19, 20], propriedades de semicondutores e propriedades de transporte [21, 22].

A Figura 1.4 mostra as funções de Wannier de localização máxima das seis primeiras bandas num cristal fotônico bidimensional formado por cilindros dielétricos, imersos em ar e dispostos em uma rede quadrada, reportada por Busch *et al.*, em 2003 [19]. Para obter as funções de Wannier de localização máxima, os autores utilizam a mesma ideia sobre minimização da soma das variâncias estabelecida por Marzari e Vanderbilt em 1997 [7]. Sobre a figura apresentada, os autores destacam que a função de Wannier da segunda

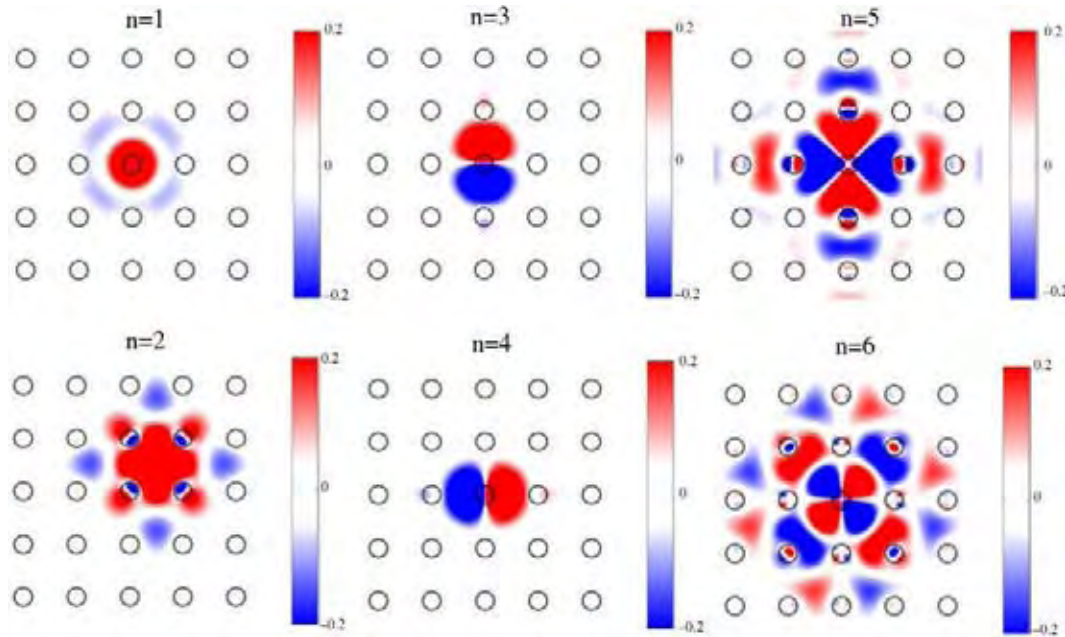


Figura 1.4: Funções de Wannier das seis primeiras bandas de um cristal fotônico bidimensional [19].

banda é centrada no interstício entre os cilindros, contrastando com as funções de Wannier das outras bandas apresentadas. As cores azul e vermelha indicam o sinal da função de Wannier, conforme indicado na barra vertical ao lado de cada painel.

Em 2010, Maria C. Romano *et al.* investigaram funções de Wannier de localização máxima, magnéticas e elétricas, de cristais fotônicos unidimensionais e com simetria de inversão [23]. As funções de Wannier calculadas têm simetria definida nos centros de simetria do cristal. Além disso, os autores analisaram também o decaimento exponencial das funções. Na Fig. 1.5 estão representadas as funções de Wannier magnéticas de localização máxima das quatro primeiras bandas de frequência de um cristal fotônico. O cristal fotônico unidimensional é composto por camadas de materiais A e B, com diferentes permissividades, dispostas de maneira alternada. A região sombreada corresponde ao material A. A linha vermelha pontilhada corresponde ao centro da função de Wannier de localização máxima. Esse trabalho e sua aplicação no estudo de defeitos no cristal fazem parte da Dissertação de Mestrado da primeira autora [24].

Ainda sobre fotônica, na Figura 1.6 são mostrados os resultados de Stollenwerk *et al.* [20] publicados em 2011. Nesse trabalho os autores usaram uma base de funções de Wannier de localização máxima para descrever modos localizados em cristais fotônicos. A figura mostra o módulo quadrado das funções de Wannier de localização máxima para

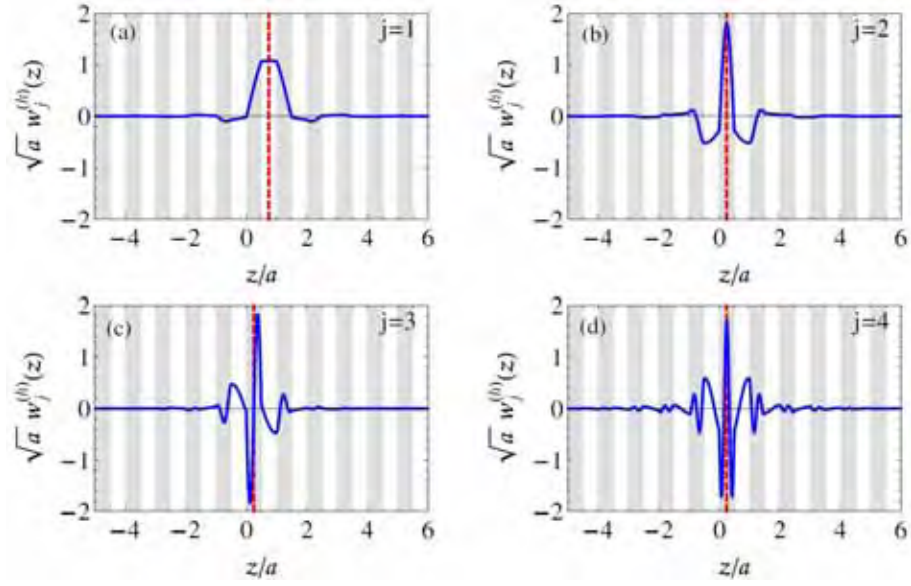


Figura 1.5: Funções de Wannier magnéticas das quatro primeiras bandas de frequência de um cristal fotônico unidimensional com simetria de inversão. A linha vermelha pontilhada corresponde ao centro da função de Wannier de localização máxima e as faixas verticais em cinza (branco) correspondem ao material A (B) [23].

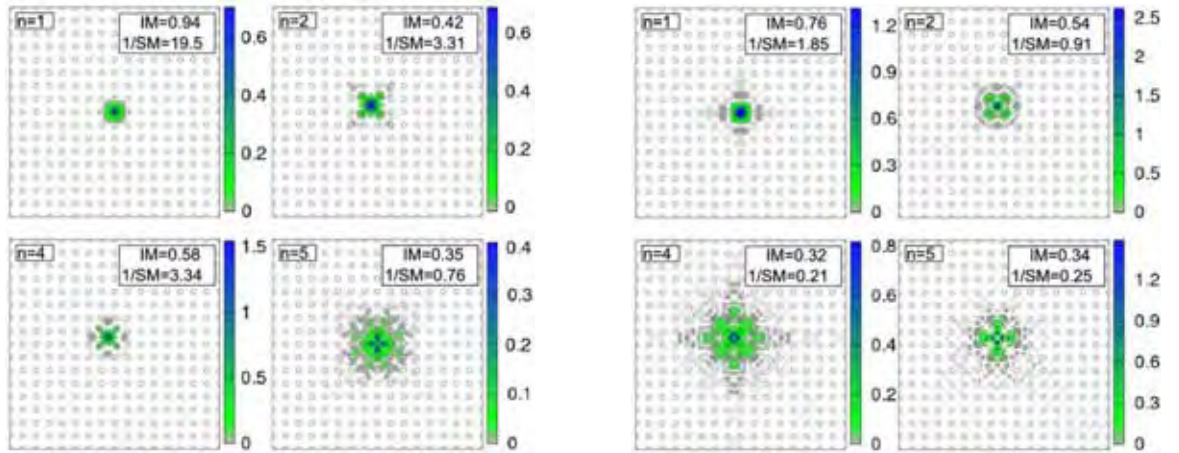


Figura 1.6: Módulo quadrado das funções de Wannier de localização máxima para diferentes cristais fotônicos. Na esquerda, módulo quadrado das funções de Wannier de um cristal fotônico formado por cilindros de ar imersos em meio dielétrico e dispostos em uma rede quadrada. Na direita, módulo quadrado das funções de Wannier de um cristal fotônico formado por cilindros dielétricos imersos em ar e dispostos em uma rede quadrada. As cores indicam o valor do módulo quadrado, conforme indicado mediante a barra vertical na lateral de cada painel [20].

diferentes cristais fotônicos. No painel da esquerda está o módulo quadrado das funções de Wannier de um cristal fotônico formado por cilindros de ar imersos em meio dielétrico e dispostos em uma rede quadrada. No painel da direita está o módulo quadrado das funções de Wannier de um cristal fotônico formado por cilindros dielétricos imersos em ar e dispostos em uma rede quadrada. O valor de IM está relacionado com a maximização das funções de Wannier. Quanto maior o valor de IM mais localizada é a função de Wannier.

Por outro lado, em 2004, Calzolari *et al.* apresentaram uma abordagem para calcular propriedades de transportes de cadeias atômicas unidimensionais a partir de primeiros princípios [21]. Para estudar a condutância quântica de sistemas estendidos, os autores calcularam funções de Wannier de bandas emaranhadas. A Figura 1.7 é composta por dois painéis: o da esquerda para cadeias atômicas lineares de Alumínio e o da direita para cadeias lineares de C. Nos dois painéis temos: em (a) e (b), respectivamente, a superfície de nível das funções de Wannier tipo σ e tipo π [21]. Em (c) apresenta-se uma comparação entre a estrutura de bandas obtida por primeiros princípios (pontos cinzas) e a obtida usando funções de Wannier. O painel (d) mostra a condutância quântica.

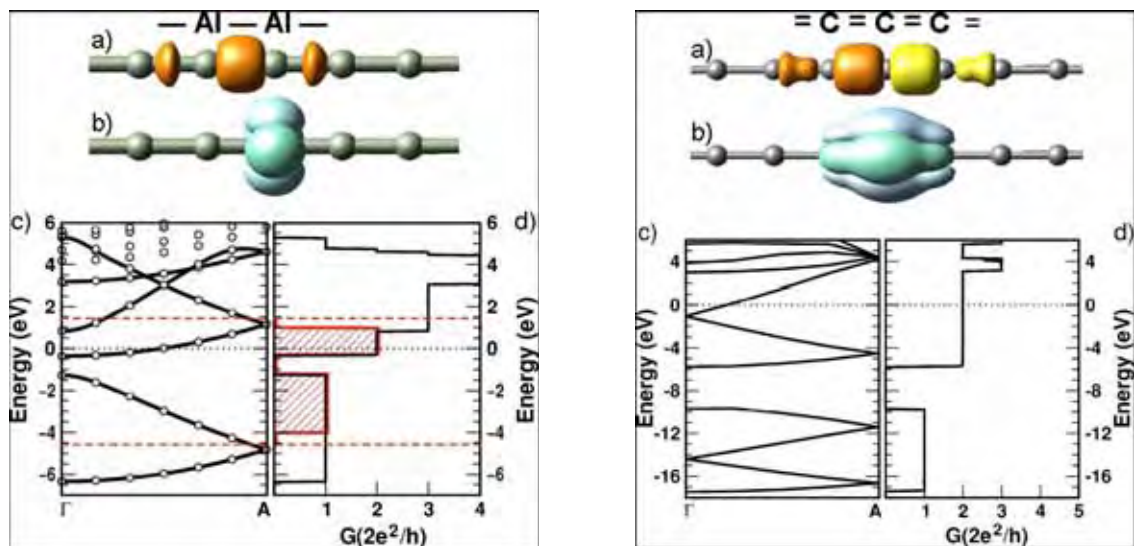


Figura 1.7: Em (a) e em (b) são apresentadas as superfícies de nível das funções de Wannier de cadeias atômicas unidimensionais de Al (painel esquerdo) e C (painel direito) reportadas por Calzolari *et al.*. Em (a) e (b) estão as superfícies de nível das funções de Wannier das cadeias. Em (c) apresenta-se uma comparação entre a estrutura de bandas obtida por primeiros princípios (pontos cinzas) e a obtida mediante funções de Wannier (linhas contínuas). O painel (d) mostra a condutância quântica [21].

Em 2011, Shelley *et al.* apresentaram um método para determinar condutância quântica em sistemas quase-unidimensionais. Alguns desses resultados estão apresentados na Figura 1.8. O painel da esquerda mostra as bandas do grafeno interpoladas por funções de Wannier (linhas contínuas) e a estrutura de bandas exata (círculos vermelhos). O painel da direita mostra, respectivamente, a estrutura de bandas, a condutância quântica e a densidade de estados para o silício (linhas pretas contínuas) e para o Si/Ge (linhas vermelhas tracejadas).

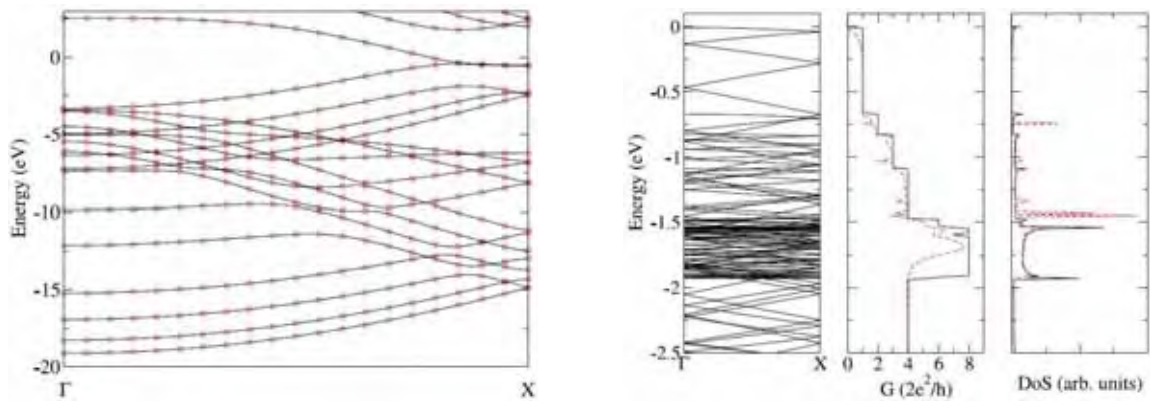


Figura 1.8: O painel da esquerda apresenta o gráfico da estrutura de bandas do grafeno obtidas usando funções de Wannier. As linhas sólidas (pontos vermelhos) representam as bandas interpoladas (exatas). O painel da direita apresenta, respectivamente, a estrutura de bandas, a condutância quântica e a densidade de estados para o Si (linhas contínuas) e para o Si/Ge (linhas tracejadas) [22].

Em semicondutores, Benson *et al.* utilizaram funções de Wannier de localização máxima quando reportaram uma análise detalhada da estrutura de bandas e da ligação química de compostos binários como ZnSb e ZnAs [25]. Na Fig. 1.9 estão reproduzidos gráficos desses autores para uma função de Wannier de localização máxima no ZnSb. Em (a) está representada uma superfície de nível de uma função de Wannier de localização máxima, onde o vermelho é para valores positivos e o azul, para valores negativos. Em (b) temos mapas de contorno de uma função de Wannier de localização máxima.

Em 2012, O'Regan *et al.* publicaram um trabalho em que usam funções de Wannier de localização máxima para calcular propriedades dielétricas a partir de primeiros princípios [26]. Nesse trabalho, os autores também exploram a relação entre as funções de Wannier generalizadas não ortogonais e as ortogonais de localização máxima, e mostram que as funções de Wannier não ortogonais otimizadas podem ser usadas para calcular a pola-

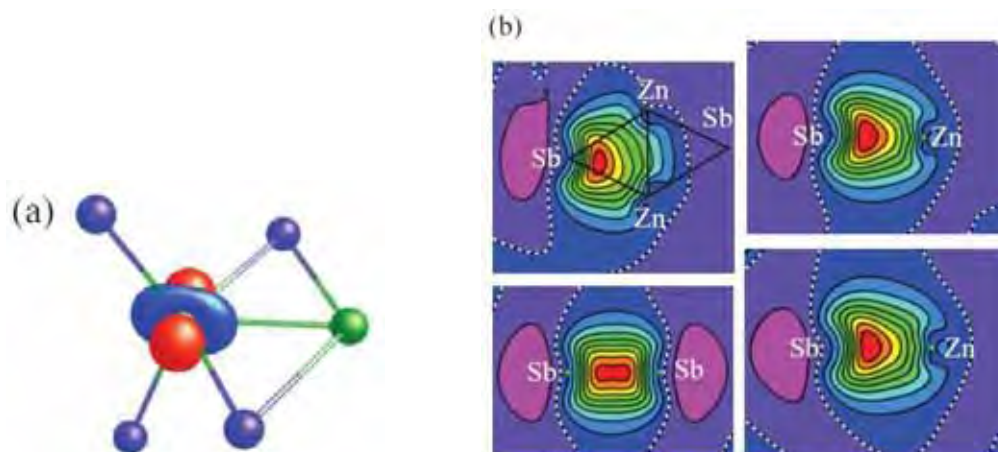


Figura 1.9: Em (a), uma superfície de nível de uma função de Wannier de localização máxima do ZnSb. Em (b), mapas de contorno para funções de Wannier de localização máxima [25].

rização com precisão razoável, quando comparadas às funções de Wannier ortogonais de localização máxima. A Fig. 1.10 mostra uma função de Wannier não ortogonal (esquerda) e função de Wannier de localização máxima (direita).

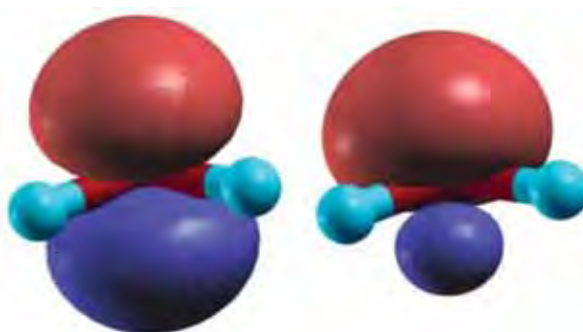


Figura 1.10: Uma função de Wannier não ortogonal (esquerda) e uma função de Wannier de localização máxima (direita) [26].

Recentemente, Marzari *et al.* empenharam-se em num longo e importante trabalho sobre funções de Wannier [27]. O referido trabalho passa por tópicos como: revisão sobre a teoria das funções de Wannier, análises da ligação química, relação entre as funções de Wannier e outros orbitais localizados, polarização elétrica, funções de Wannier usadas como uma base completa, entre outros. A Fig. 1.11 mostra resultados desse trabalho e ilustra a estrutura de bandas do Si na forma cristalina (esquerda) e uma das correspondentes funções de Wannier de localização máxima.

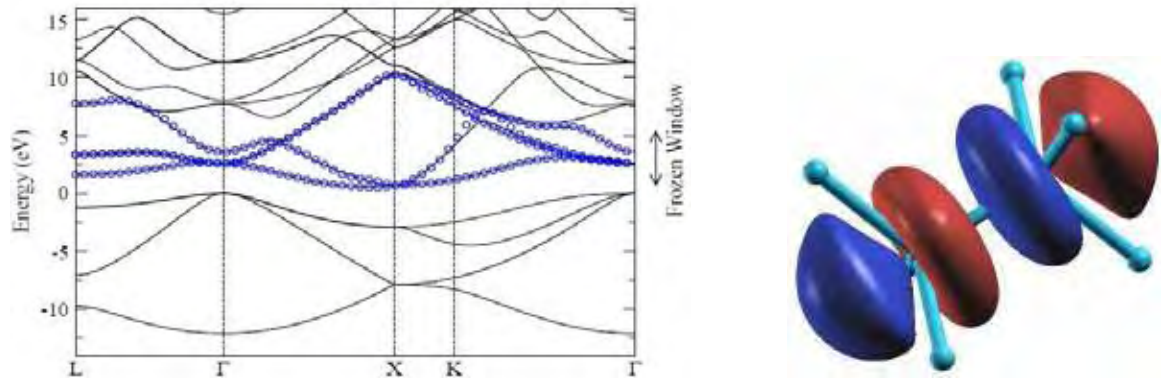


Figura 1.11: Estrutura de bandas do Si na forma cristalina (esquerda) e uma das correspondentes funções de Wannier de máxima localização [27].

Com a expectativa de fazer contribuições nesta área da Ciência de Materiais, em 2005 começamos a calcular e analisar funções de Wannier de localização máxima de bandas simples para diferentes sistemas unidimensionais, podendo estes apresentar ou não simetria de inversão. O procedimento apresentado permite obter a fase das funções de Bloch que produz funções de Wannier de variância mínima. Isso foi feito mediante minimização do funcional da variância por meio de técnicas de Cálculo Variacional [28]. Nesse trabalho também foi analisado o comportamento assintótico das funções de Wannier, com o intuito de verificar e estender as conclusões obtidas por He e Vanderbilt [29] sobre o decaimento adicional em lei de potência. Apresentamos também resultados numéricos das funções de Wannier de elétrons de condução em super-redes formadas por camadas de materiais semicondutores: GaAs e (Ga,Al)As. Foram considerados dois tipos de super-redes: uma com e outra sem simetria de inversão. Todos os resultados desse trabalho fizeram parte da dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito à obtenção do título de Mestre, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso [30]. Os principais resultados da dissertação foram publicados, na forma de artigo, na revista *Physical Review B* [31].

Com o objetivo de contribuir mais para os avanços das funções de Wannier e notando a carência de métodos analíticos para a obtenção de funções de Wannier generalizadas, mesmo para sistemas mais simples como sistemas unidimensionais, decidimos trabalhar nesse tema. Nesta tese de Doutorado são apresentados os resultados mais relevantes do trabalho realizado. No Capítulo 2 apresenta-se um método para calcular funções de

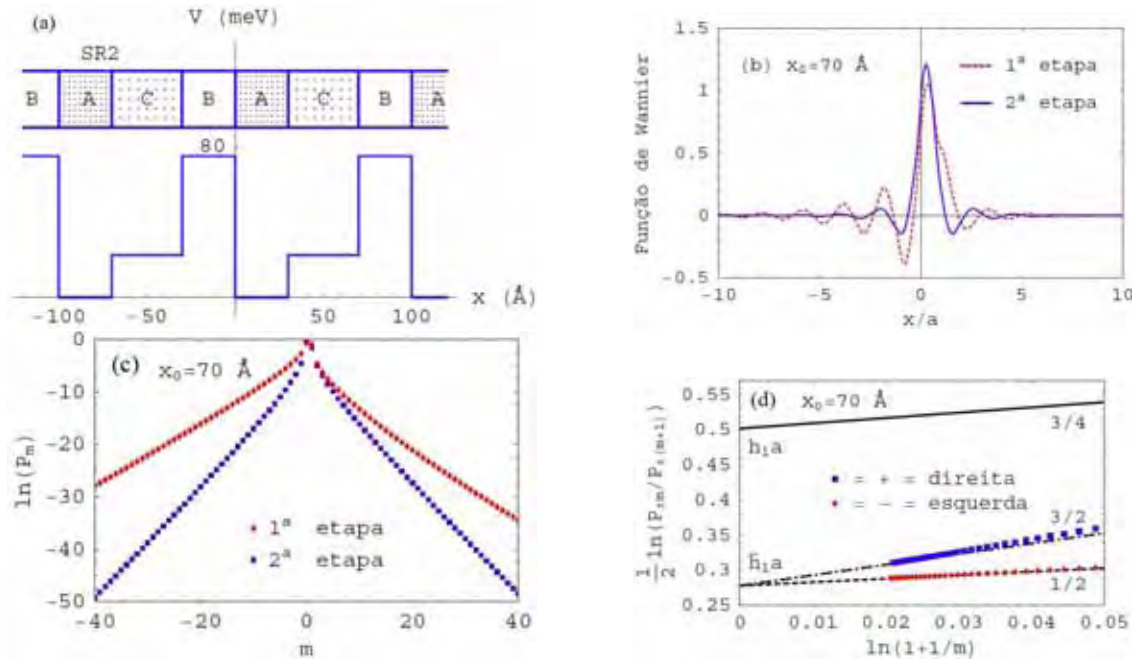


Figura 1.12: Em (a), diagrama de uma super-rede semicondutora sem simetria de inversão e representação do potencial efetivo correspondente, com período $a = 100 \text{ \AA}$. Em (b), funções de Wannier, em unidades de $1/\sqrt{a}$, da primeira banda do potencial apresentado em (a). A linha tracejada representa a função de Wannier sem otimizar. A linha azul contínua representa a função de Wannier de localização máxima. Em (c) observa-se a probabilidade, P_m , de um elétron ser encontrado na região $(m - 1/2)a \leq x \leq (m + 1/2)a$, em função de m , para as diferentes funções de Wannier apresentadas em (b). Em (d), metade do logaritmo natural da razão entre a probabilidade de um elétron ser encontrado na $\pm m$ -ésima e na $\pm(m + 1)$ -ésima célula em função de $\ln(1 + 1/m)$. Os quadrados (diamantes) são para o sinal + (-) e mostram o comportamento assintótico das funções de Wannier para a direita (esquerda) [30].

Wannier generalizadas de pares de bandas consecutivas. O método consiste em combinar linearmente funções de Bloch de bandas simples e consecutivas para obter quase funções de Bloch. As funções de Wannier obtidas através do valor médio das quase funções de Bloch sobre a zona de Brillouin são as funções de Wannier generalizadas. O principal objetivo do método é conseguir funções de Wannier que, em soma, sejam mais localizadas que as de bandas separadas. O método tratado nesse capítulo conta com uma abordagem analítica e os resultados obtidos através dessa são comparados com os resultados obtidos mediante diagonalização do operador de posição projetado nas bandas. Os resultados

apresentados nesse capítulo foram publicados na revista *Physical Review B* [32]. Além disso, os resultados foram também apresentados no March Meeting 2012, congresso realizado pela American Physical Society em Boston, Massachusetts, Estados Unidos da América.

No Capítulo 3, calculamos funções de Wannier de localização máxima de super-redes semicondutoras periódicas com simetria de inversão. O potencial periódico para um elétron de condução possui duas barreiras e dois poços quânticos por período. Mostramos como a classificação das bordas das bandas de energia depende da largura de uma das barreiras. Além disso, calculamos as funções de Wannier generalizadas dessas super-redes. Isso é feito utilizando a teoria desenvolvida no Capítulo 2. Parte do conteúdo do Capítulo 3 foi apresentada no XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em Águas de Lindóia - SP, em 2010.

Os conceitos básicos sobre funções de Wannier de bandas simples e funções de Wannier generalizadas para sistemas com periodicidade em D dimensões são apresentados no Capítulo 4. A teoria apresentada nesse capítulo é importante pois permite calcular funções de Wannier de localização máxima de cristais fotônicos bidimensionais ou de cadeias atômicas unidimensionais e periódicas. Além disso o capítulo apresenta também análises e resultados obtidos mediante a utilização do software wannier90 para materiais como chumbo e silício. Para o silício mostramos também que as funções de Wannier de localização máxima podem assemelhar-se a orbitais moleculares ligantes ou anti-ligantes ou podem parecer orbitais atômicos híbridos. Parte deste capítulo foi apresentada no X Encontro da SBPMat, em Gramado - RS, em 2011.

No Capítulo 5 apresentamos as considerações finais deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros. Nos Apêndices, apresentamos demonstrações e informações complementares. É importante destacar que durante o trabalho, foi utilizado um computador com processador Intel(R) Core(TM)2 Duo CPU de 2 GHz, 64 bits, adquirido com a reserva técnica da bolsa de Doutorado concedida pelo CNPq. Para os Capítulos 2 e 3, todo o desenvolvimento analítico e numérico foi implementado utilizando o Wolfram Mathematica 7, enquanto que no Capítulo 5 utilizamos o código computacional wannier90 [8].

Capítulo 2

Funções de Wannier generalizadas numa dimensão

2.1 Introdução

Durante o centenário de Gregory Hugh Wannier, quase uma centena de publicações mostrou que as funções que levam seu nome são ferramentas computacionais fundamentais em muitas áreas de pesquisa tais como isolantes [33], magnetismo [34], metais [35], fotônica [20], polímeros [36], semicondutores [25, 37], supercondutividade [38] e transporte eletrônico [22]. É claro que as aplicações estimularam as pesquisas básicas onde as funções de Wannier são o assunto principal [39] e os livros-texto dedicam atenção a essas funções [40, 41, 42, 43, 44]. Desde sua introdução em 1937 [1], as propriedades das funções de Wannier desafiaram a comunidade da Física do Estado Sólido [45, 46, 47]. Isto ocorre por conta da sua falta de unicidade, que é uma característica herdada das funções de Bloch. De fato, as funções de Bloch eletrônicas são autofunções comuns do Hamiltoniano e do operador de translação que são convenientemente escolhidas como funções periódicas no espaço recíproco. Então, levando em conta a normalização, a variação do argumento complexo de cada função de Bloch com a posição fica determinada. Isto significa que é possível adicionar uma fase que dependa apenas do vetor de onda. Além disso, devido à sua periodicidade, a função de Bloch de cada banda pode ser representada por uma série de Fourier, onde os coeficientes são as funções de Wannier da banda.

Contrastando com a natureza estendida das funções de Bloch, as funções de Wannier são localizadas no espaço real e sua falta de unicidade deixa aberta a possibilidade de

otimizar a localização. O caso de um elétron num cristal unidimensional com simetria de inversão foi investigado por Walter Kohn em seu trabalho de 1959 [6]. Ele demonstrou que a fase das funções de Bloch pode ser escolhida apropriadamente, a fim de produzir funções de Wannier reais simétricas ou anti-simétricas e exponencialmente localizadas. A existência de um decaimento adicional em forma de lei de potência foi demonstrado em 2001 por He e Vanderbilt [29]. Essa teoria foi estendida em 2007 para tratar com funções de Wannier de localização máxima de casos não simétricos [31]. Nesse trabalho, a localização é medida através da variância, um critério que foi usado com sucesso em 1997 por Marzari e Vanderbilt [7] para calcular funções de Wannier de cristais tridimensionais. Outros pesquisadores da área de Química Teórica já utilizaram com êxito esse critério [48]. Além disso, embora não sejam simples, as equações que levam à máxima localização das funções de Wannier permitem encontrar soluções analíticas para o problema. Outro motivo pelo qual justifica-se a escolha deste critério de medir a localização das funções de Wannier é que, mesmo em Mecânica Quântica, é usual medir o grau de localização das partículas utilizando o desvio padrão do operador de posição [49].

O objetivo deste capítulo é calcular e analisar funções de Wannier generalizadas, otimizando analiticamente a variância total para duas bandas consecutivas de um cristal unidimensional com simetria de inversão. As funções de Wannier generalizadas de localização máxima obtidas dessa maneira são reais. Os coeficientes da localização exponencial das funções de Wannier generalizadas são preditos e a relação entre funções de Wannier generalizadas e orbitais atômicos é ilustrada. Na Seção 2.2, revisamos a construção de funções de Wannier e a localização máxima das funções de Wannier generalizadas. O problema matemático é resolvido para o caso de duas bandas consecutivas na Seção 2.3 e os resultados numéricos e discussões são dados na Seção 2.4. Na Seção 2.5, verificamos os resultados obtidos na seção anterior utilizando o método do operador de posição projetado nas bandas de interesse. As considerações finais são apresentadas na Seção 2.6.

2.2 Conceitos básicos e equações

Primeiramente, vamos recordar as ideias básicas sobre funções de Wannier de um cristal unidimensional. Denotaremos a função de Bloch da banda j e do vetor de onda k por $\psi_{j,k}(x)$. Essa família de funções satisfaz, respectivamente, a equação de Schrödinger,

a condição de Bloch¹ e a condição de ortonormalização, ou seja,

$$\hat{H}\psi_{j,k}(x) = E_j(k)\psi_{j,k}(x), \quad (2.1)$$

$$\psi_{j,k}(x+a) = e^{ika}\psi_{j,k}(x) \quad (2.2)$$

e

$$\langle \psi_{j,k}^* \psi_{j',k'} \rangle = \frac{2\pi}{a} \delta_{j,j'} \delta(k-k'), \quad (2.3)$$

onde a é o período da rede, k e k' são vetores de onda na primeira zona de Brillouin, e $\langle \dots \rangle$ refere-se à integração sobre todo o eixo x . Além disso, se $\psi_{j,k+2\pi/a}(x) = \psi_{j,k}(x)$, as funções de Bloch são dadas pela seguinte série de Fourier:

$$\psi_{j,k}(x) = \sum_n w_{j,n}(x) e^{ikna}, \quad (2.4)$$

onde o coeficiente $w_{j,n}(x)$ é a função de Wannier da j -ésima banda e da n -ésima célula. Este grupo de funções é ortonormal sobre o eixo x e satisfaz $w_{j,n}(x) = w_j(x-na)$, com

$$w_j(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}(x) dk = \overline{\psi_{j,k}(x)}, \quad (2.5)$$

onde a linha acima da expressão indica o valor médio sobre a zona de Brillouin. Não perdemos generalidade ao supor que as funções de Wannier de cada banda são reais [31], isto é, que as funções de Bloch satisfazem a condição

$$\psi_{j,-k}(x) = \psi_{j,k}^*(x). \quad (2.6)$$

Além disso, supomos que tais funções de Wannier apresentam máxima localização, isto é, que já foram otimizadas e, por isso, a função de Wannier de cada banda apresenta variância mínima [7]. Já tratamos sobre diferentes métodos para obter funções de Wannier de localização máxima de bandas simples e os resultados do trabalho foram apresentados na Dissertação de Mestrado [6, 30, 31].

A fim de tratar com funções de Bloch de um grupo de J bandas, vamos considerar um vetor linha Ψ_k com J componentes, cuja j -ésima componente é $\psi_{j,k}$. A ortonormalização das funções de Bloch é dada por [27]

$$\langle \Psi_k^\dagger \Psi_{k'} \rangle = \frac{2\pi}{a} \delta(k-k') \mathbb{I}. \quad (2.7)$$

¹Para o caso unidimensional, esse problema foi tratado inicialmente por Gaston Floquet (1947-1920), por isso é comum encontrá-lo com o nome de Teorema de Floquet, ou Teorema de Bloch-Floquet.

Além disso, introduzimos o vetor $W = \overline{\Psi_k}$ com J componentes, onde cada componente é a função de Wannier da j -ésima banda. Sua normalização é escrita na forma $\langle W^\dagger W \rangle = \mathbb{I}$.

Os centros das funções de Wannier são os elementos diagonais da matriz

$$\langle W^\dagger x W \rangle = \left\langle x \overline{\Psi_k^\dagger \Psi_{k'}} \right\rangle = \overline{\int_0^a \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{i(k'-k)na} (x+na) \Psi_k^\dagger \Psi_{k'} dx}. \quad (2.8)$$

Fazendo uso das Eqs. (A.5) e (A.6) do Apêndice A, obtemos

$$\begin{aligned} \langle W^\dagger x W \rangle &= \frac{2\pi}{a} \int_0^a \overline{[x\delta(k'-k) - i\delta'(k'-k)] \Psi_k^\dagger \Psi_{k'}} dx = \int_0^a \overline{x \Psi_k^\dagger \Psi_k + i \Psi_k^\dagger \frac{d\Psi_k}{dk}} dx \\ &= \int_0^a \overline{i \mathbf{u}^\dagger \frac{d\mathbf{u}}{dk}} dx = \overline{\mathbb{X}(k)}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

com

$$\mathbb{X}(k) = i \int_0^a \mathbf{u}^\dagger \dot{\mathbf{u}} dx \quad (2.10)$$

sendo a conexão de Berry [33]. Aqui $\mathbf{u} = \exp(-ikx)\Psi_k$ é a parte periódica de Ψ_k e o ponto sobre a variável indica a diferenciação em relação a k . Mais explicitamente, o centro de $w_j(x)$ é dado por

$$x_j = \langle W^\dagger x W \rangle_{j,j} = \overline{X_{j,j}(k)}. \quad (2.11)$$

Pode-se mostrar que $\mathbb{X}(k)$ é Hermitiana e satisfaz $\mathbb{X}(k + 2\pi/a) = \mathbb{X}(k)$.

Para encontrar a variância das funções de Wannier, definimos a matriz

$$\langle W^\dagger x^2 W \rangle = \left\langle x^2 \overline{\Psi_k^\dagger \Psi_{k'}} \right\rangle = \overline{\int_0^a \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{i(k'-k)na} (x+na)^2 \Psi_k^\dagger \Psi_{k'} dx}. \quad (2.12)$$

Através das Eqs. (A.5), (A.6) e (A.7), obtemos

$$\begin{aligned} \langle W^\dagger x^2 W \rangle &= \frac{2\pi}{a} \int_0^a \overline{[x^2\delta(k'-k) - 2ix\delta'(k'-k) - \delta''(k'-k)] \Psi_k^\dagger \Psi_{k'}} dx \\ &= \int_0^a \overline{x^2 \Psi_k^\dagger \Psi_k + 2ix \Psi_k^\dagger \frac{d\Psi_k}{dk} - \Psi_k^\dagger \frac{d^2\Psi_k}{dk^2}} dx \\ &= \int_0^a \overline{-\mathbf{u}^\dagger \frac{d^2\mathbf{u}}{dk^2}} dx = \overline{\mathbb{Y}(k)}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde

$$\mathbb{Y}(k) = \int_0^a \mathbf{u}^\dagger \ddot{\mathbf{u}} dx \quad (2.14)$$

é uma matriz Hermitiana que satisfaz a condição $\mathbb{Y}(k + 2\pi/a) = \mathbb{Y}(k)$. Então, a variância de $w_j(x)$ é dada por

$$\sigma_j^2 = \langle W^\dagger x^2 W \rangle_{j,j} - x_j^2 = \overline{Y_{j,j}(k)} - \left(\overline{X_{j,j}(k)} \right)^2. \quad (2.15)$$

Nesta expressão, σ_j é o desvio padrão de $w_j(x)$.

Pode-se construir um grupo de J funções de Bloch multi-bandas $\tilde{\psi}_{j,k}(x)$, realizando uma combinação linear de J funções puras $\psi_{j,k}(x)$. Para isso, introduzimos a matriz $J \times J$, $\mathbb{U}(k)$, tal que [7]

$$\tilde{\psi}_{j,k}(x) = \sum_{j'=1}^J \psi_{j',k}(x) U_{j',j}(k) \quad (2.16)$$

é válida para $j = 1, \dots, J$. Estas são também chamadas de quase funções de Bloch, uma vez que elas satisfazem a condição de Bloch mas não são autofunções do operador Hamiltoniano [50, 51].

Introduzindo o vetor linha de J componentes $\tilde{\Psi}_k$, com a j -ésima componente sendo $\tilde{\psi}_{j,k}$, podemos reescrever a Eq. (2.16) na forma

$$\tilde{\Psi}_k = \Psi_k \mathbb{U}(k). \quad (2.17)$$

Como

$$\langle \tilde{\Psi}_k^\dagger \tilde{\Psi}_{k'} \rangle = 2\pi a^{-1} \delta(k - k') \mathbb{U}^\dagger(k) \mathbb{U}(k), \quad (2.18)$$

as funções de Bloch permanecem ortonormalizadas sempre que a matriz $\mathbb{U}(k)$ é unitária, isto é,

$$\mathbb{U}^\dagger(k) \mathbb{U}(k) = \mathbb{I}. \quad (2.19)$$

Além disso, a periodicidade de $\tilde{\Psi}_k$ em k , com período $2\pi/a$, leva a

$$\mathbb{U}(k + 2\pi/a) = \mathbb{U}(k). \quad (2.20)$$

Portanto, as funções de Wannier generalizadas são dadas por $\tilde{W} = \overline{\tilde{\Psi}_k}$ e satisfazem a condição de ortonormalização $\langle \tilde{W}^\dagger \tilde{W} \rangle = \mathbb{I}$.

O centro da j -ésima função de Wannier generalizada é

$$\tilde{x}_j = \langle \tilde{W}^\dagger x \tilde{W} \rangle_{j,j} = \overline{\tilde{X}_{j,j}(k)}, \quad (2.21)$$

em que

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbb{X}}(k) &= i \int_0^a \mathbb{U}^\dagger(k) \mathbf{u}^\dagger \dot{\mathbf{u}} \mathbb{U}(k) dx + i \int_0^a \mathbb{U}^\dagger(k) \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} \dot{\mathbb{U}}(k) dx \\ &= \mathbb{U}^\dagger(k) \mathbb{X}(k) \mathbb{U}(k) + i \mathbb{U}^\dagger(k) \dot{\mathbb{U}}(k) \end{aligned} \quad (2.22)$$

é uma matriz Hermitiana. Além disso, a variância de $\tilde{w}_j(x)$ é dada pela expressão

$$\tilde{\sigma}_j^2 = \langle \tilde{W}^\dagger x^2 \tilde{W} \rangle_{j,j} - \tilde{x}_j^2 = \overline{\tilde{Y}_{j,j}(k)} - \left(\overline{\tilde{X}_{j,j}(k)} \right)^2, \quad (2.23)$$

onde

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbb{Y}}(k) &= \int_0^a \mathbb{U}^\dagger(k) \frac{d\mathbf{u}^\dagger}{dk} \frac{d\mathbf{u}}{dk} \mathbb{U}(k) dx + \int_0^a \dot{\mathbb{U}}^\dagger(k) \mathbf{u}^\dagger \frac{d\mathbf{u}}{dk} \mathbb{U}(k) dx \\
&\quad + \int_0^a \mathbb{U}^\dagger(k) \frac{d\mathbf{u}^\dagger}{dk} \mathbf{u} \dot{\mathbb{U}}(k) dx + \int_0^a \dot{\mathbb{U}}^\dagger(k) \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} \dot{\mathbb{U}}(k) dx \\
&= \mathbb{U}^\dagger(k) \mathbb{Y}(k) \mathbb{U}(k) + \dot{\mathbb{U}}^\dagger(k) \dot{\mathbb{U}}(k) + i[\mathbb{U}^\dagger(k) \mathbb{X}(k) \dot{\mathbb{U}}(k) - \dot{\mathbb{U}}^\dagger(k) \mathbb{X}(k) \mathbb{U}(k)] \\
&= \mathbb{U}^\dagger(k) [\mathbb{Y}(k) - \mathbb{X}^2(k)] \mathbb{U}(k) + \tilde{\mathbb{X}}^\dagger(k) \tilde{\mathbb{X}}(k).
\end{aligned} \tag{2.24}$$

A fim de melhorar a localização das funções de Wannier generalizadas, minimizamos a soma das variâncias das funções de Wannier, que é dada pelo funcional [7]

$$\Omega = \sum_{j=1}^J \tilde{\sigma}_j^2 = \overline{\text{Tr}[\tilde{\mathbb{Y}}(k)]} - \sum_{j=1}^J \tilde{x}_j^2. \tag{2.25}$$

Uma vez que matrizes similares têm o mesmo traço, o funcional toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\Omega &= \overline{\text{Tr}[\mathbb{Y}(k) - \mathbb{X}^2(k) + \tilde{\mathbb{X}}^\dagger(k) \tilde{\mathbb{X}}(k)]} - \sum_{j=1}^J \overline{\tilde{X}_{j,j}(k)}^2 \\
&= \Omega_0 + \sum_{j=1}^J \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^J \overline{|\tilde{X}_{j,j'}|^2} + \sum_{j=1}^J \left[\overline{\tilde{X}_{j,j}^2} - \overline{\tilde{X}_{j,j}}^2 \right],
\end{aligned} \tag{2.26}$$

onde

$$\Omega_0 = \overline{\text{Tr}[\mathbb{Y} - \mathbb{X}^2]} \tag{2.27}$$

não depende de \mathbb{U} .

O segundo e o terceiro termos na segunda linha da Eq. (2.26) são não-negativos. Portanto, Ω_0 é uma cota inferior para a variância total. O segundo termo se anula quando $\tilde{\mathbb{X}}(k)$ é uma matriz diagonal. O terceiro termo se anula quando o valor médio do quadrado de cada $\tilde{X}_{j,j}(k)$ se iguala ao quadrado do valor médio de $\tilde{X}_{j,j}(k)$, e isso acontece quando $\tilde{X}_{j,j}(k)$ é constante. Então, se Ω_0 é o mínimo, $\tilde{\mathbb{X}}(k)$ deve ser uma matriz diagonal, constante e real. De acordo com a Eq. (2.22), o problema de minimização se reduz a encontrar uma transformação unitária $\mathbb{U}(k)$, tendo a periodicidade da rede recíproca, que resolve a seguinte equação diferencial de primeira ordem:

$$\dot{\mathbb{U}}(k) = i \left[\mathbb{X}(k) \mathbb{U}(k) - \mathbb{U}(k) \tilde{\mathbb{X}} \right] \tag{2.28}$$

em que $\tilde{\mathbb{X}}(k)$ é diagonal, constante e real. Além disso, as funções de Wannier generalizadas de localização máxima são reais quando satisfazem a condição

$$\mathbb{U}(-k) = \mathbb{U}^*(k). \tag{2.29}$$

Notamos que a separação na segunda linha da Eq. (2.26) se assemelha com uma abordagem anterior que foi publicada na Ref. [7], embora aqui limitamo-nos ao caso unidimensional. Após algum trabalho algébrico, é possível mostrar que as Eqs. (14), (19) e (20) da Ref. [7] correspondem ao primeiro, segundo e terceiro termos, respectivamente, da segunda linha da Eq. (2.26). Contudo, aqui somente os elementos das matrizes finitas $\mathbb{Y}(k)$, $\mathbb{X}(k)$ e $\tilde{\mathbb{X}}(k)$ estão envolvidos, a invariância do primeiro termo é mais evidente e a variância mínima é dada em termos de $\mathbb{Y}(k)$ e $\mathbb{X}(k)$. Além disso, para o caso de um cristal unidimensional, mostra-se que as autofunções do operador de posição projetado são as funções de Wannier generalizadas de localização máxima [7]. Portanto, a diagonalização do operador de posição projetado levaria a uma matriz $\mathbb{U}(k)$ que minimiza Ω . Na próxima seção, a matriz $\mathbb{U}(k)$ é obtida resolvendo a Eq. (2.28) e as soluções analíticas são dadas para duas bandas consecutivas de um cristal unidimensional com simetria de inversão. Depois disso, as soluções são comparadas com aquelas obtidas mediante diagonalização do operador de posição projetado.

Antes de entrar nos detalhes da resolução, convém ressaltar que a nossa primeira tentativa foi baseada no uso de ferramentas do Cálculo Variacional [28]. Considerando a primeira variação da soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas, Eq. (2.26), procuramos, numericamente, pelos elementos da matriz $\mathbb{U}(k)$ que anulariam a derivada variacional de Ω . Não obtivemos sucesso nessa primeira abordagem, pois a convergência do método era lenta demais e o funcional Ω dependia de várias funções, o que encarecia o trabalho. No entanto, graças a essa primeira abordagem, pudemos vislumbrar uma solução analítica para o problema. A matriz obtida anula as derivadas variacionais. Então foi realizado um esforço para provar que ela correspondia a um mínimo local. Isto envolveu o cálculo das variações de segunda ordem. Finalmente, a necessidade de provar que se trata do mínimo global e o estudo minucioso da referência [7] levou à resolução apresentada a seguir.

2.3 Equações para duas bandas

Agora vamos nos limitar ao caso de duas bandas, isto é, $J = 2$. Uma vez que $\mathbb{U}(k)$ é unitária, temos

$$\det[\mathbb{U}(k)] = e^{i\tau(k)}, \quad (2.30)$$

onde $\tau(k)$ é uma função real. Além disso, obtemos

$$U_{1,2} = -U_{2,1}^* e^{i\tau(k)}, \quad (2.31)$$

$$U_{2,2} = U_{1,1}^* e^{i\tau(k)} \quad (2.32)$$

e

$$|\det[\mathbb{U}]| = |U_{1,1}|^2 + |U_{2,1}|^2 = 1. \quad (2.33)$$

Assim, existem funções reais $\theta(k)$, $\phi_{1,1}(k)$ e $\beta(k)$, tais que

$$U_{1,1} = \cos(\theta) e^{i\phi_{1,1}} \quad (2.34)$$

e

$$U_{2,1} = \sin(\theta) e^{i(\phi_{1,1} + \beta)}. \quad (2.35)$$

Uma vez que $|U_{2,2}| = |U_{1,1}|$, denotamos a diferença de fases entre $U_{2,2}$ e $U_{1,1}$ como $\alpha(k)$.

Daí, a matriz \mathbb{U} pode ser escrita como:

$$\mathbb{U} = e^{i\frac{\tau}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) e^{-i\beta} \\ \sin(\theta) e^{i\beta} & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Consideramos que a função de Wannier de cada banda simples já foi otimizada. Consequentemente [31], $X_{1,1} = x_1$ e $X_{2,2} = x_2$. Também, uma vez que $\mathbb{X}(k)$ é Hermitiana, os termos da diagonal principal são reais, enquanto os termos não diagonais satisfazem $X_{1,2} = X_{2,1}^*$, com

$$X_{2,1} = C(k) e^{i\gamma(k)}, \quad (2.37)$$

onde $C(k)$ e $\gamma(k)$ são funções reais. Então, assumindo que $\mathbb{U}(k)$ leva ao mínimo global Ω_0 , temos $\tilde{X}_{1,1} = \tilde{x}_1$, $\tilde{X}_{2,2} = \tilde{x}_2$ e $\tilde{X}_{1,2} = \tilde{X}_{2,1} = 0$. Dessa forma, a soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas de localização máxima é

$$\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 = \Omega_0 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\overline{C^2}. \quad (2.38)$$

Além disso, a Eq. (2.28) leva ao seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\dot{\tau} = (x_1 + x_2) - (\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2), \quad (2.39)$$

$$\dot{\theta} = C \operatorname{sen}(\beta - \gamma), \quad (2.40)$$

$$\dot{\alpha} = \Delta x - \Delta \tilde{x} - 2C \cos(\beta - \gamma) \tan(\theta) \quad (2.41)$$

e

$$\dot{\beta} = \Delta x + 2C \cos(\beta - \gamma) \cot(2\theta), \quad (2.42)$$

onde $\Delta x = x_2 - x_1$ e

$$\Delta \tilde{x} = \tilde{x}_2 - \tilde{x}_1 = \Delta x - 2 \overline{C \cos(\beta - \gamma) \tan(\theta)} - \frac{a}{2\pi} [\alpha(\pi/a) - \alpha(-\pi/a)]. \quad (2.43)$$

A periodicidade de $\mathbb{U}(k)$ leva às condições

$$\tau \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) = \tau(k) + 2\pi\mu_\tau, \quad (2.44)$$

$$\theta \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) = (-1)^{\mu_\beta} \theta(k) + \pi\mu_\theta, \quad (2.45)$$

$$\alpha \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) = \alpha(k) + 2\pi\mu_\alpha \quad (2.46)$$

e

$$\beta \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) = \beta(k) + \pi\mu_\beta, \quad (2.47)$$

onde μ_τ , μ_θ , μ_α e μ_β são inteiros, com $\mu_\alpha - \mu_\tau$ e μ_θ tendo a mesma paridade. Também deve-se notar que a Eq. (2.29) implica:

$$\tau(-k) = -\tau(k) + 2\pi\nu_\tau, \quad (2.48)$$

$$\theta(-k) = (-1)^{\nu_\beta} \theta(k) + \pi\nu_\theta, \quad (2.49)$$

$$\alpha(-k) = -\alpha(k) + 2\pi\nu_\alpha \quad (2.50)$$

e

$$\beta(-k) = -\beta(k) + \pi\nu_\beta, \quad (2.51)$$

onde ν_τ , ν_θ , ν_α e ν_β são inteiros, com $\nu_\alpha - \nu_\tau$ e ν_θ tendo a mesma paridade.

A resolução da Eq. (2.39) com as correspondentes condições de contorno leva a

$$\tau(k) = a\mu_\tau k + \pi\nu_\tau, \quad (2.52)$$

com $\mu_\tau = [(x_1 + x_2) - (\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2)]/a$. Então, tomando $\mu_\tau = 0$, obtém-se

$$x_1 + x_2 = \tilde{x}_1 + \tilde{x}_2, \quad (2.53)$$

isto é, a soma dos centros das funções de Wannier é conservada. Ainda, escolhendo $\nu_\tau = 0$, $\tau(k)$ é identicamente nulo. Em outras palavras, a matriz $\mathbb{U}(k)$ pertence ao grupo especial unitário $SU(2)$. É claro, em acordo com essas escolhas, μ_α e μ_θ devem ter a mesma paridade. A mesma coisa se aplica a ν_α e ν_θ .

Agora restringiremos a discussão ao caso de cristais unidimensionais com simetria de inversão e de duas bandas consecutivas denotadas por $j = 1$ e $j = 2$. Como demonstrado no Apêndice B, é possível escolher

$$\gamma(k) = k \Delta x + s\pi/2, \quad (2.54)$$

onde $s = 0$ ($s = 1$) quando as paridades de $w_1(x)$ e $w_2(x)$ são diferentes (iguais). Consequentemente, $C(k)$ é par (ímpar) quando $s = 0$ ($s = 1$). Além disso, $C(k)$ é periódica (anti-periódica) sobre a rede recíproca, quando $n = 2\Delta x/a$ é um inteiro par (ímpar). Nesse ponto notamos que as funções de Bloch nas bordas das bandas têm diferentes paridades [52]. Portanto, o caso $s = 1$ e n par não ocorre para bandas consecutivas.

Uma vez que $\dot{\gamma} = \Delta x$, as Eqs. (2.40), (2.41) e (2.42) podem ser reescritas como

$$\dot{\theta} = C \operatorname{sen}(\xi), \quad (2.55)$$

$$\dot{\alpha} = 2 \overline{C \cos(\xi) \tan(\theta)} - 2 C \cos(\xi) \tan(\theta) + a\mu_\theta \quad (2.56)$$

e

$$\dot{\xi} = 2 C \cos(\xi) \cot(2\theta), \quad (2.57)$$

respectivamente, onde $\xi = \beta - \gamma$. Combinando as Eqs. (2.55) e (2.57), demonstra-se que $\cos(\xi) \operatorname{sen}(2\theta) = A$, onde A é uma constante que satisfaz a condição $-1 \leq A \leq 1$. Para resolver o problema de duas bandas consecutivas, considerar os casos $A = -1$ e $A = 0$ é suficiente ².

Por um lado, $A = -1$ resolve o problema desde que $\theta(k) = -\pi/4$, $\dot{\alpha} = 2(C - \bar{C}) + a\mu_\alpha$ e $\xi(k) = 0$, isto é, $\beta(k) = \gamma(k)$. Além disso, $\mu_\theta = [(-1)^n - 1]/4$, $\mu_\beta = n = 2\Delta x/a$,

²Analisar outros possíveis valores de A poderia trazer informações adicionais a respeito da unicidade das soluções.

$\nu_\theta = [(-1)^s - 1]/4$ e $\nu_\beta = s$. Portanto, essa solução é somente para $s = 0$ e n par, com $\mu_\theta = \nu_\theta = \nu_\beta = 0$. Além disso, tomando $\mu_\alpha = \nu_\alpha = 0$, com a mesma paridade de μ_θ e ν_θ , obtemos a forma explícita de α como

$$\alpha(k) = 2 \int_0^k [C(\kappa) - \bar{C}] d\kappa, \quad (2.58)$$

onde \bar{C} é o valor médio de $C(k)$. Além disso, $\Delta\tilde{x} = \Delta x + 2\bar{C}$ leva a $\tilde{x}_1 = x_1 - \bar{C}$ e $\tilde{x}_2 = x_2 + \bar{C}$. A matriz de transformação é

$$\mathbb{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & e^{-inka/2} \\ -e^{inka/2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\alpha}{2}} \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Por outro lado, $A = 0$ resolve o problema para valores ímpares de $n = 2\Delta x/a$, se $\dot{\theta} = -C$, $\mu_\theta = \nu_\theta = 0$, $\dot{\alpha} = a\mu_\alpha$ e $\xi(k) = -\pi/2$, isto é, $\beta(k) = \gamma(k) - \pi/2$ com $\mu_\beta = n$ e $\nu_\beta = s - 1$. Como μ_α e ν_α devem ser pares, tomamos $\mu_\alpha = \nu_\alpha = 0$, que leva a $\alpha(k) = 0$ para todo k . Além disso,

$$\theta(k) = \int_k^{s\pi/a} C(\kappa) d\kappa, \quad (2.60)$$

é ímpar (par) para $s = 0$ ($s = 1$), e a diferença entre os centros é preservada, isto é $\Delta\tilde{x} = \Delta x$. Como o mesmo acontece com a soma dos centros, os centros permanecem inalterados ($\tilde{x}_1 = x_1$ e $\tilde{x}_2 = x_2$). A matriz da transformação é

$$\mathbb{U} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -i^{1-s} \text{sen}(\theta) e^{-inka/2} \\ i^{s-1} \text{sen}(\theta) e^{inka/2} & \cos(\theta) \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Vale a pena notar que obtivemos as formas da matriz $\mathbb{U}(k)$ que levam à matriz $\tilde{\mathbb{X}}(k)$, diagonal, real e constante. Isso foi feito para duas bandas consecutivas, nas três combinações de simetrias de interesse. Isso garante que Ω alcança seu mínimo global, o qual é dado pela Eq. (2.38).

2.4 Resultados numéricos e discussões

Para sermos concretos, vamos trabalhar com uma versão diatômica do modelo de Kronig-Penney [17, 53, 54] onde uma partícula de massa m tem energia potencial dada por

$$V(x) = -\frac{v\hbar^2}{ma} \sum_n \left[\delta\left(x - na + \frac{b}{2}\right) + \delta\left(x - na - \frac{b}{2}\right) \right]. \quad (2.62)$$

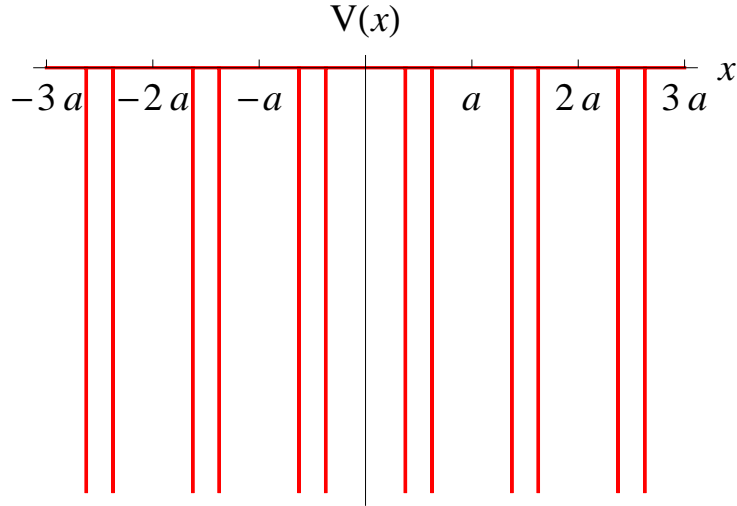


Figura 2.1: Diagrama do potencial $V(x)$ composto por duas deltas de Dirac por período.

O índice inteiro n varia de $-\infty$ até $+\infty$, $v > 0$ caracteriza a intensidade da interação representada pelo potencial, $b < a$ é uma distância interatômica e δ é a função delta de Dirac. Um esquema para ilustrar o potencial pode ser visto na Figura 2.1.

Utiliza-se aqui a técnica de matriz de transferência. Conhecendo o valor da função de onda e da sua derivada em um determinado $x = x_0$ pode-se obter o valor da função de onda e da sua derivada para qualquer x . Assim,

$$\begin{pmatrix} \psi_{j,k}(x) \\ \varphi_{j,k}(x) \end{pmatrix} = T(E; x, x_0) \begin{pmatrix} \psi_{j,k}(x_0) \\ \varphi_{j,k}(x_0) \end{pmatrix}, \quad (2.63)$$

onde $\varphi_{j,k}(x) = a\psi'_{j,k}(x)$ e $T(E; x, x_0)$ é a matriz que transfere os valores de x_0 para x .

Para qualquer intervalo de comprimento Δx em que o potencial vale zero, a matriz de transferência é denotada por $T(E; \Delta x)$, e é dada por

$$T(E; \Delta x) = \begin{pmatrix} \cos\left[\frac{\sqrt{\varepsilon}}{a}\Delta x\right] & \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\operatorname{sen}\left[\frac{\sqrt{\varepsilon}}{a}\Delta x\right] \\ -\sqrt{\varepsilon}\operatorname{sen}\left[\frac{\sqrt{\varepsilon}}{a}\Delta x\right] & \cos\left[\frac{\sqrt{\varepsilon}}{a}\Delta x\right] \end{pmatrix}, \quad (2.64)$$

em que $\varepsilon = 2m a^2 E/\hbar^2$.

Nos pontos em que o potencial é infinito, ou seja, em $x = b/2$, em $x = -b/2$ e suas cópias em outras células unitárias, a função $\varphi_{j,k}(x)$ é descontínua, e por isso utilizamos a igualdade

$$\varphi_{j,k}\left(\frac{b}{2}^+\right) - \varphi_{j,k}\left(\frac{b}{2}^-\right) = -2v\psi_{j,k}\left(\frac{b}{2}\right), \quad (2.65)$$

em que os super-índices $-$ e $+$ indicam, respectivamente, os valores à esquerda e à direita de $b/2$. Com isso, a matriz que transfere os valores através da delta de Dirac em $x = b/2$

é dada por

$$T\left(E; \frac{b^+}{2}, \frac{b^-}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -2v & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.66)$$

A fim de classificar e obter as bandas de energia, precisamos destacar a obtenção de duas matrizes de transferência específicas: a matriz $S(E)$ e a matriz $M(E)$ que transferem os valores da função de onda e sua derivada em, respectivamente, meio período e um período completo. A matriz $S(E)$ é obtida a partir das matrizes de transferência já citadas:

$$S(E) = T\left(E; \frac{a}{2}, 0\right) = T\left(E; \frac{a}{2}, \frac{b^+}{2}\right) T\left(E; \frac{b^+}{2}, \frac{b^-}{2}\right) T\left(E; \frac{b^-}{2}, 0\right), \quad (2.67)$$

enquanto que a matriz $M(E) = T(E; a, 0)$ é dada por [30, 52]:

$$M(E) = \begin{pmatrix} S_{11}S_{22} + S_{21}S_{12} & 2S_{11}S_{12} \\ 2S_{22}S_{21} & S_{11}S_{22} + S_{21}S_{12} \end{pmatrix}. \quad (2.68)$$

As bandas de energia são obtidas a partir de $\cos(ka) = \mu(\varepsilon)$, onde

$$\mu(\varepsilon) = \frac{M_{11}(E) + M_{22}(E)}{2} \quad (2.69)$$

$$= \left(1 - \frac{v^2}{\varepsilon}\right) \cos(\sqrt{\varepsilon}) - \frac{2v \operatorname{sen}(\sqrt{\varepsilon})}{\sqrt{\varepsilon}} + \frac{v^2 \cos[(1 - 2b/a)\sqrt{\varepsilon}]}{\varepsilon}. \quad (2.70)$$

Uma vez que o potencial apresenta centros de inversão em múltiplos inteiros de $a/2$, a fase das funções de Bloch pode ser escolhida apropriadamente, a fim de obter a função de Wannier de localização máxima para cada banda simples [52]. Os resultados numéricos abaixo correspondem aos parâmetros $v = 4$ e $b = 3a/8$. Além disso, as energias e as funções de Bloch são calculadas para 400 vetores de onda uniformemente espaçados na primeira zona de Brillouin. A Fig. 2.2 mostra o gráfico da função $\mu(\varepsilon)$ obtido a partir da Eq. (2.69). Os valores de $\mu(\varepsilon)$ entre -1 e 1 são utilizados para obter as bandas de energia, enquanto os valores ε_1 , ε_2 e ε_3 são zeros de $\mu'(\varepsilon)$. A Fig. 2.3 apresenta as bandas de energia do modelo diatômico de Kronig-Penney. Ambas as figuras são obtidas para os valores dos parâmetros v e b acima citados.

Os painéis (a) e (b) na Figura 2.4 mostram as funções de Wannier das duas primeiras bandas. Essas funções são identificadas pelo super-índice $(1, 2)$. Nota-se que as funções de Wannier de bandas simples assemelham-se aos orbitais moleculares, com a primeira (segunda) banda correspondendo ao caso ligante (anti-ligante) [55, 56]. As duas funções estão centradas na origem do eixo x , isto é, $x_1 = x_2 = 0$, e a primeira (segunda) função

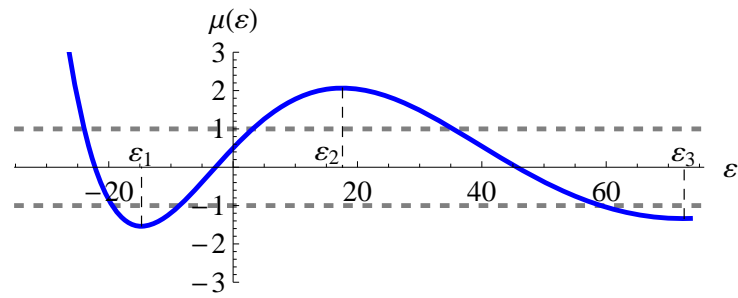


Figura 2.2: Gráfico da função $\mu(\varepsilon)$ na Eq. (2.69).

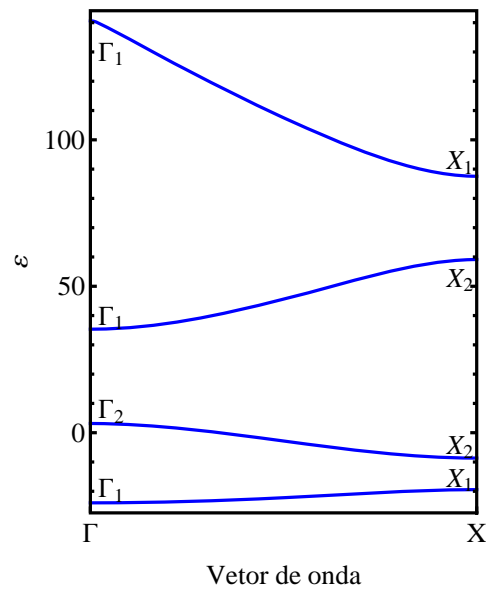


Figura 2.3: Estrutura de bandas do modelo diatômico de Kronig-Penney para os parâmetros $v = 4$ e $b = 3a/8$.

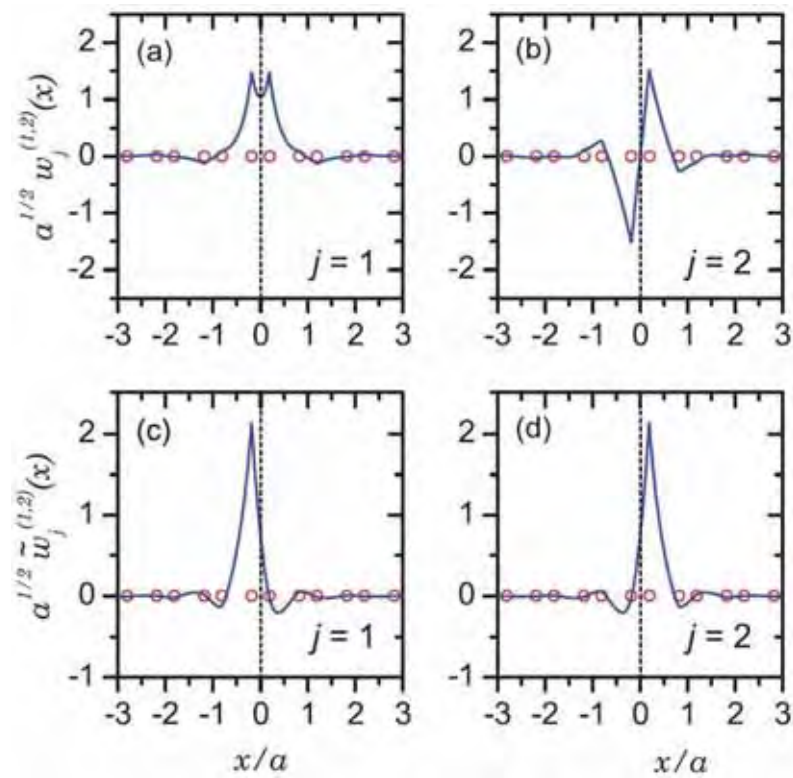


Figura 2.4: Funções de Wannier da (a) primeira e (b) segunda bandas e (c,d) funções de Wannier generalizadas para o par de bandas (1, 2). Os círculos vermelhos representam as posições atômicas.

é par (ímpar). Isto corresponde ao caso $s = 0$ e $n = 0$ da Seção 2.3. Além disso, o desvio padrão das funções de Wannier para a primeira (segunda) banda é $\sigma_1 \approx 0.2579 a$ ($\sigma_2 \approx 0.3323 a$). Essas funções decaem exponencialmente com coeficiente que pode ser dado em termos dos valores $h_j = a^{-1} \arccos[\mu(\varepsilon_j)]$, onde ε_j é a j -ésima raiz de $\mu'(\varepsilon) = 0$. Para os parâmetros da figura, temos $h_1 \approx 0.9969 a^{-1}$ e $h_2 \approx 1.3542 a^{-1}$. Daí [6], o decaimento das funções de Wannier da primeira (segunda) banda é dado pelo mínimo entre h_1 e h_2 , ou seja, h_1 . Isso corresponde à distância do eixo $\text{Re}(k)$ até o ponto de ramificação mais próximo de $\varepsilon_j(k)$. É claro, um decaimento adicional, na forma de lei de potência, com expoente $3/4$, também ocorre [29].

As funções de Wannier generalizadas para as duas primeiras bandas são calculadas pela matriz da Eq. (2.59). Como $n = 0$, a matriz $\mathbb{U}(k)$ tem a forma

$$\mathbb{U}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\alpha(k)}{2}} & e^{\frac{i\alpha(k)}{2}} \\ -e^{-\frac{i\alpha(k)}{2}} & e^{\frac{i\alpha(k)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (2.71)$$

onde $\alpha(k)$ é uma função ímpar. Os painéis (c) e (d) na Figura 2.4 apresentam os resultados para os mesmos parâmetros dos painéis (a) e (b). Os centros dessas funções são $\tilde{x}_1 \approx -0.21125 a$ e $\tilde{x}_2 \approx 0.21125 a$. Além disso, elas apresentam o mesmo valor para o desvio padrão $\tilde{\sigma}_1 = \tilde{\sigma}_2 \approx 0.1516 a$. Isso significa que a variância total diminuiu em aproximadamente 74%. Vale a pena notar que essas funções de Wannier generalizadas não são simétricas nem anti-simétricas. Na verdade, a simetria do cristal se manifesta no sentido que $\tilde{w}_2^{(1,2)}(x) = \tilde{w}_1^{(1,2)}(-x)$, ou seja, uma função é a imagem especular da outra. Como apresentado no Apêndice C, isso segue das escolhas da Eq. (2.71) e das escolhas [6] $\psi_{1,k}(-x) = \psi_{1,-k}(x)$ e $\psi_{2,k}(-x) = -\psi_{2,-k}(x)$. Nota-se também que, por conta do caráter diagonal da matriz $\tilde{\mathbb{X}}(k)$, a condição $\langle \tilde{w}_1^{(1,2)} | x | \tilde{w}_2^{(1,2)} \rangle = 0$ deve ser válida. A relação de simetria entre as funções de Wannier generalizadas também leva a esse resultado, de fato,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{w}_1^{(1,2)} | x | \tilde{w}_2^{(1,2)} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x \tilde{w}_1^{(1,2)}(x) \tilde{w}_2^{(1,2)}(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x \tilde{w}_1^{(1,2)}(x) \tilde{w}_1^{(1,2)}(-x) dx = 0, \end{aligned} \quad (2.72)$$

uma vez que $\tilde{w}_1^{(1,2)}(x)\tilde{w}_1^{(1,2)}(-x)$ é uma função par.

Analisando agora o comportamento assintótico das funções de Wannier generalizadas, a simetria nos permite focar somente em $\tilde{w}_1^{(1,2)}(x)$. Notamos que tanto o coeficiente de decaimento exponencial quanto o decaimento em lei de potência podem ser determinados

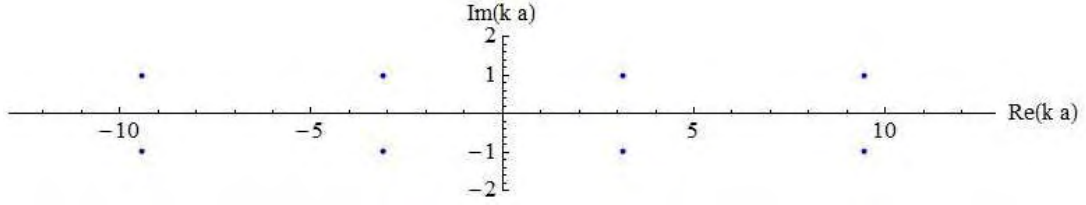


Figura 2.5: Pontos de ramificação da primeira banda, devidos ao primeiro gap.

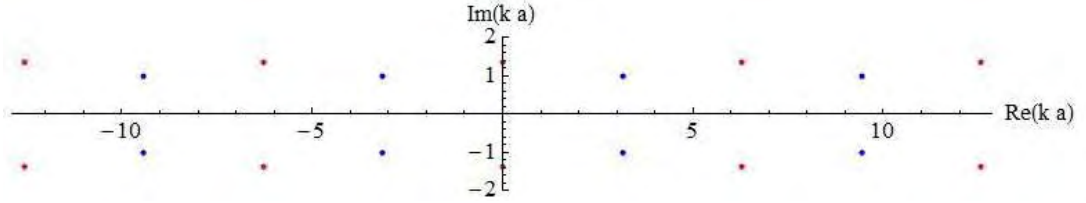


Figura 2.6: Pontos de ramificação da segunda banda. Em azul (vermelho), estão aqueles devidos ao primeiro (segundo) gap.

a partir de uma lista de probabilidades da partícula ser encontrada dentro de cada célula unitária [29, 31]. Para as funções da figura, obtivemos parâmetros idênticos para $x \rightarrow -\infty$ e $x \rightarrow \infty$. Além disso, o coeficiente de localização exponencial é consideravelmente maior para estas funções de Wannier generalizadas do que para as funções nos painéis (a) e (b), e o coeficiente de localização encontrado é, $h_2 \approx 1.3542 a^{-1}$. Isso é devido ao cancelamento dos pontos de ramificação comuns entre os termos de $\psi_{1,k}$ e $\psi_{2,k}$ na combinação linear, enquanto o ponto de ramificação mais afastado de $\psi_{2,k}$ sobrevive. Pode-se compreender melhor a situação através das Figuras 2.5 e 2.6, onde, na primeira, observa-se os pontos de ramificação que influenciam no decaimento exponencial da função de Wannier da primeira banda de energia, ou seja, os pontos de ramificação referentes ao primeiro gap. Na segunda, observa-se, em azul e vermelho, os pontos de ramificação que influenciam no decaimento exponencial da função de Wannier da segunda banda de energia, ou seja, os pontos de ramificação referentes ao primeiro e segundo gap, respectivamente. Os pontos de ramificação em azul, referentes ao primeiro gap são cancelados, e os pontos de ramificação que influenciam no decaimento exponencial das funções de Wannier generalizadas são relativos ao segundo gap. O decaimento em lei de potência igual a $3/4$ também ocorre.

Quando o procedimento de minimização da variância total é aplicado ao par de bandas (2,3), os resultados são bem diferentes. Isso ocorre porque as simetrias das funções de Wannier da segunda e terceira bandas são diferentes, enquanto a distância entre seus

centros é um múltiplo ímpar da metade do período. De fato, fica evidente nos painéis (a) e (b) da Fig. 2.7 que $x_1 = 0$ and $x_2 = a/2$. Além disso, o desvio padrão e o coeficiente de localização exponencial para a segunda (terceira) bandas são $\sigma_1 \approx 0.3323 a$ e $h_1 = 0.9968 a^{-1}$ ($\sigma_2 \approx 0.3468 a$ e $h_3 = 0.7994 a^{-1}$), respectivamente. Esse caso é caracterizado pelos parâmetros $s = 0$ e $n = 1$ da Seção 2.3. Daí, a transformação na Eq. (2.61) é usada para obter as funções generalizadas mostradas nas Figuras 2.7 (c) e (d). Comparando as funções de Wannier e as funções de Wannier generalizadas, observamos que os centros e as simetrias são conservadas, enquanto a variância total diminui. Por um lado, as propriedades $\tilde{w}_1^{(2,3)}(-x) = -\tilde{w}_1^{(2,3)}(x)$ e $\tilde{w}_2^{(2,3)}(a-x) = \tilde{w}_2^{(2,3)}(x)$ são mostradas no Apêndice C. Por outro lado, os valores do desvio padrão de $\tilde{w}_1^{(2,3)}(x)$ e $\tilde{w}_2^{(2,3)}(x)$ são $\tilde{\sigma}_1 \approx 0.3157 a$ e $\tilde{\sigma}_2 \approx 0.2108 a$, respectivamente, correspondendo a uma diminuição da variância total em aproximadamente 37%. Além disso, ambas as funções de Wannier generalizadas decaem exponencialmente com o mesmo coeficiente $h_3 = 0.7994 a^{-1}$. Para entender isso, deve-se notar que o primeiro, o segundo e o terceiro gaps com coeficientes h_1 , h_2 e h_3 são relevantes para o par de bandas (2, 3). Além disso, mesmo se o cancelamento do ponto de ramificação do segundo gap ocorrer, $\min(h_1, h_3) = h_3$ dominará o decaimento.

Finalmente, comentaremos de forma breve os resultados para o par de bandas (3, 4). Conforme mostrado nas Figuras 2.8 (a) e (b), agora as funções de Wannier de bandas simples têm a mesma paridade e seus centros são separados por metade do período ($s = 1$ e $n = -1$). Além disso, a transformação na Eq. (2.61) leva às funções de Wannier generalizadas de localização máxima apresentadas nos painéis (c) e (d) da Figura 2.8. Claramente, os centros e as simetrias são preservados novamente. Além disso os valores do desvio padrão das funções de Wannier ($\sigma_1 = 0.3468 a$, $\sigma_2 = 1.1982 a$) e das funções de Wannier generalizadas ($\tilde{\sigma}_1 = 0.6915 a$, $\tilde{\sigma}_2 = 0.9618 a$), indicam uma diminuição da variância total em aproximadamente 10%. É interessante notar, na Fig. 2.8, que uma função torna-se mais ampla [(a)→(c)] enquanto a outra se estreita [(b)→(d)]. Ao mesmo tempo, a primeira função diminuiu seu decaimento exponencial. De fato, o decaimento exponencial das duas funções de Wannier generalizadas do par (3, 4) é $h_4 \approx 0.0545 a^{-1}$.

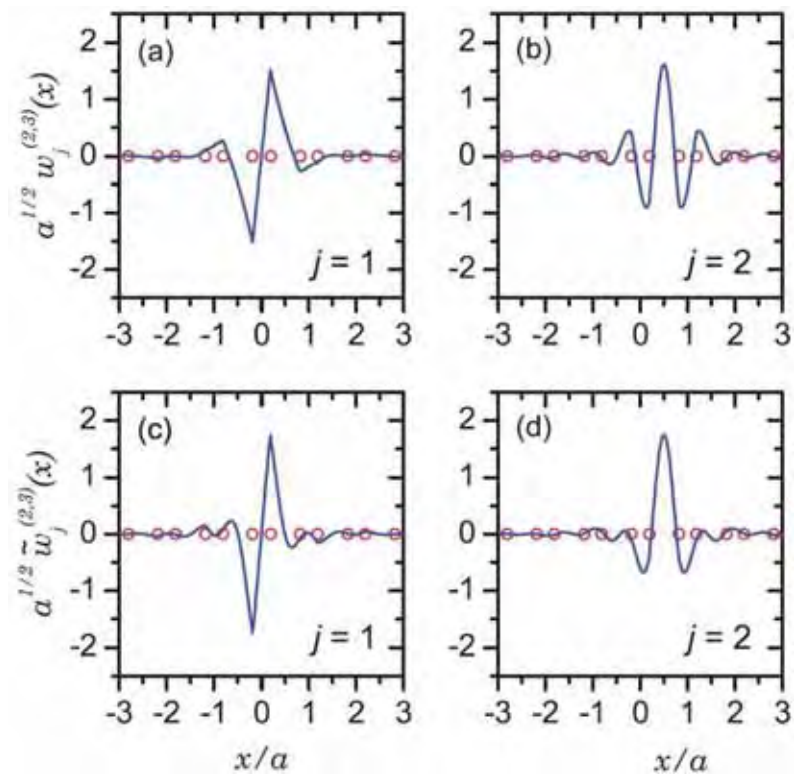


Figura 2.7: Funções de Wannier da (a) segunda e (b) terceira bandas e (c,d) funções de Wannier generalizadas para o par de bandas (2, 3). Os círculos vermelhos representam as posições atômicas.

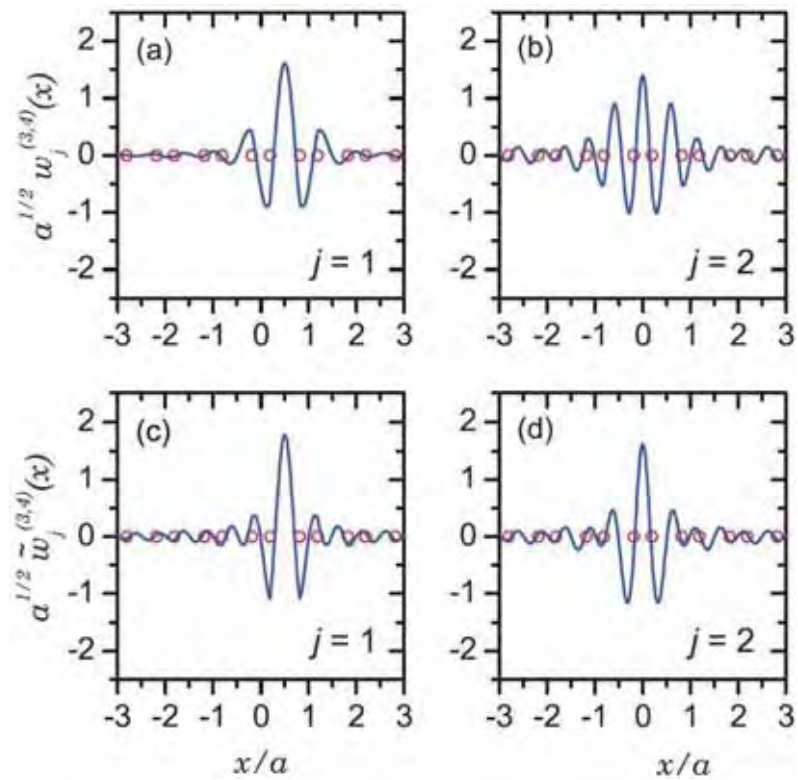


Figura 2.8: Funções de Wannier da (a) terceira e (b) quarta bandas e (c,d) funções de Wannier generalizadas para o par de bandas (3, 4). Os círculos vermelhos representam as posições atômicas.

2.5 O método do operador de posição projetado nas bandas

Com o objetivo de verificar os resultados apresentados na seção anterior, as funções de Wannier generalizadas são calculadas novamente, agora, através da diagonalização do operador de posição x projetado nas bandas de energia consideradas. As funções de Wannier generalizadas de máxima localização podem ser escritas mediante combinação linear das funções de Wannier de localização máxima de bandas simples

$$\tilde{w}(x) = \sum_{j=1}^J \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_{j,n} w_{j,n}(x). \quad (2.73)$$

Além disso, as funções de Wannier generalizadas de máxima localização também são autofunções do operador de posição projetado nas bandas, ou seja,

$$\sum_{j'=1}^J \sum_{n' \in \mathbb{Z}} x_{(j,n),(j',n')} c_{j',n'} = \tilde{x} c_{j,n}. \quad (2.74)$$

Convenientemente, este operador é representado em termos de funções de Wannier $w_{j,n}(x)$, com $j = 1, \dots, J$ e n percorrendo os inteiros. Como demonstrado no Apêndice D, os elementos matriciais de x nessa base são dados por

$$x_{(j,n),(j',n')} = \langle w_{j,n} | x | w_{j',n'} \rangle = X_{j,j',n'-n} + na \delta_{j,j'} \delta_{n,n'}, \quad (2.75)$$

com

$$X_{j,j',n} = \overline{\exp(-inak) X_{j,j'}(k)} \quad (2.76)$$

sendo o n -ésimo coeficiente de Fourier de $X_{j,j'}(k)$. Claramente, a matriz é Hermitiana, e seus autovalores \tilde{x} são os centros das funções de Wannier generalizadas de localização máxima. Vale a pena notar que o espectro de x é periódico, com período a , e os autovetores correspondentes são as coordenadas das funções de Wannier generalizadas na base de funções de Wannier de bandas simples. Portanto, é suficiente determinar os autovalores entre $-a/2$ e $a/2$. Com isso em mente, pode-se calcular os autovalores de forma aproximada através do truncamento da base, tomando $n = -N, 1 - N, \dots, -1, 0, 1, \dots, N$, para N inteiro e suficientemente grande. A matriz truncada tem dimensão $J(2N+1) \times J(2N+1)$, e a precisão dos resultados pode ser melhorada aumentando o valor de N . Os resultados dessa análise são apresentados nas Figuras 2.9, 2.10 e 2.11.

A Figura 2.9 apresenta os dois autovalores relevantes para o par de bandas (1, 2), em função de N . De fato, o menor (maior) autovalor na Figura 2.9(a) [Figura 2.9(b)] converge rapidamente para o centro de $\tilde{w}_1(x)$ [$\tilde{w}_2(x)$] quando N aumenta. Deve-se destacar também que os autovalores para $N = 0$ coincidem com os correspondentes valores limites. Isto está de acordo com o desenvolvimento analítico apresentado na Seção 2.2, onde mostrou-se que \tilde{x}_1 e \tilde{x}_2 são, respectivamente, $x_1 - \bar{C}$ e $x_2 + \bar{C}$, com $x_1 = x_2 = 0$ e $\bar{C} = x_{(1,0),(2,0)} = x_{(2,0),(1,0)}$.

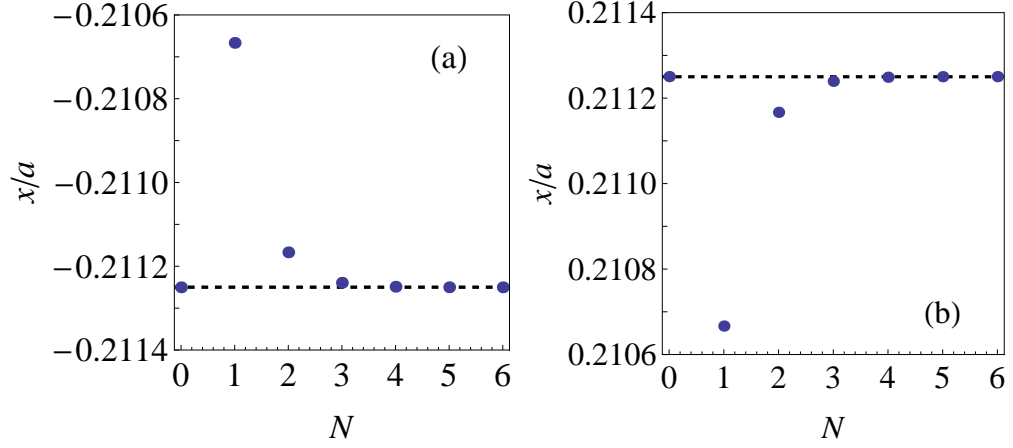


Figura 2.9: Os dois autovalores do operador de posição, dentro do intervalo $-a/2 < x \leq a/2$, quando projetado sobre as funções de Wannier $w_{j,n}(x)$, com $j = 1$ ou 2 e $n = -N, 1 - N, \dots, N$. Os pontos denotam o menor (maior) autovalor, com $N = 0, 1, \dots, 6$. As linhas horizontais tracejadas correspondem aos centros das funções de Wannier generalizadas da Figura 2.4.

As Figuras 2.10 e 2.11 apresentam os autovalores relativos aos pares de bandas (2, 3) e (3, 4), respectivamente. Nesses casos, os centros das funções de Wannier generalizadas são conservados e, novamente, verificamos que os autovalores convergem rapidamente para esses centros (linhas pontilhadas).

Para o par de bandas (1, 2), conferimos a convergência das funções de Wannier generalizadas obtidas através da combinação linear de $J(2N + 1)$ funções de Wannier de bandas simples, com coeficientes sendo os correspondentes autovetores. Para os parâmetros considerados, o produto escalar entre as funções de Wannier generalizadas obtidas analiticamente e as obtidas através da combinação linear é superior a 0.99, para todos os valores de N . E, aparentemente, a convergência para 1 é bastante rápida. Isso pode ser observado na Fig. 2.12, onde os painéis (a), (c), (e) e (g) mostram a convergência da primeira função de Wannier generalizada do par de bandas (1, 2) em relação ao valor do

truncamento da base N e os painéis (b), (d), (f) e (h) apresentam a mesma função, mas em escala logarítmica, a fim de destacar a convergência também no decaimento exponencial. As linhas azuis tracejadas (vermelhas contínuas) representam a função de Wannier obtida de forma analítica (diagonalizando o operador de posição projetado nas bandas). Observamos que um bom acordo entre os decaimentos exponenciais pode requerer grandes valores de N .

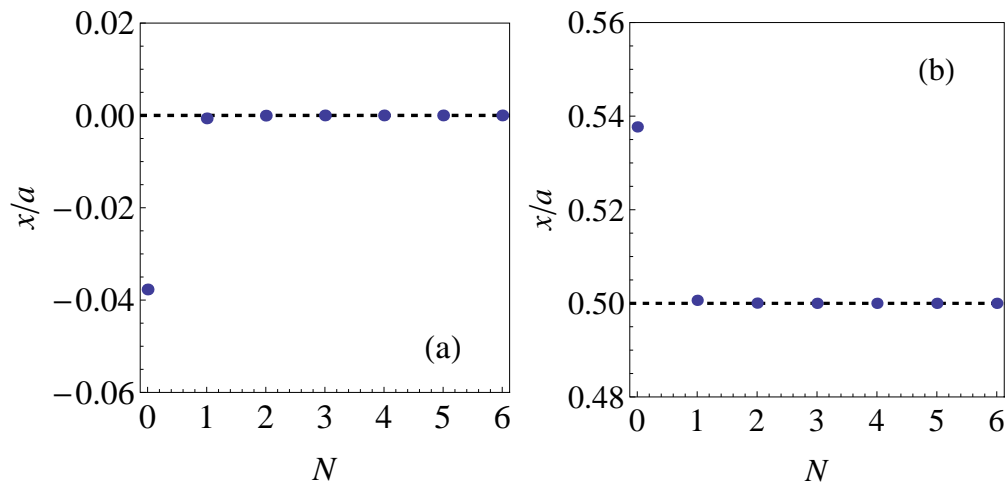


Figura 2.10: Como na Figura 2.9, mas para o par de bandas (2,3), cujas funções de Wannier generalizadas estão apresentadas na Figura 2.7.

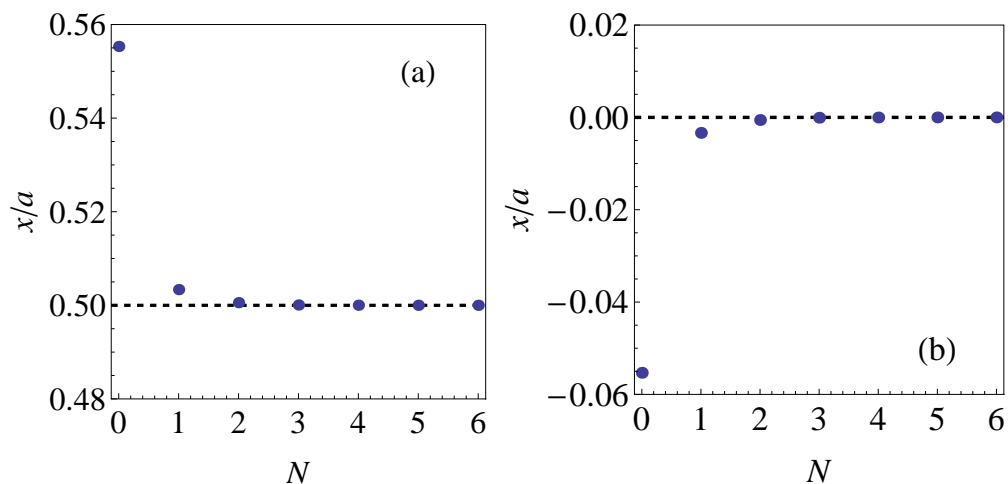


Figura 2.11: Como na Figura 2.9, mas para o par de bandas (3,4), cujas funções de Wannier generalizadas estão apresentadas na Figura 2.8.

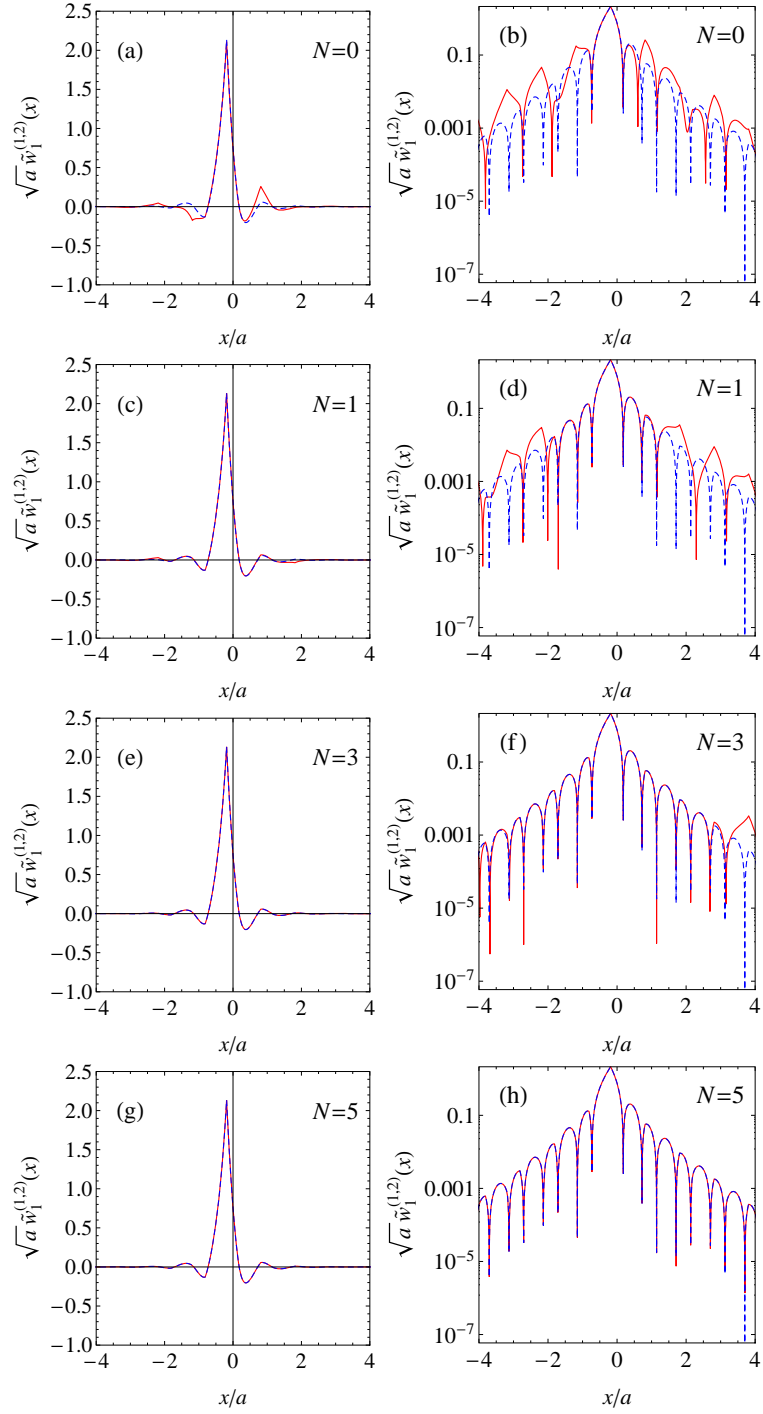


Figura 2.12: Os painéis (a), (c), (e) e (g) mostram a convergência da primeira função de Wannier generalizada do par de bandas (1, 2) em relação ao valor de N , que determina a quantidade de funções de Wannier envolvidas no cálculo. Os painéis (b), (d), (f) e (h) apresentam a mesma função, mas em escala logarítmica. As linhas azuis tracejadas (vermelhas contínuas) representam a função de Wannier obtida de forma analítica (diagonalizando o operador de posição projetado nas bandas).

2.6 Conclusões do capítulo

A variância total das funções de Wannier generalizadas de duas bandas consecutivas num cristal unidimensional com simetria de inversão foi minimizada através de uma abordagem analítica. Essa minimização levou a funções de Wannier generalizadas reais e de máxima localização. Diferentes expressões foram obtidas para os casos onde a distância entre os centros das funções de Wannier de bandas simples é um múltiplo par ou ímpar da metade do período do cristal. Resultados numéricos foram apresentados para as quatro primeiras bandas de uma partícula sujeita a um potencial diatômico de Kronig-Penney. Para o primeiro par de bandas, as funções de Wannier de bandas simples (generalizadas) assemelham-se a orbitais moleculares (atômicos), e estas, as funções de Wannier generalizadas, apresentaram um aumento na localização exponencial. Além disso, os centros mudam e as funções generalizadas não são nem simétricas nem anti-simétricas, mas pode-se dizer que uma é a imagem especular da outra. Em vez disso, para o segundo e terceiro pares de bandas consecutivas, as funções de Wannier conservam os centros e a simetria de inversão, enquanto o decaimento exponencial não aumenta. As mudanças no coeficiente de decaimento exponencial foram explicadas em termos de pontos de ramificação das funções de Bloch de cada banda.

As expressões explícitas da matriz que transforma funções de Bloch em quase funções de Bloch simplificam consideravelmente o cálculo de funções de Wannier generalizadas, tornando-as disponíveis de uma maneira mais ampla. Além disso, a convergência dos procedimentos de truncamento e métodos iterativos pode ser testada. Isso foi feito para o problema de autovalores do operador de posição projetado nas bandas de interesse. Ao mesmo tempo, propriedades interessantes de simetria e decaimento foram explicadas.

No próximo capítulo empregaremos o método visto aqui para obter funções de Wannier generalizadas de localização máxima em super-redes semicondutoras periódicas, unidimensionais e com simetria de inversão. Vale lembrar que durante o trabalho de mestrado já estudamos funções de Wannier de bandas simples de super-redes semicondutoras compostas apenas por uma barreira e um poço quântico [30]. A análise que será apresentada também é uma extensão do trabalho de mestrado, uma vez que a super-rede agora é composta por duas barreiras e dois poços quânticos por período.

Capítulo 3

Funções de Wannier de super-redes semicondutoras diatômicas

3.1 Introdução

Nesse capítulo calculamos e analisamos funções de Wannier de localização máxima para um elétron em super-redes semicondutoras. As super-redes começaram a ser estudadas a partir de 1970 por Esaki e Tsu [57] e são estruturas periódicas formadas pelo crescimento alternado de camadas de diferentes materiais semicondutores [58, 59], como apresentado na Figura 3.1 (a) [60]. Dessa forma, os elétrons são submetidos a um potencial unidimensional com a periodicidade da super-rede cujo diagrama é apresentado na Figura 3.1 (b) [61]. As super-redes têm importantes aplicações em dispositivos optoeletrônicos, tais como lasers e fotodetectores infravermelhos [62].

As funções de Wannier de localização máxima de bandas simples são calculadas usando o método utilizado por Bruno-Alfonso e Hai [52]. A célula unitária possui dois poços e duas barreiras, como na Figura 3.1 (b). Os poços quânticos têm a mesma largura, enquanto as barreiras têm a mesma altura. Uma vez que os poços quânticos podem ser vistos como átomos, este tipo de estrutura é chamado de super-rede diatômica [18]. Analisamos a influência da largura das barreiras na escolha de fase das funções de Bloch e como isso afeta o coeficiente de decaimento exponencial das funções de Wannier. Por último, utilizando a teoria desenvolvida no Capítulo 2, calculamos e analisamos funções de Wannier generalizadas de localização máxima dessas super-redes e as comparamos com as funções de Wannier de bandas simples.

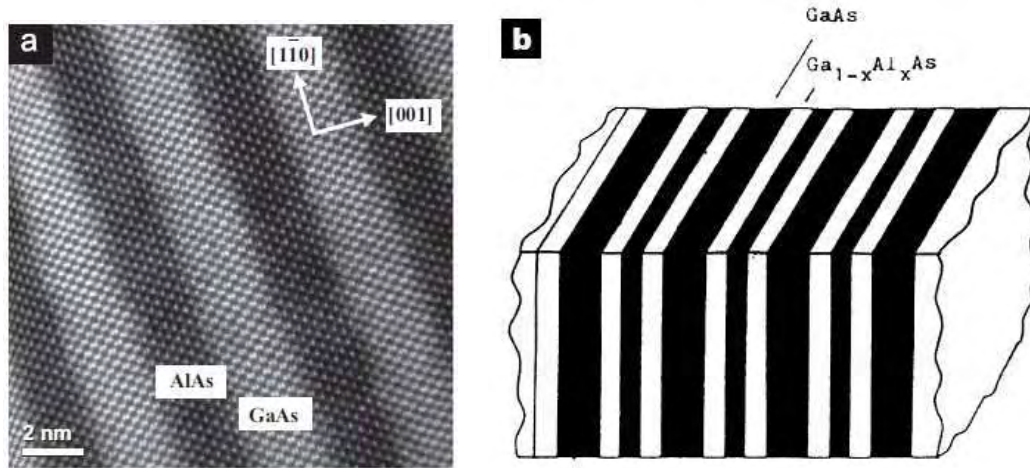


Figura 3.1: Em (a), um exemplo de super-rede composta por camadas alternadas de GaAs e AlAs [60]. Em (b), diagrama de uma super-rede cujo período é composto por duas camadas de GaAs e duas camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crescidas alternadamente [61].

O capítulo é organizado da seguinte maneira. A Seção 3.2 dedica-se especificamente às funções de Wannier de bandas simples. Inicialmente, revisamos os conceitos sobre as funções de Bloch e matriz de transferência num cristal unidimensional. Logo em seguida, apresentamos um método para obter as bandas de energia e classificar as bordas das mesmas, usando a simetria das funções de Bloch nos pontos de simetria da super-rede. Na Seção 3.3 calculamos e analisamos funções de Wannier generalizadas das super-redes diatómicas, usando a teoria desenvolvida no Capítulo 2. Por último, apresentamos as conclusões do capítulo na Seção 3.4.

3.2 Funções de Wannier de bandas simples

3.2.1 Bandas de energia e funções de Bloch

Os estados eletrônicos de condução são estudados mediante a aproximação de massa efetiva [63], com operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m^*(x)} \frac{d}{dx} + V(x), \quad (3.1)$$

onde $m^*(x)$ e $V(x)$ são, respectivamente, a massa efetiva e o potencial efetivo. Considera-se uma super-rede periódica com 4 camadas homogêneas por período. Supõe-se que as camadas são crescidas na direção do eixo x . A largura da n -ésima camada é d_n , enquanto a massa efetiva e o potencial nessa camada valem, respectivamente, m_n e V_n .

O período da super-rede é representado por a , onde $a = \sum_{n=1}^4 d_n$, e os pontos de simetria de inversão são dados por $c_1 = d_1 + d_2/2$ e $c_2 = a - d_4/2$. A fim de manter a simetria de inversão da super-rede, considera-se $d_1 = d_3$, $V_1 = V_3$ e $V_2 = V_4$. Isso pode ser melhor visualizado na Fig 3.2, onde estão representados o diagrama da super-rede semicondutora e o potencial correspondente. As retas verticais correspondem aos pontos de simetria do potencial.

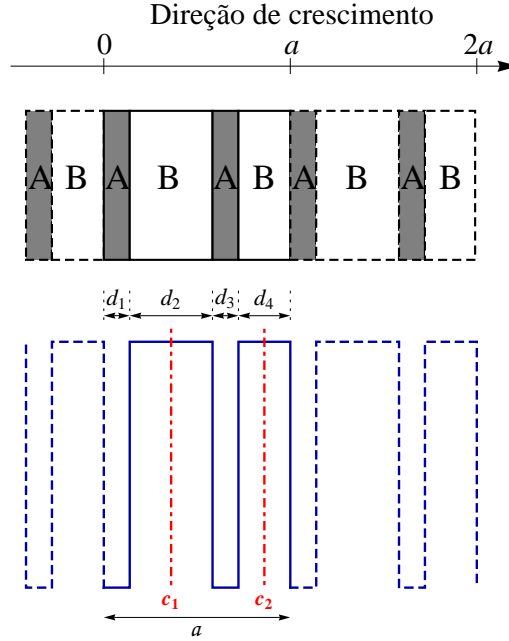


Figura 3.2: Acima: diagrama da super-rede semicondutora composta por duas barreiras e dois poços quânticos por célula unitária. Abaixo: potencial periódico para um elétron de condução na super-rede apresentada acima. As linhas traço e ponto vermelhas destacam os dois centros de simetria numa célula unitária primitiva.

As funções de Bloch $\psi_k(x)$ satisfazem

$$\psi_k(x + a) = e^{ika} \psi_k(x), \quad (3.2)$$

e são obtidas mediante a técnica da matriz de transferência [52]. Para isso, define-se o vetor-coluna $\phi(x)$, com componentes $\psi_k(x)$ e $\varphi_k(x) = m_0 a \psi'_k(x) / m^*(x)$, onde $m_0 \approx 9.109 \times 10^{-31}$ kg é a massa do elétron. Essa função vetorial é contínua e satisfaz $\phi_k(x) = T(x, x_0) \phi_k(x_0)$, onde $T(x, x_0)$ é a matriz de transferência. Particularmente, para x_0 e x na n -ésima camada, $T(x, x_0) = T_n(x - x_0)$ com

$$T_n(\Delta x) = \begin{pmatrix} \cos(q_n \Delta x) & m_n \sin(q_n \Delta x) / (m_0 a q_n) \\ -m_0 a q_n \sin(q_n \Delta x) / m_n & \cos(q_n \Delta x) \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

onde $q_n = \sqrt{\frac{2m_n(E-V_n)}{\hbar^2}}$.

Considerando a simetria, convém introduzir a matriz

$$S(E) = T(c_2, c_1) = T_4\left(\frac{d_4}{2}\right) \cdot T_3(d_3) \cdot T_2\left(\frac{d_2}{2}\right), \quad (3.4)$$

que satisfaz $\phi_k(c_2) = S(E) \phi_k(c_1)$. As funções de Bloch $\psi_k(x)$ têm paridade definida para $k = 0$ e $k = \pi/a$, pontos que correspondem às bordas das bandas de energia. Cada $\psi_0(x)$ tem simetria Γ_1 ou Γ_2 , onde Γ_1 (Γ_2) significa par (ímpar) em ambos os centros de simetria. Também, cada $\psi_{\pi/a}(x)$ tem simetria X_1 ou X_2 , onde X_1 (X_2) significa par (ímpar) em c_1 e ímpar (par) em c_2 . Então, a borda de cada banda de energia com função de Bloch de simetria Γ_1, Γ_2, X_1 ou X_2 é encontrada como solução de

$$S_{21} = 0, \quad S_{12} = 0, \quad S_{11} = 0 \quad \text{ou} \quad S_{22} = 0, \quad (3.5)$$

respectivamente [52]. Além disso, a equação para os níveis de energia pode ser escrita como

$$\mu(E) = \cos(ka/2) = S_{11}S_{22} + S_{21}S_{12}, \quad (3.6)$$

e cada banda de energia pode ser classificada como $\Gamma_1 - X_1, \Gamma_2 - X_2, \Gamma_1 - X_2$ ou $\Gamma_2 - X_1$, de acordo com a simetria das funções de Bloch das suas bordas. As funções de Bloch são normalizadas a 1 sobre a célula unitária.

3.2.2 Funções de Wannier de localização máxima para bandas simples

Para a j -ésima banda de energia, a função de Wannier da n -ésima célula é definida como $w_{j,n}(x) = w_j(x - na)$, com

$$w_j(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}(x) dk. \quad (3.7)$$

A fim de obter funções de Wannier de localização máxima, as funções de Bloch são escolhidas como funções analíticas em k , satisfazendo: (1) periodicidade no espaço recíproco com período $2\pi/a$, ou seja, $\psi_{k+2\pi/a}(x) = \psi_k(x)$, (2) a condição $\psi_{-k}(x) = \psi_k^*(x)$, que garante que $w_j(x)$ seja real e (3) a condição de simetria para cada banda de energia [52], segundo a Tabela 3.1. Essa escolha de fase é baseada na teoria de Kohn [6] e os valores de $\psi_k(x)$ e $\varphi_k(x)$ garantem a normalização das funções de Bloch [52]. A função de Wannier

de localização máxima resultante, $w(x)$, para uma banda de energia $\Gamma_1 - X_1$, $\Gamma_2 - X_2$, $\Gamma_1 - X_2$ ou $\Gamma_2 - X_1$ é, respectivamente, par em $x = c_1$, ímpar em $x = c_1$, par em $x = c_2$ ou ímpar em $x = c_2$ [6, 52].

Classificação da banda	$\psi_k(c_1)$	$\varphi_k(c_1)$	$w(x)$
$\Gamma_1 - X_1$	$\sqrt{-\frac{S_{12}S_{22}}{\beta_k}}$	$\frac{\alpha_k\psi_k(c_1)}{S_{12}S_{22}}$	par em c_1
$\Gamma_2 - X_2$	$\frac{\alpha_k\varphi_k(c_1)}{S_{21}S_{11}}$	$\sqrt{\frac{S_{21}S_{11}}{\beta_k}}$	ímpar em c_1
Classificação da banda	$\psi_k(c_2)$	$\varphi_k(c_2)$	$w(x)$
$\Gamma_1 - X_2$	$\sqrt{-\frac{S_{11}S_{12}}{\beta_k}}$	$\frac{\alpha_k\psi_k(c_2)}{S_{11}S_{12}}$	par em c_2
$\Gamma_2 - X_1$	$\frac{\alpha_k\varphi_k(c_2)}{S_{22}S_{21}}$	$\sqrt{\frac{S_{22}S_{21}}{\beta_k}}$	ímpar c_2

Tabela 3.1: Escolhas de fase das funções de Bloch normalizadas para cada classificação de banda, onde $\alpha_k = i \sin(ka)/2$ e $\beta_k = \hbar^2 \mu'(E_k)/(2m_0a)$. A simetria das funções de Wannier é predita na quarta coluna.

Como dito anteriormente, as funções de Wannier de localização máxima são exponencialmente localizadas e o coeficiente de localização exponencial é dado por [6, 29, 31, 52]:

$$\bar{h}_j = \begin{cases} h_1, & \text{se } j = 1, \\ \min(h_j, h_{j-1}), & \text{se } j > 1, \end{cases} \quad (3.8)$$

onde

$$h_j = \frac{1}{a} \operatorname{arccosh}[\mu(E_j)] = \frac{1}{a} \ln \left(|\mu(E_j)| + \sqrt{\mu^2(E_j) - 1} \right), \quad (3.9)$$

com E_j sendo o j -ésimo extremo local da função $\mu(E)$. Em outras palavras, E_j é a j -ésima raiz da equação $\mu'(E) = 0$.

Para facilitar a compreensão da localização das funções de Wannier, pode ser usada a função

$$P_m = \int_{-a/2}^{a/2} |w(x + ma)|^2 dx, \quad (3.10)$$

onde P_m a probabilidade de encontrar o elétron entre $(m - \frac{1}{2})a$ e $(m + \frac{1}{2})a$.

3.2.3 Resultados numéricos

Consideramos estados de condução em super-redes semicondutoras periódicas. A célula unitária da super-rede é composta por quatro camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ empilhadas na direção do eixo x . Assumimos que a concentração de Al, x , é 0 para camadas ímpares e, 0.35 para camadas pares. A largura d_n de cada camada vale 31 \AA , 31 \AA e 62 \AA para $n = 1, 3$ e 4 , respectivamente. Com a intenção de analisar as funções de Wannier e a classificação das bandas de energia quando o cristal passa do caso $d_2 < d_4$ para o caso $d_2 > d_4$, diferentes valores de d_2 serão considerados: primeiro $d_2 = 36 \text{ \AA}$ e depois com $d_2 = 99 \text{ \AA}$. Além disso, a massa efetiva e o potencial em cada camada com concentração x de Al são determinados, respectivamente, pelas seguintes expressões [64] $m_n = m^*(x)/m_0 = 0.067 + 0.083 x$ e $V_n = 944 x \text{ meV}$. Um potencial desse tipo já foi estudado por Guerrero *et al.* em 1995 [18], e os valores de d_2 utilizados nesta seção foram escolhidos de acordo com o trabalho desses autores, a fim de compararmos os resultados obtidos. Vale destacar que nos cálculos numéricos deste capítulo, consideramos 50 pontos na zona de Brillouin.

Funções de Wannier de localização máxima da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$

A simetria das funções de Wannier de localização máxima de bandas simples está vinculada à classificação das bandas de energia. Fazendo uso da Eq. (3.6), obtemos as quatro primeiras bandas de energia e as classificamos através das equações apresentadas em (3.5). Como pode ser visto na Fig. 3.3, a classificação das quatro primeiras bandas de energia quando $d_2 = 36 \text{ \AA}$ é $\Gamma_1 - X_1$, $\Gamma_2 - X_2$, $\Gamma_1 - X_2$ e $\Gamma_1 - X_1$.

Usando a técnica da matriz de transferência, obtemos as funções de Bloch. Através da Tabela 3.1, a fase das funções de Bloch é ajustada e a Eq. (3.7) leva a funções de Wannier de localização máxima. A Figura 3.4 mostra as funções de Wannier das quatro primeiras bandas de energia do potencial diatômico com $d_2 = 36 \text{ \AA}$. As linhas pontilhadas verticais representam os centros de simetria das funções de Wannier. Já as faixas verticais brancas (verdes) representam as camadas ímpares (pares) da super-rede, onde a concentração x de Al é 0 (0.35). Vale ressaltar que o centro e a simetria das funções de Wannier apresentados na figura estão de acordo com os preditos pela Tabela 3.1. Nessa mesma figura, em cada painel, está destacado o coeficiente de decaimento exponencial da função de Wannier.

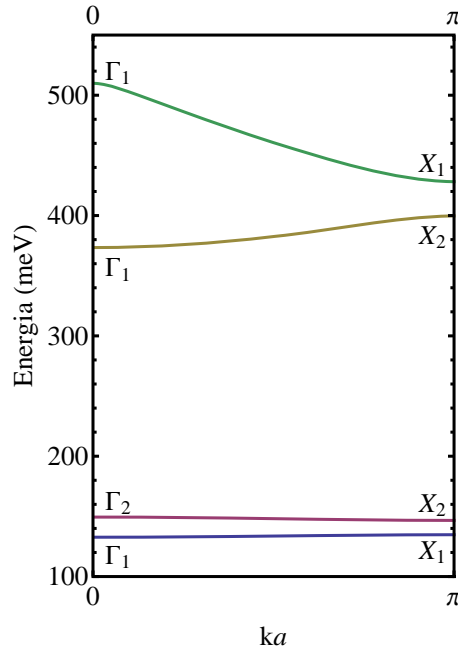


Figura 3.3: Estrutura de bandas do potencial diatômico com $d_2 = 36 \text{ \AA}$. Os símbolos Γ_1 , Γ_2 , X_1 e X_2 indicam o tipo de função de Bloch em cada extremo de banda.

Este coeficiente é obtido através das Eqs. (3.8) e (3.9).

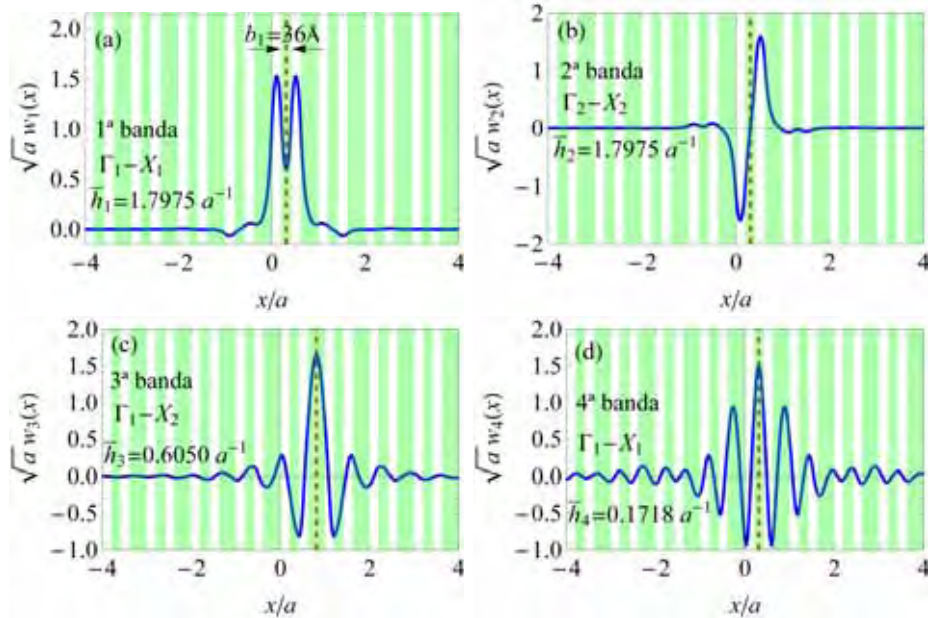


Figura 3.4: Funções de Wannier de localização máxima das quatro primeiras bandas de energia da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

O decaimento exponencial de cada função de Wannier de localização máxima apresentada na Figura 3.4 está a ilustrado na Figura 3.5, onde m representa uma determinada

célula unitária e P_m a probabilidade de encontrar o elétron entre $(m - 1/2)a$ e $(m + 1/2)a$. Uma maior inclinação no gráfico indica uma maior localização nas funções de Wannier. Os valores para o decaimento exponencial, \bar{h}_j , da função de Wannier de cada banda simples, quando a espessura da segunda camada vale 36 \AA , são $\bar{h}_1 \approx 1.7975 a^{-1} \approx 0.0112 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{h}_2 \approx 1.7975 a^{-1} \approx 0.0112 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{h}_3 \approx 0.605 a^{-1} \approx 0.0038 \text{ \AA}^{-1}$ e $\bar{h}_4 \approx 0.17 a^{-1} \approx 0.0011 \text{ \AA}^{-1}$. Nota-se que os decaimentos exponenciais das funções de Wannier da primeira e segunda bandas de energia são iguais. Isso pode ser explicado através da Eq. (3.8), onde podemos concluir que o decaimento exponencial da função de Wannier de uma dada banda é igual ao menor decaimento exponencial definido pelos gaps vizinhos.

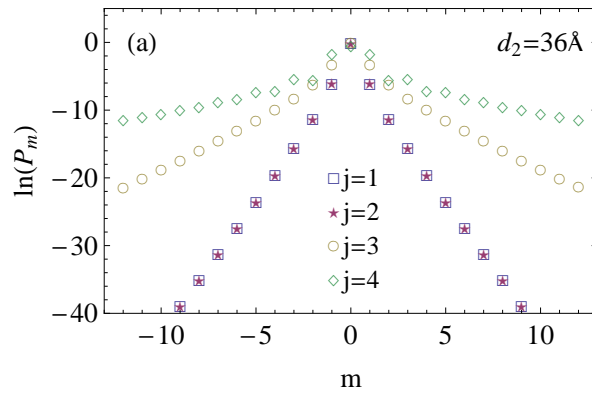


Figura 3.5: Decaimento exponencial das quatro primeiras funções de Wannier de localização máxima da super-rede diatômica com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

Funções de Wannier de localização máxima da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$

De forma análoga, calculamos as bandas de energia e as funções de Wannier da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$, ou seja, uma super-rede em que a largura da segunda camada vale 99 \AA . A Figura 3.6 representa a estrutura de bandas dessa super-rede. Comparando as Figuras 3.3 e 3.6 percebemos que as bandas ficam mais planas quando aumentamos a largura das barreiras. Isso acontece porque com barreiras mais largas o acoplamento entre os átomos é menor.

A classificação das quatro primeiras bandas de energia é $\Gamma_1 - X_2$, $\Gamma_2 - X_1$, $\Gamma_1 - X_1$ e $\Gamma_1 - X_2$. Fixando a fase das funções de Bloch segundo a Tabela 3.1, calculamos as funções de Wannier das quatro primeiras bandas da super-rede em questão. Esses resultados podem ser vistos na Figura 3.7. Assim como no caso anterior, as linhas pontilhadas verticais representam os centros de simetria das funções de Wannier e as faixas verticais brancas

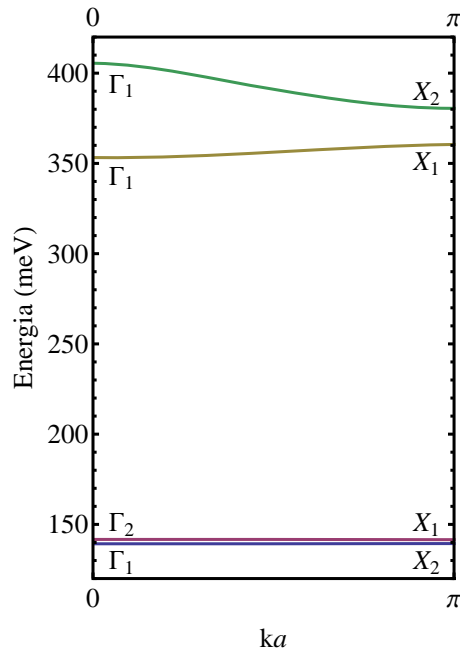


Figura 3.6: Estrutura de bandas do potencial diatômico com $d_2 = 99 \text{ \AA}$. Os símbolos Γ_1 , Γ_2 , X_1 e X_2 indicam o tipo de função de Bloch em cada extremo de banda.

(verdes) representam as camadas ímpares (pares) da super-rede, onde a concentração x de Al é 0 (0.35).

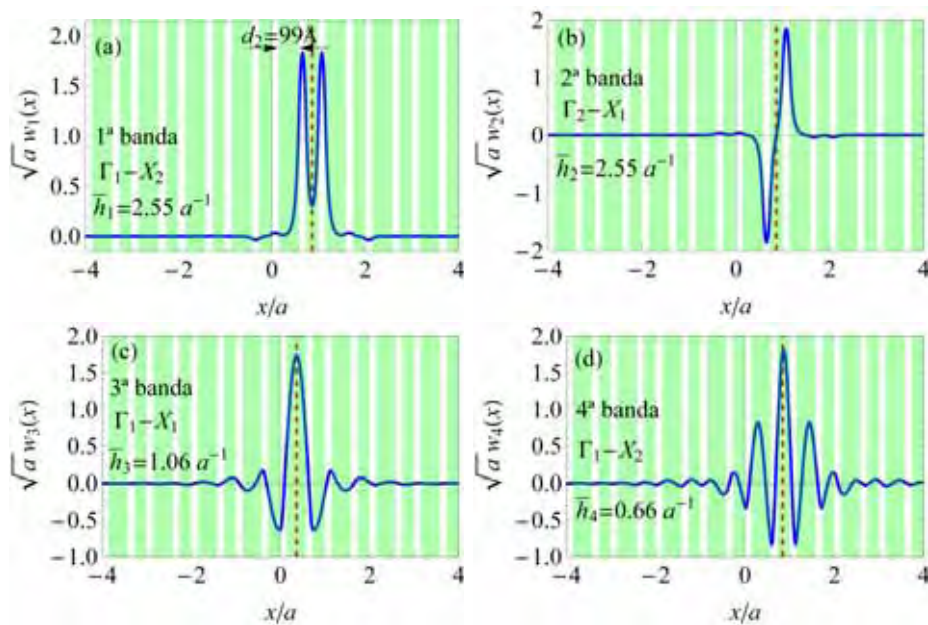


Figura 3.7: Funções de Wannier de localização máxima das quatro primeiras bandas de energia da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

Ao comparar as Figuras 3.4 e 3.7, notamos que os centros das funções de Wannier de

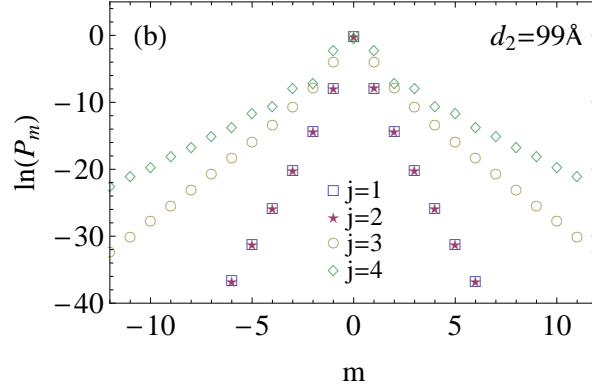


Figura 3.8: Decaimento exponencial das funções de Wannier de localização máxima das quatro primeiras bandas de energia da super-rede diatômica com $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

localização máxima mudam quando d_2 passa de 36 \AA para 99 \AA . Interpretando os poços quânticos do potencial como átomos, como dito anteriormente, podemos entender que a molécula diatômica será formada por um par de átomos mais próximos, ou seja, o centro da molécula estará na barreira mais estreita.

A Fig. 3.8 apresenta o decaimento exponencial das funções de Wannier da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$. Os valores para o decaimento exponencial, \bar{h}_j , das funções desta super-rede são $\bar{h}_1 \approx 2.55 a^{-1} \approx 0.0115 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{h}_2 \approx 2.55 a^{-1} \approx 0.0115 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{h}_3 \approx 1.06 a^{-1} \approx 0.0048 \text{ \AA}^{-1}$ e $\bar{h}_4 \approx 0.66 a^{-1} \approx 0.003 \text{ \AA}^{-1}$. Comparando estes valores com os obtidos na seção anterior, concluímos que, em unidades do período da rede, as funções de Wannier da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$ são mais localizadas do que as funções de Wannier da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

Analisando também as diferentes estruturas de bandas e as respectivas classificações nas Figuras 3.3 e 3.6, notamos uma mudança na classificação das bandas de energia. Isso motiva uma análise mais detalhada sobre como a classificação de bandas depende da espessura da camada d_2 .

Análise da classificação das bandas de energia e do decaimento exponencial em função de d_2

Com o intuito de entender como a classificação das bandas de energia muda quando a espessura da segunda camada da super-rede varia de $d_2 = 36 \text{ \AA}$ para $d_2 = 99 \text{ \AA}$, determinamos o tipo de simetria das funções de Bloch das bordas de cada banda quando d_2 varia de 10 \AA até 110 \AA . O resultado dos cálculos está apresentado na Figura 3.9, onde

temos as energias e as classificações das bordas das bandas para cada valor de d_2 . As linhas tracejadas (contínuas) em azul correspondem às bordas com classificação X_1 (X_2). Já as linhas tracejadas (traço e ponto) em vermelho correspondem às bordas classificadas como Γ_1 (Γ_2). As linhas verticais destacam os dois valores de d_2 considerados nas seções anteriores, isto é, $d_2 = 36 \text{ \AA}$ e $d_2 = 99 \text{ \AA}$. Conforme visto anteriormente, a classificação das quatro primeiras bandas para $d_2 = 36 \text{ \AA}$ ($d_2 = 99 \text{ \AA}$) é $\Gamma_1 - X_1$, $\Gamma_2 - X_2$, $\Gamma_1 - X_2$ e $\Gamma_1 - X_1$ ($\Gamma_1 - X_2$, $\Gamma_2 - X_1$, $\Gamma_1 - X_1$ e $\Gamma_1 - X_2$).

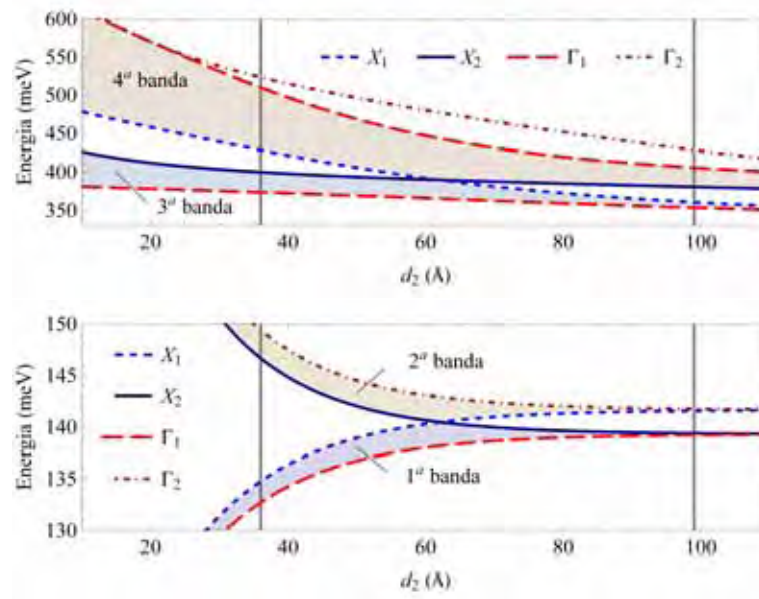


Figura 3.9: Valores de energia e classificação das bordas das bandas apresentadas em função do parâmetro d_2 . As linhas pontilhadas (contínuas) em azul representam a simetria tipo X_1 (X_2), enquanto as linhas vermelhas tracejadas (traço e ponto) representam a simetria tipo Γ_1 (Γ_2). As linhas verticais representam os dois valores de d_2 estudados anteriormente.

Vale a pena destacar que a figura evidencia a mudança na classificação das bandas de energia quando a espessura da camada d_2 da super-rede passa por 62 \AA , e conseqüentemente, sugere uma mudança no ajuste da fase das funções de Bloch. Interpretando os poços quânticos do potencial como átomos, percebemos que quando $d_2 = d_4 = 62 \text{ \AA}$, não somente os dois poços quânticos são iguais, como também as duas barreiras são idênticas. Dessa forma, a célula unitária mínima da super-rede não é mais formada por dois poços e duas barreiras. A melhor escolha para a célula unitária é apenas um poço quântico e uma barreira. Isto corresponde a um regime monoatômico, onde os átomos são igualmente

espaçados por barreiras de 62 Å. O período mínimo, que na estrutura diatômica é 186 Å, na estrutura monoatômica seria 93 Å. Assim, a estrutura de bandas do caso diatômico pode ser obtida mediante dobradura das bandas do caso monoatômico¹. Isso explica a anulação dos gaps de índice ímpar.

A importância da análise da classificação de cada banda em função da espessura da segunda camada fica evidente quando analisamos o trabalho de Guerrero *et al.* [18]. As figuras apresentadas por esses autores para a primeira e segunda bandas de energia quando a espessura d_2 vale 36 Å estão reproduzidas na Figura 3.10. Nesta figura as funções de Wannier não possuem localização máxima. Isso é facilmente percebido quando comparadas com as funções de localização máxima apresentadas nas Fig. 3.4 (a) e (b). A justificativa para as diferenças observadas é que as funções apresentadas na Figura 3.10 foram obtidas sem considerar a classificação das bandas de energia. No trabalho de Guerrero *et al.*, a escolha de fase utilizada para as funções de Wannier quando d_2 vale 99 Å, é utilizada também para obter as funções de Wannier quando d_2 vale 36 Å. Dessa maneira, sem levar em conta a classificação das bandas, esses autores não garantem a obtenção de funções de Wannier de localização máxima. Apesar disso, esse trabalho é uma contribuição relevante no tema da pesquisa e motivou parte dos cálculos aqui apresentados.

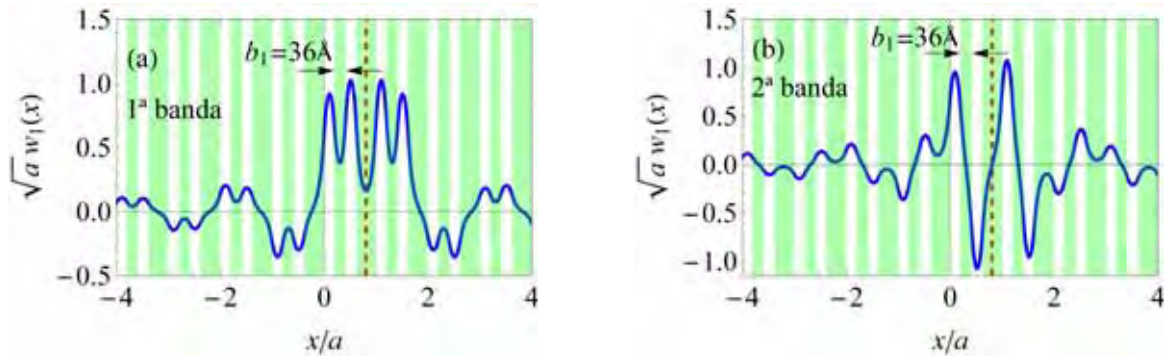


Figura 3.10: Funções de Wannier apresentadas por Guerrero *et al.* no estudo de super-redes diatômicas [18] .

Além do estudo da classificação das bandas de energia em função da espessura da segunda camada, analisamos a localização exponencial das funções de Wannier de localização máxima em função de d_2 (ver Figura 3.11). As linhas verticais pontilhadas estão

¹Na literatura em língua inglesa, o procedimento é chamado de *zone folding*.

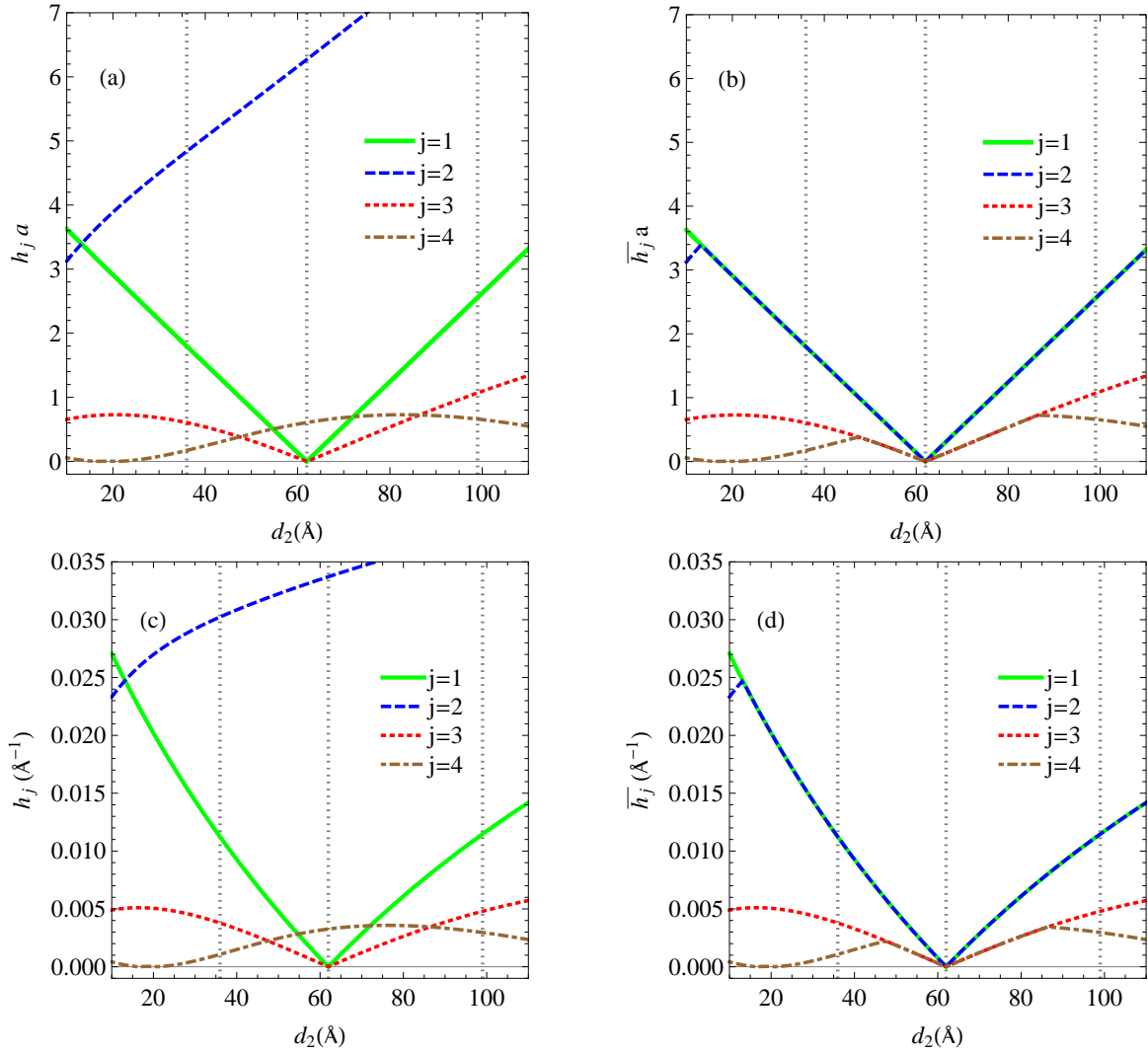


Figura 3.11: Coeficiente de decaimento exponencial, \bar{h}_j , das quatro primeiras funções de Wannier de localização máxima de bandas simples em função de d_2 . Em (a) temos os valores de h_j e em (b) os valores de \bar{h}_j , ambos unidades de a^{-1} . Em (c) temos os valores de h_j e em (d) os valores de \bar{h}_j , ambos em Å^{-1} . As linhas verticais representam super-redes em que $d_2 = 36 \text{ Å}$, $d_2 = 62 \text{ Å}$ e $d_2 = 99 \text{ Å}$.

posicionadas em $d_2 = 36 \text{ Å}$ e $d_2 = 99 \text{ Å}$, espessuras para as quais o coeficiente de decaimento exponencial já foi analisado nas seções anteriores, e $d_2 = 62 \text{ Å}$, espessura em que temos $d_2 = d_4$. Vale ressaltar a perda da localização exponencial quando $d_2 = 62 \text{ Å}$. Na Fig. 3.11 (a) estão os valores de h_j e na Fig. 3.11 (b) estão os valores de \bar{h}_j . O valor de \bar{h}_j corresponde ao decaimento exponencial da função de Wannier da j -ésima banda. Alguns trechos da Fig. 3.11 (b), em que os coeficientes de decaimento exponencial das funções de Wannier de bandas vizinhas são iguais, justificam-se pela Eq.(3.8): o decaimento ex-

ponencial para uma dada banda é determinado pelo menor dos coeficientes h_j associados ao gaps vizinhos.

3.3 Funções de Wannier generalizadas de super-redes semicondutoras diatômicas

Nesta seção calculamos e analisamos funções de Wannier generalizadas de localização máxima de pares de bandas consecutivas de super-redes semicondutoras diatômicas. As super-redes tratadas são as mesmas das seções anteriores deste capítulo, ou seja, são super-redes periódicas em que a célula unitária é composta por quatro camadas alternadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ onde as camadas ímpares (pares) têm concentração de Al dada por $x = 0$ ($x = 0.35$). Com a intenção de comparar as funções de Wannier generalizadas com as funções de Wannier de bandas simples, calculadas na Seção 3.2, as espessuras das camadas da super-rede serão as mesmas já consideradas, ou seja, primeiro $d_2 = 36 \text{ \AA}$ e, em seguida, $d_2 = 99 \text{ \AA}$. Para o cálculo das funções de Wannier generalizadas fazemos uso da teoria desenvolvida no Capítulo 2.

3.3.1 Funções de Wannier generalizadas da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$

Iniciando pelo par de bandas (1,2), temos, a partir da seção anterior, que as funções de Wannier de bandas simples têm simetrias opostas e são centradas em c_1 , ou seja, em $0.30625a$, ou ainda, 49 \AA . Essa observação faz-se necessária pois, para a obtenção da matriz $\mathbb{U}(k)$, é preciso conhecer os valores $n = 2\Delta x/a$ e s . O valor de s é igual a 0 (1) quando as funções de Wannier de bandas simples possuem simetrias diferentes (iguais). Logo, no caso do par de bandas (1,2), temos $n = 0$ e $s = 0$ e a matriz responsável por misturar apropriadamente as funções de Bloch fica

$$\mathbb{U}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\alpha(k)}{2}} & e^{\frac{i\alpha(k)}{2}} \\ -e^{-\frac{i\alpha(k)}{2}} & e^{\frac{i\alpha(k)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

onde $\alpha(k) = 2 \int_0^k [C(\kappa) - \bar{C}] d\kappa$ é a função ímpar ilustrada na Figura 3.12 (a). Conforme predito no Capítulo 2, para os atuais valores de n e s , a função $C(k)$ é uma função par e periódica, como na Figura 3.12 (b).

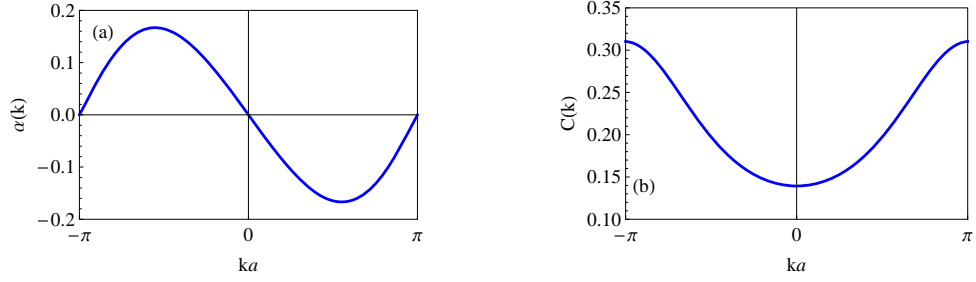


Figura 3.12: Funções $\alpha(k)$ e $C(k)$ da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$ para o par de bandas (1,2).

Através da Eq. (2.16), temos as quase funções de Bloch dadas por:

$$\tilde{\psi}_{1,k}(x) = \frac{e^{-\frac{i\alpha(k)}{2}}}{\sqrt{2}} [\psi_{1,k}(x) - \psi_{2,k}(x)], \quad (3.12)$$

$$\tilde{\psi}_{2,k}(x) = \frac{e^{\frac{i\alpha(k)}{2}}}{\sqrt{2}} [\psi_{1,k}(x) + \psi_{2,k}(x)]. \quad (3.13)$$

As funções de Wannier generalizadas são obtidas a partir das quase funções de Bloch acima. A Fig. 3.13 apresenta as funções de Wannier relativas à super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$. Nos painéis (a) e (b) estão as funções de Wannier de localização máxima de bandas simples. Nos painéis (c) e (d), encontram-se as funções de Wannier generalizadas. As linhas verticais vermelhas tracejadas representam os centros das funções de Wannier e as faixas verdes e brancas novamente são utilizadas para diferenciar os poços e as barreiras da super-rede. O super-índice (1,2) é utilizado para identificar as funções, quanto às bandas de energia consideradas.

(1,2)	x_j/a	\tilde{x}_j/a	σ_j^2/a^2	$\tilde{\sigma}_j^2/a^2$
$j = 1$	0.30625	0.0958	0.0516	0.007
$j = 2$	0.30625	0.5167	0.0581	0.007

Tabela 3.2: Centro e variância das funções de Wannier de bandas simples e generalizadas para o par de bandas (1,2) da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

A Tabela 3.2 contém as principais informações das funções de Wannier para o par de bandas (1,2). Vale destacar que os centros das funções de Wannier generalizadas mudam de posição em relação aos centros das funções de Wannier de bandas simples. Conforme dito anteriormente, quando temos $s = 0$ e n par, os centros das funções de

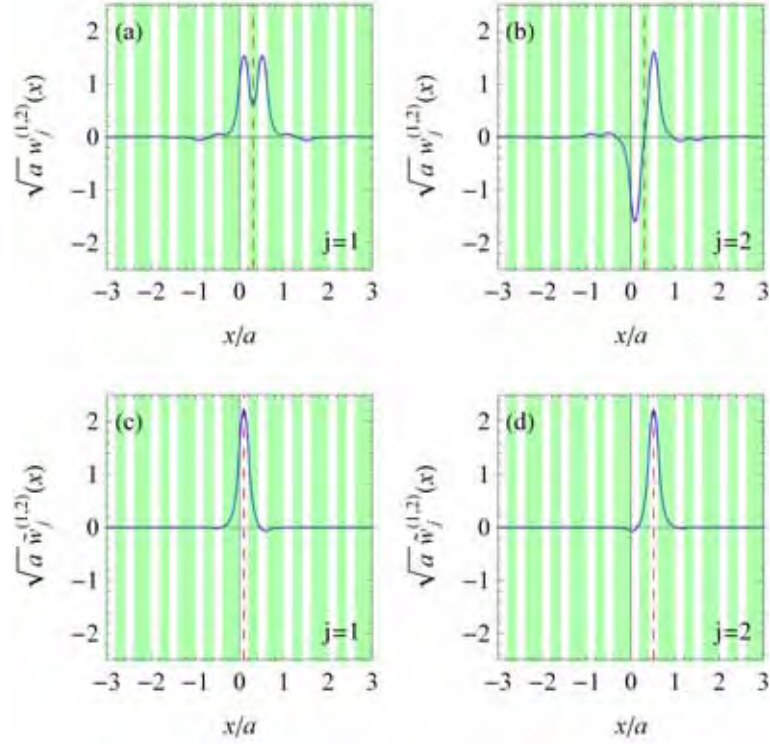


Figura 3.13: Funções de Wannier de bandas simples, em (a) e (b), e funções de Wannier generalizadas, em (c) e (d), referentes ao par de bandas (1,2) da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

Wannier generalizadas são dados por $\tilde{x}_1 = x_1 - \bar{C}$ e $\tilde{x}_2 = x_2 + \bar{C}$. Como o valor médio de $C(k)$ é $\bar{C}(k) \approx 0.21049 a$, os centros das funções de Wannier generalizadas ficam em $\tilde{x}_1 \approx 0.09576 a$ e $\tilde{x}_2 \approx 0.51673 a$. A soma das variâncias das duas funções de Wannier das bandas investigadas, ou seja, $\sigma_1^2 + \sigma_2^2$, vale, aproximadamente, $0.109695 a^2$. Em comparação, a soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas, $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2$, vale, aproximadamente, $0.013951 a^2$. Isso significa um decréscimo de aproximadamente 87%. Vale lembrar que, também neste caso, as funções de Wannier de bandas simples assemelham-se aos orbitais moleculares, enquanto que as funções de Wannier generalizadas parecem com orbitais atômicos.

Para o par de bandas consecutivas (2, 3), a partir das funções de Wannier de bandas simples, temos $n = 1$, pois $\Delta x = a/2$ e $s = 0$ (as funções de Wannier das bandas 2 e 3 possuem simetrias diferentes). Dessa forma, a matriz $\mathbb{U}(k)$, responsável pela combinação linear das funções de Bloch, é:

$$\mathbb{U}(k) = \begin{pmatrix} \cos[\theta(k)] & -i \sin[\theta(k)] e^{-ika/2} \\ -i \sin[\theta(k)] e^{ika/2} & \cos[\theta(k)] \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

em que $\theta(k) = \int_k^0 C(\kappa) d\kappa$. As funções $\theta(k)$ e $C(k)$ são exibidas na Fig. 3.14. Vale destacar que, para os valores de n e s discutidos aqui, a função $\theta(k)$ deve ser ímpar e a função $C(k)$ deve ser par e anti-periódica.

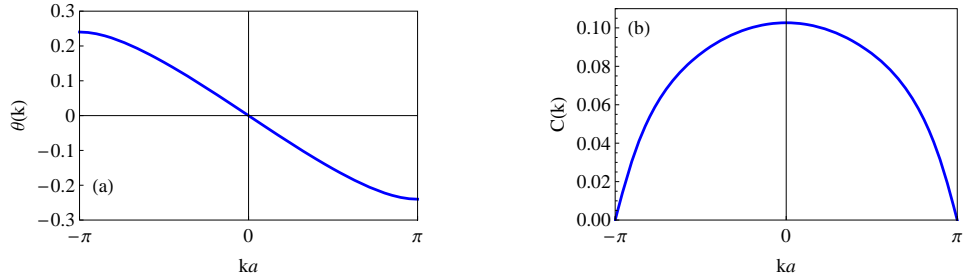


Figura 3.14: Funções $\theta(k)$ e $C(k)$ da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$ para o par de bandas (2,3).

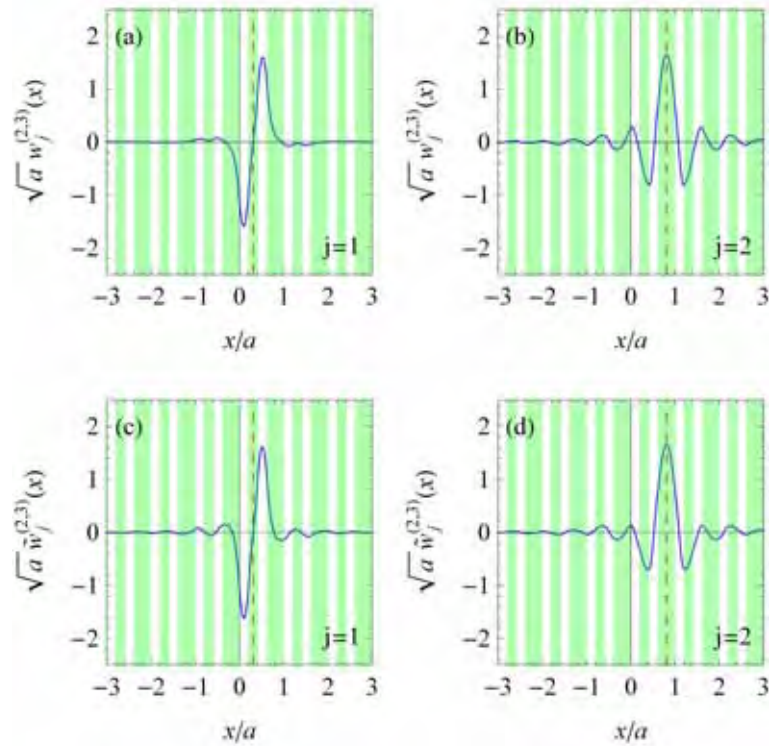


Figura 3.15: Funções de Wannier de bandas simples, em (a) e (b), e funções de Wannier generalizadas, em (c) e (d), referentes ao par de bandas (2,3) da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

A Fig. 3.15 apresenta as funções de Wannier de bandas simples (generalizadas) em (a) e (b) [(c) e (d)]. Pode-se notar, comparando as funções de Wannier de bandas simples com as respectivas funções de Wannier generalizadas, a conservação dos centros e das

simetrias. Para o decaimento exponencial das funções de Wannier generalizadas do par de bandas (2,3), é preciso levar em conta h_1 , h_2 e h_3 . Isso, porque esses são os coeficientes associados aos gaps vizinhos às bandas consideradas.

(2, 3)	x_j/a	\tilde{x}_j/a	σ_j^2/a^2	$\tilde{\sigma}_j^2/a^2$
$j = 1$	0.30625	0.30625	0.05806	0.05847
$j = 2$	0.80625	0.80625	0.10403	0.09044

Tabela 3.3: Centro e variância das funções de Wannier de bandas simples e das funções de Wannier generalizadas do par de bandas (2,3) quando $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

Usando a Tabela 3.3 podemos ressaltar a minimização da soma das variâncias das funções de Wannier das bandas envolvidas. Numericamente, $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \approx 0.16209 a^2$ enquanto que, $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 \approx 0.14891 a^2$. Isso corresponde a uma redução de, aproximadamente, 8% na soma das variâncias. Vale notar ainda que a soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas diminuiu seu valor total, mesmo com a variância da função de Wannier generalizada de $j = 2$ tendo aumentado individualmente.

Para o par (3,4), os resultados não são muito diferentes. Como n é ímpar e $s = 1$, a matriz $\mathbb{U}(k)$ tem a forma

$$\mathbb{U}(k) = \begin{pmatrix} \cos[\theta(k)] & -\text{sen}[\theta(k)]e^{ika/2} \\ \text{sen}[\theta(k)]e^{-ika/2} & \cos[\theta(k)] \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

onde $\theta(k)$ é uma função para dada por $\theta(k) = \int_k^{\pi/a} C(\kappa) d\kappa$ apresentada na Fig. 3.16 (a). A Fig. 3.16 (b) mostra a função $C(k)$, que, de acordo com o capítulo anterior, deve ser ímpar e anti-periódica.

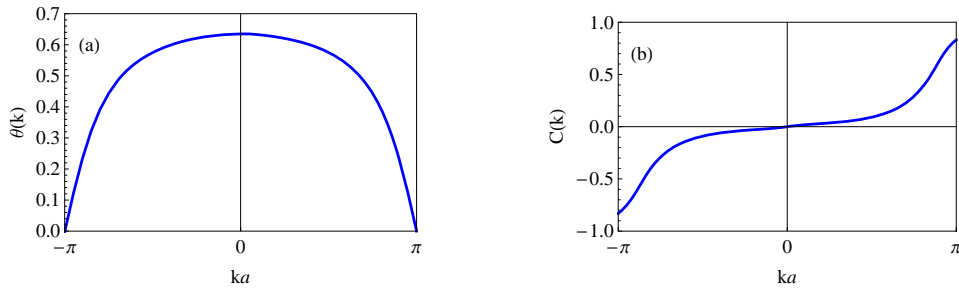


Figura 3.16: Funções $\theta(k)$ e $C(k)$ da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$ para o par de bandas (3,4).

A Fig. 3.17 apresenta as funções de Wannier de bandas simples do par de bandas (3, 4), em (a) e (b), comparadas com as funções de Wannier generalizadas em, (c) e (d). Através desta figura, associada à Tabela 3.4, verificamos que os centros das funções de Wannier generalizadas permanecem os mesmos que os das funções de Wannier de bandas simples correspondentes. Sobre as variâncias, temos $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \approx 0.55143 a^2$ e $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 \approx 0.35890 a^2$, o que significa uma redução de aproximadamente 35% na variância total, mesmo havendo um aumento individual na variância da função de Wannier de $j = 1$.

(3, 4)	x_j/a	\tilde{x}_j/a	σ_j^2/a^2	$\tilde{\sigma}_j^2/a^2$
$j = 1$	0.80625	0.80625	0.10403	0.12906
$j = 2$	0.30625	0.30625	0.44739	0.22983

Tabela 3.4: Centro e variância das funções de Wannier de bandas simples e generalizadas do par de bandas (3,4) quando $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

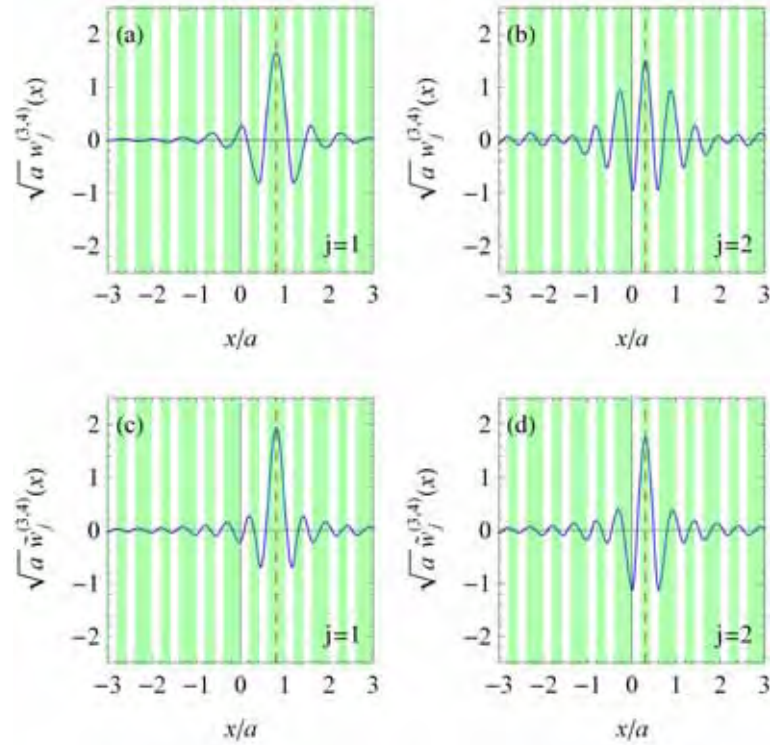


Figura 3.17: Funções de Wannier generalizadas referentes ao par de bandas (3,4) da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$.

Em resumo, a soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas dos pares de bandas (1, 2), (2, 3) e (3, 4) sofreu uma redução de, aproximadamente, 87%, 8% e 35%,

respectivamente. O par (2, 3) é o caso de menor diminuição na variância total das funções de Wannier generalizadas. Isso pode ser justificado comparando as Figuras 3.12 (b), 3.14 (b) e 3.16 (b), onde temos a função $C(k)$ relativa aos pares de bandas em questão. A função $C(k)$ está relacionada com a sobreposição das funções de Bloch. Então, comparando as figuras, notamos que a função $C(k)$ toma valores consideravelmente menores para o par de bandas (2, 3) do que para pares de bandas (1, 2) e (3, 4). Em outras palavras, as bandas dois e três estão afastadas demais uma da outra, e as funções de Bloch deste par não acoplam apreciavelmente.

3.3.2 Funções de Wannier generalizadas da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$

Nesta seção calculamos e analisamos funções de Wannier generalizadas da super-rede com a segunda camada de espessura 99 \AA . Para o par de bandas (1,2), ambas as funções de Wannier de bandas simples são centradas em c_2 , que para essa super-rede vale 192 \AA , ou, $0.860987 a$.

Para o par (1, 2), temos n par e $s = 0$. Através da Eq. (2.16) obtém-se a matriz $\mathbb{U}(k)$. E com a matriz $\mathbb{U}(k)$ e as quase funções de Bloch obtidas com essa matriz, consegue-se as funções de Wannier generalizadas para o primeiro par de bandas consecutivas. O resultado pode ser visto na Fig. 3.19. Em (a) e (b) encontram-se as funções de Wannier de bandas simples. Em (c) e (d), as funções de Wannier generalizadas. Neste caso, assim como para o primeiro par de bandas consecutivas da super-rede com $d_2 = 36 \text{ \AA}$, os centros das funções de Wannier generalizadas, em relação às funções de Wannier de bandas simples, mudam de posição. O centro de cada uma das funções é deslocado em valor igual ao valor médio da função $C(k)$, para mais, e para menos. A Fig. 3.18 apresenta a função $\alpha(k)$ no painel (a), função utilizada para calcular as quase funções de Bloch, e, no painel (b) a função $C(k)$.

A Fig. 3.19, juntamente com a Tabela 3.5, apresenta o deslocamento do centro das funções de Wannier generalizadas em relação às de bandas simples. Sobre a minimização da soma das variâncias do par de bandas, temos $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \approx 0.09590 a^2$ e $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 \approx 0.00736 a^2$. Isso implica em uma redução na soma das variâncias de, aproximadamente, 92%.

Para o par de bandas consecutivas (2,3), temos n ímpar e $s = 0$. Neste caso a função $\theta(k)$ é ímpar [ver Fig. 3.20 (a)] e a soma e a diferença entre os centros são preservadas.

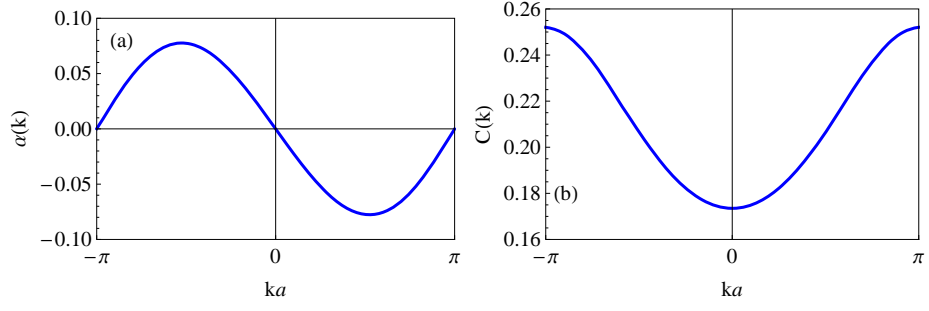


Figura 3.18: Funções $\alpha(k)$ e $C(k)$, respectivamente, em (a) e (b), de uma super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$ para o par de bandas (1,2).

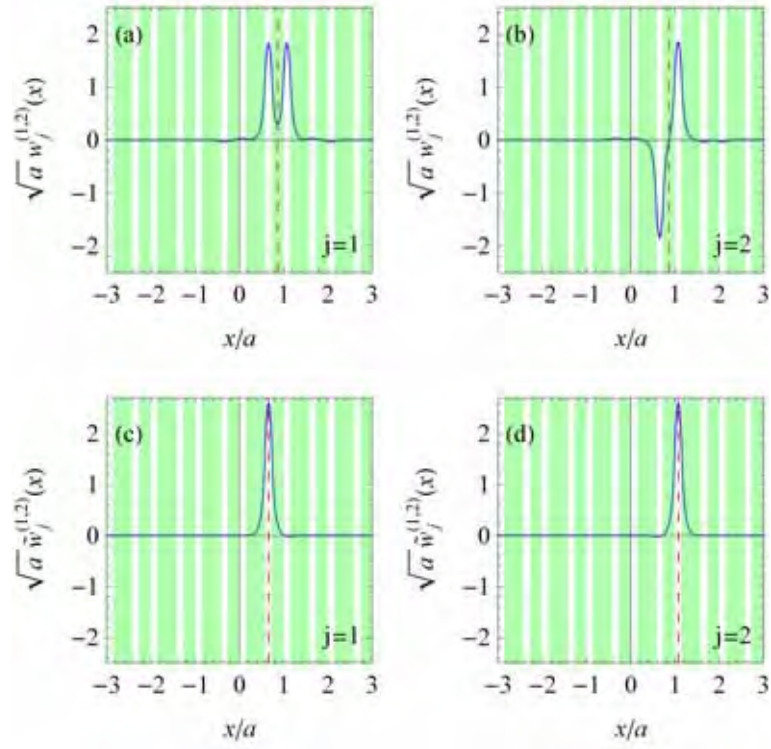


Figura 3.19: Funções de Wannier generalizadas referentes ao par de bandas consecutivas (1,2) da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

(1,2)	x_j/a	\tilde{x}_j/a	σ_j^2/a^2	$\tilde{\sigma}_j^2/a^2$
$j = 1$	0.86098	0.65238	0.04730	0.00367
$j = 2$	0.86098	1.06959	0.04859	0.00367

Tabela 3.5: Centro e variância das funções de Wannier de bandas simples e das funções de Wannier generalizadas para o par de bandas (1,2) quando $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

Ou seja, os centros permanecem nos mesmos lugares, em comparação com as funções de Wannier puras. Para os valores de n e s citados, a função $C(k)$ é par e anti-periódica, como podemos observar na Fig. 3.20 (b).

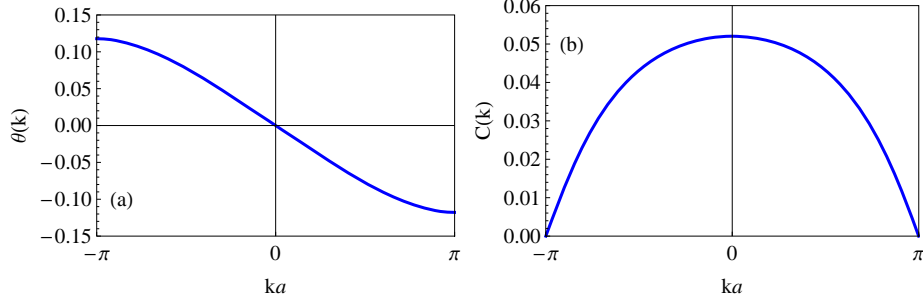


Figura 3.20: Funções $\theta(k)$ e $C(k)$, respectivamente, em (a) e (b), de uma super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$ para o par de bandas (2, 3).

A Fig. 3.21 apresenta as funções de Wannier da super-rede em que $d_2 = 99 \text{ \AA}$ e para o par de bandas (2,3). Com a Tabela 3.6 e com a Fig. 3.21, podemos verificar que, de fato, os centros das funções de Wannier não se deslocaram. Além disso, a tabela também permite notar uma pequena diminuição da variância das funções de Wannier envolvidas. Mais precisamente, $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \approx 0.10196 a^2$ e $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 \approx 0.09871 a^2$. Isso representa uma diminuição de cerca de 3%. Para $d_2 = 99 \text{ \AA}$ as funções de Wannier generalizadas do par de bandas (2, 3) também é o par com a menor diminuição na soma das variâncias. A justificativa para isso é análoga à apresentada para o caso em que $d_2 = 36 \text{ \AA}$. Trata-se de um acoplamento fraco entre as bandas consideradas.

(2, 3)	x_j/a	\tilde{x}_j/a	σ_j^2/a^2	$\tilde{\sigma}_j^2/a^2$
$j = 1$	0.86098	0.86098	0.04859	0.04822
$j = 2$	0.36098	0.36098	0.05336	0.05049

Tabela 3.6: Centro e variância das funções de Wannier de bandas simples e das funções de Wannier generalizadas para o par de bandas (2,3), quando $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

Para o par de bandas (3, 4) temos n ímpar e $s = 1$. Dessa maneira, a função $\theta(k)$ é par e a função $C(k)$ é ímpar e anti-periódica, ver Fig. 3.22 (a) e (b), respectivamente. Com a Tabela 3.7 verificamos que os centros das funções de Wannier generalizadas não se deslocam, em relação aos centros das respectivas funções de Wannier de bandas simples.

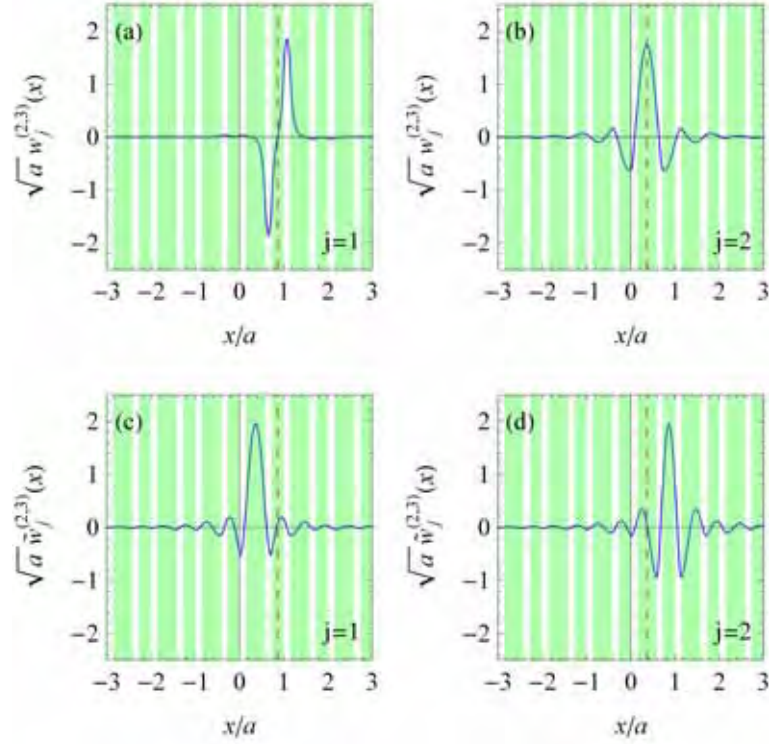


Figura 3.21: Funções de Wannier puras [painéis (a) e (b)] e generalizadas [painéis (c) e (d)] referentes ao segundo par de bandas consecutivas (bandas 2 e 3) da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

Isso pode ser confirmado ao observar a Figura 3.23. O percentual de redução da soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas do par de bandas (3,4) também pode ser extraído da Tabela 3.7. Temos que $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \approx 0.19620 a^2$, enquanto que $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 \approx 0.09532 a^2$. Isso representa uma redução de, aproximadamente, 51% na soma das variâncias das funções de Wannier do par de bandas (3,4).

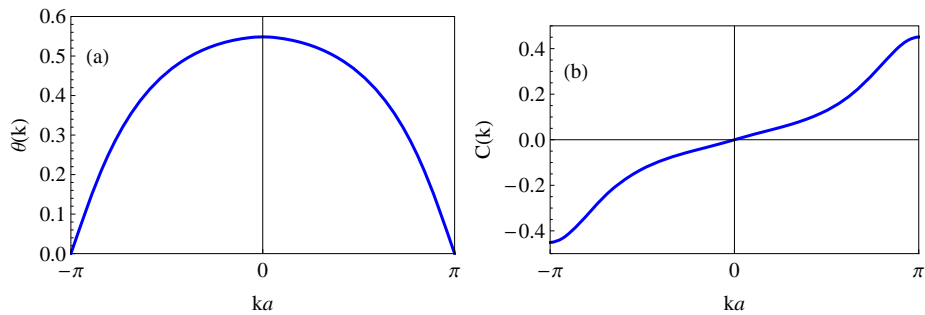


Figura 3.22: Funções $\theta(k)$ e $C(k)$, respectivamente, em (a) e (b), de uma super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$ para o par de bandas (3,4).

(3, 4)	x_j/a	\tilde{x}_j/a	σ_j^2/a^2	$\tilde{\sigma}_j^2/a^2$
$j = 1$	0.36098	0.36098	0.053366	0.031418
$j = 2$	0.86098	0.86098	0.142836	0.063900

Tabela 3.7: Centro e variância das funções de Wannier de bandas simples e das funções de Wannier generalizadas para o par de bandas (3,4), quando $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

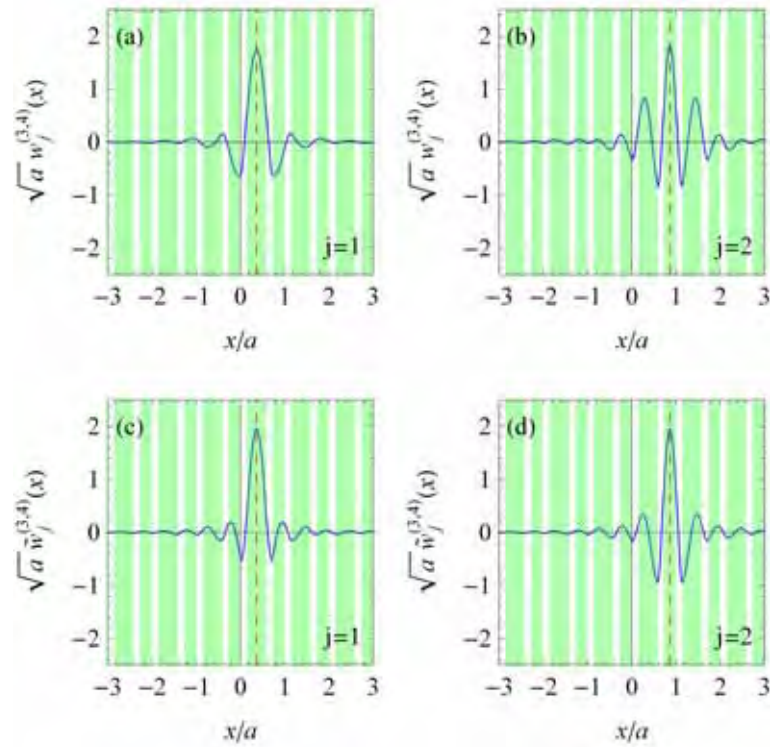


Figura 3.23: Funções de Wannier puras [painéis (a) e (b)] e funções de Wannier generalizadas [painéis (c) e (d)] referentes ao par de bandas consecutivas (3,4) da super-rede com $d_2 = 99 \text{ \AA}$.

3.4 Conclusões do capítulo

Apresentamos um método para classificar as bandas de energia, a fim de obter funções de Wannier de localização máxima em super-redes diatômicas com simetria de inversão. As funções de Wannier de localização máxima foram calculadas e analisadas. As larguras das camadas da super-rede correspondentes aos poços quânticos (d_1 e d_3) são escolhidas iguais, para que o potencial tenha simetria de inversão. Dessa forma, as larguras das camadas correspondentes às barreiras (d_2 e d_4) não influenciam na simetria do potencial,

no entanto, afetam a classificação das bandas de energia. Interpretando os poços quânticos como átomos e as barreiras como a região interatômica, chamamos essa super-rede de super-rede diatômica. As funções de Wannier obtidas para essas super-redes são reais, simétricas ou anti-simétricas e exponencialmente localizadas. Calculamos essas funções para diferentes valores da camada de largura d_2 , e também analisamos a influência de d_2 na classificação das bandas de energia. O resultado foi uma mudança na classificação das bandas quando a largura da segunda barreira passa do regime $d_2 < d_4$ para o regime $d_2 > d_4$. Ainda verificando a influência de d_2 no sistema, investigamos o decaimento exponencial das funções de Wannier de bandas simples em função de d_2 . O resultado foi a ausência de decaimento exponencial quando $d_2 = d_4$. Isso justifica-se pelo fato de que com $d_2 = d_4$ a super-rede considerada tem duas barreiras e dois poços quânticos idênticos, de forma a ficar com o período duplicado. A consequência disso é a anulação dos gaps ímpares.

Adicionalmente, calculamos e analisamos funções de Wannier generalizadas para as super-redes diatômicas. Isso foi feito utilizando a teoria desenvolvida no capítulo anterior. Neste caso também estudamos dois casos específicos de potencial, ou seja, calculamos funções de Wannier generalizadas para $d_2 = 36 \text{ \AA}$ e para $d_2 = 99 \text{ \AA}$. Em ambos os casos houve uma diminuição da variância total das funções de Wannier. Para o par de bandas (1,2), tanto no caso em que $d_2 = 36 \text{ \AA}$ como no caso em que $d_2 = 99 \text{ \AA}$, é possível notar que as funções de Wannier de bandas simples assemelham-se a orbitais moleculares, enquanto que as funções de Wannier generalizadas assemelham-se a orbitais atômicos. Ainda sobre o par (1,2) constata-se que a função de Wannier generalizada de $j = 2$ é a imagem especular da função de Wannier generalizada de $j = 1$. Já para os outros pares de bandas, concluímos que o método detalhado no Capítulo 2 é eficiente na minimização da variância total, mesmo quando a variância de alguma das funções de Wannier generalizadas envolvidas aumenta.

Vale destacar que tratamos um potencial com simetria de inversão e parâmetros específicos, tais como a altura do potencial e a largura dos poços quânticos. Muitas contribuições para esse assunto ainda estão por fazer, tais como: analisar como a variância das funções de Wannier depende da altura do potencial; obter um método análogo ao aplicado neste capítulo para tratar super-redes sem simetria de inversão; e, também, obter um método que permita conseguir funções de Wannier generalizadas mediante combinação de mais

do que apenas duas bandas simples.

Além disso, as funções de Wannier constituem uma base útil para a expansão de estados localizados produzidos por defeitos, e pela aplicação de campos elétricos [65] e magnéticos em super-redes. Nesse sentido, as funções generalizadas que investigamos revelam-se muito mais convenientes, devido à sua maior localização.

No próximo capítulo trataremos a respeito da teoria das funções de Wannier para cristais com periodicidade em D dimensões. Isso permitirá lidar com materiais tridimensionais e também auxiliará a compreensão dos resultados produzidos por softwares que calculam funções de Wannier de materiais. No próximo capítulo também faremos uma rápida apresentação do software wannier90, calculando e analisando funções de Wannier tridimensionais de cristais de chumbo e de silício.

Capítulo 4

Funções de Wannier não unidimensionais

4.1 Introdução

Com o crescente interesse em cálculos de funções para diversos tipos de materiais, neste capítulo, vamos apresentar duas seções que tratam sobre este tema. Inicialmente, na Seção 4.2, apresentamos a teoria das funções de Wannier, análoga a apresentada no Capítulo 2, mas escritas para cristais com periodicidade em D dimensões. Nesta seção apresentamos diferentes situações de periodicidade e dimensão. A vantagem de escrever a teoria dessa forma é poder calcular diretamente funções de Wannier generalizadas de localização máxima para cristais fotônicos bidimensionais ou para cadeias atômicas unidimensionais e periódicas. Na seção 4.3 apresentamos o software wannier90 como uma importante ferramenta, não só para calcular funções de Wannier de localização máxima de cristais tridimensionais, como também para calcular a estrutura de bandas e até a superfície de Fermi de determinados materiais. Consideramos para análise cristais de chumbo (Pb) e de silício (Si). Na seção 4.4 apresentamos as conclusões parciais referentes a este capítulo.

4.2 Funções de Wannier que dependem de várias coordenadas

Nesta seção, a teoria é desenvolvida em analogia ao Capítulo 2. Porém, considera-se que as funções de Bloch dependem de V coordenadas e que o sistema investigado apresenta periodicidade num subespaço que corresponde às D primeiras coordenadas. As três situações mais comuns são aquelas em que $D = V$:

- $D = V = 1$ é o caso é puramente unidimensional, já tratado no Capítulo 2. A Figura 4.1 apresenta um diagrama para este caso e, embora o sistema tratado seja tridimensional, o movimento do elétron nas direções y e z pode ser desacoplado do movimento do elétron na direção x . Fazendo assim, o problema resume-se ao caso unidimensional.

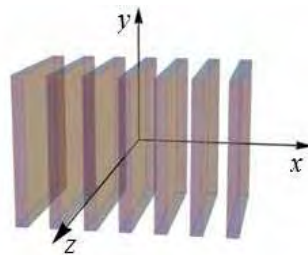


Figura 4.1: Diagrama que representa o caso unidimensional puro. Figura retirada da Ref. [23].

- $D = V = 2$ é o caso bidimensional puro e corresponde aos cristais fotônicos bidimensionais descritos no capítulo introdutório e com uma ilustração na Figura 4.2. Neste caso, o movimento na direção paralela à direção dos fios é que pode ser desacoplada do movimento perpendicular aos mesmos. Dessa forma o problema é bidimensional e possui periodicidade em duas dimensões.
- $D = V = 3$ é o caso tridimensional puro que já foi investigado por Marzari e Vanderbilt em 1997 [7] e está ilustrado na Figura 4.3.

Há outros três casos de interesse na Ciência de Materiais:

- $V = 2$ e $D = 1$, quando as funções de Bloch dependem de x e de y e decaem exponencialmente para $|y| \rightarrow \infty$. Esta situação ocorre, por exemplo, quando fios

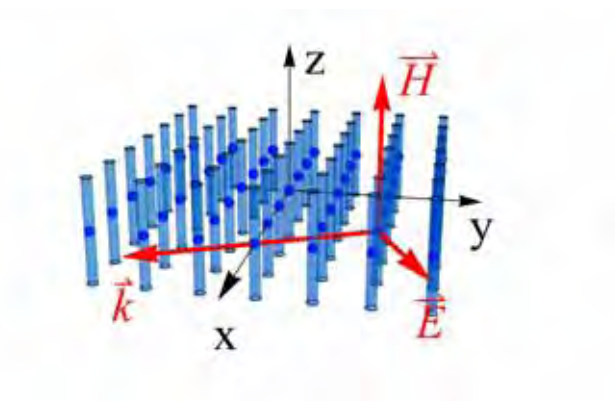


Figura 4.2: Diagrama que representa o caso bidimensional puro. Figura retirada da Ref. [66].

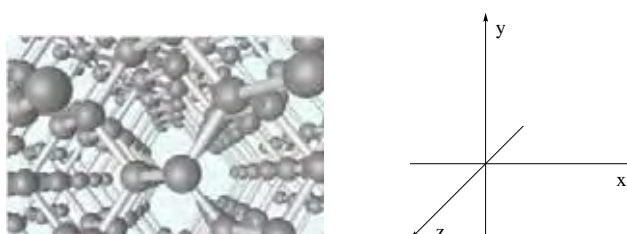


Figura 4.3: Diagrama que representa o caso tridimensional puro. Figura retirada da Ref. [27].

quânticos são arranjados numa fileira periódica, assim como apresentado na Figura 4.4.



Figura 4.4: Diagrama que representa o caso em que a função de Bloch depende de duas variáveis enquanto que a periodicidade do material acontece apenas em uma direção. Figura retirada da Ref. [67].

- $V = 3$ e $D = 1$, quando as funções de Bloch dependem de x , y e z e decaem exponencialmente para $\sqrt{y^2 + z^2} \rightarrow \infty$. Este caso tem interesse porque permite lidar com cadeias atômicas periódicas, como ilustrado na Figura 4.5.
- $V = 3$ e $D = 2$, quando as funções de Bloch dependem de x , y e z e decaem

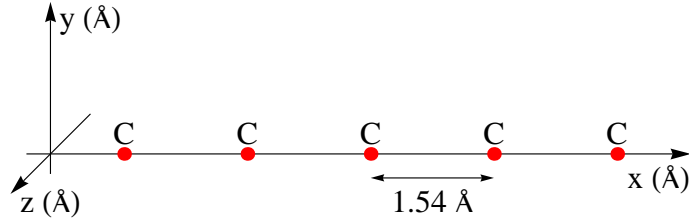


Figura 4.5: Cadeia unidimensional de carbono. Exemplo de materiais em que a função de Bloch depende de três variáveis mas a periodicidade é apenas em uma dimensão.

exponencialmente para $|z| \rightarrow \infty$. Este caso permite lidar com arranjos atômicos planares como o grafeno (ver Figura 4.6).

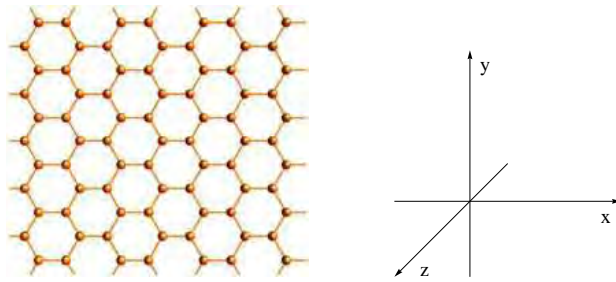


Figura 4.6: Plano de grafeno. Exemplo de materiais em que a função de Bloch depende de três variáveis mas a periodicidade é apenas em duas dimensões. Figura retirada da Ref. [68].

A função de Bloch da j -ésima banda para o vetor de onda \mathbf{k} é denotada por $\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, em que \mathbf{r} é a posição do elétron. Por sua vez, o valor de energia correspondente é denotado por $E_j(\mathbf{k})$. As funções de Bloch satisfazem a equação de Schrödinger, ou seja,

$$\hat{H}\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k})\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

com operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Aqui, $V(\mathbf{r})$ é o potencial periódico, o qual satisfaz

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

em que \mathbf{R} representa qualquer vetor da rede cristalina. Isto quer dizer que existem D números inteiros m_1, \dots, m_D e D vetores linearmente independentes $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_D$, tais que

$$\mathbf{R} = \sum_{l=1}^D m_l \mathbf{a}_l. \quad (4.4)$$

Convém notar que \mathbf{r} tem V coordenadas, enquanto \mathbf{R} tem D coordenadas. Na soma da Eq. (4.3) opera-se como se \mathbf{R} tivesse V coordenadas e as últimas $V - D$ delas fossem nulas.

Como visto no Capítulo 2, além da equação de Schrödinger, as funções de Bloch também satisfazem a condição de Bloch, isto é

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

e a condição de ortonormalização

$$\langle \psi_{j,\mathbf{k}}^* \psi_{j',\mathbf{k}'} \rangle = V_{\text{ZB}} \delta_{j,j'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (4.6)$$

para quaisquer \mathbf{k} e \mathbf{k}' na primeira zona de Brillouin. Aqui $\langle \dots \rangle$ refere-se à integração sobre o espaço correspondente a todas as V coordenadas de \vec{r} .

Pode-se escolher as funções de Bloch de maneira que elas sejam periódicas na rede recíproca, ou seja, que satisfaçam

$$\psi_{j,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.7)$$

em que \mathbf{K} representa qualquer vetor da rede recíproca. Isto significa que existem D números inteiros n_1, \dots, n_D tais que

$$\mathbf{K} = \sum_{l=1}^D n_l \mathbf{b}_l, \quad (4.8)$$

em que os D vetores $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_D$ são os vetores geradores da rede recíproca. Suas coordenadas Cartesianas formam as colunas respectivas da matriz

$$\mathbb{B} = 2\pi \mathbb{A}^{-1}, \quad (4.9)$$

enquanto as coordenadas Cartesianas dos vetores da rede cristalina formam as filas da matriz \mathbb{A} [42].

Devido à sua periodicidade no espaço recíproco, as funções de Bloch podem ser escritas como uma série de Fourier:

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} w_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (4.10)$$

onde o coeficiente $w_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ é a função de Wannier correspondente à j -ésima banda e ao ponto \mathbf{R} da rede cristalina. Ao considerar todos os valores de j e \mathbf{k} , forma-se um conjunto de funções que é ortonormal no espaço real e satisfaz

$$w_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (4.11)$$

com

$$w_j(\mathbf{r}) = \overline{\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})}, \quad (4.12)$$

onde a linha acima da expressão indica o valor médio em \mathbf{k} sobre a zona de Brillouin.

Convém notar que não perdemos generalidade ao supor que as funções de Wannier de cada banda são reais [46], isto é, que as funções de Bloch satisfazem a condição

$$\psi_{j,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{j,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}). \quad (4.13)$$

Além disso, supomos que tais funções de Wannier apresentam máxima localização, isto é, que já foram otimizadas e, por isso, separadamente, apresentam variância mínima [7, 44].

A fim de tratar com funções de Bloch de um grupo de J bandas, vamos considerar um vetor linha $\Psi_{\mathbf{k}}$ com J componentes, cuja j -ésima componente é $\psi_{j,\mathbf{k}}$. A ortonormalização das funções de Bloch é expressa na forma [27]

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_{\mathbf{k}'} \rangle = V_{\text{ZB}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbb{I}. \quad (4.14)$$

Analogamente ao Capítulo 2, o vetor

$$W = \overline{\Psi_{\mathbf{k}}} \quad (4.15)$$

tem J componentes, onde cada componente é a função de Wannier da j -ésima banda, ou seja,

$$W = \overline{\Psi_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{V_{\text{ZB}}} \int_{\text{ZB}} \Psi_{\mathbf{k}} d^D k. \quad (4.16)$$

Sua normalização é escrita na forma $\langle W^\dagger W \rangle = \mathbb{I}$.

A l -ésima coordenada Cartesiana do centro da j -ésima função de Wannier é o j -ésimo elemento diagonal da matriz

$$\langle W^\dagger x_l W \rangle = \left\langle x_l \overline{\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_{\mathbf{k}'}} \right\rangle = \overline{\mathbb{X}_l(\mathbf{k})}, \quad (4.17)$$

ou seja,

$$x_{l,j} = \langle W^\dagger x_l W \rangle_{j,j} = \overline{X_{l,j}(\mathbf{k})}, \quad (4.18)$$

em que a matriz \mathbb{X}_l tem formas diferentes nos casos $l \leq D$ e $D < l \leq V$. Vale destacar que a posição do elétron é dada pelo vetor $\mathbf{r} = (x_1, \dots, x_D, x_{D+1}, \dots, x_V)$. De acordo com as Equações (A.8) e (A.9), quando $l \leq D$, a matriz é dada por

$$\mathbb{X}_l(\mathbf{k}) = i \int_{\text{WS}} u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\partial u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial k_l} d^V r, \quad (4.19)$$

enquanto, para $D < l \leq V$, a forma da matriz é

$$\mathbb{X}_l(\mathbf{k}) = \int_{\text{WS}} x_l u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^V r. \quad (4.20)$$

Aqui $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é a parte periódica de $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. As matrizes $\mathbb{X}_l(\mathbf{k})$ são Hermitianas e satisfazem $\mathbb{X}_l(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \mathbb{X}_l(\mathbf{k})$. Vale destacar aqui que WS é a célula de Wigner-Seitz do sistema. Além disso, para os casos em que $D < V$ a célula de Wigner-Seitz é infinita, em pelo menos uma direção. Citando como exemplo o grafeno (ver Figura 4.6), a célula primitiva será um prisma hexagonal de altura infinita.

A fim de obter a variância das funções de Wannier, calculamos a matriz

$$\langle W^\dagger r^2 W \rangle = \left\langle r^2 \overline{\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger} \overline{\Psi_{\mathbf{k}'}} \right\rangle = \sum_{l=1}^V \overline{\mathbb{Y}_l(\mathbf{k})}, \quad (4.21)$$

em que

$$\mathbb{Y}_l(\mathbf{k}) = \int_{\text{WS}} \frac{\partial u_{\mathbf{k}}^\dagger}{\partial k_l} \frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial k_l} d^V r \quad (4.22)$$

para $l \leq D$ e

$$\mathbb{Y}_l(\mathbf{k}) = \int_{\text{WS}} x_l^2 u_{\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^V r \quad (4.23)$$

para $D < l \leq V$. Cada matriz $\mathbb{Y}_l(\mathbf{k})$ é Hermitiana e satisfaz a condição $\mathbb{Y}_l(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \mathbb{Y}_l(\mathbf{k})$. Então, a variância de $w_j(\mathbf{r})$ é dada por

$$\sigma_j^2 = \sum_{l=1}^V \left[\overline{Y_{l,j,j}(\mathbf{k})} - \left(\overline{X_{l,j,j}(\mathbf{k})} \right)^2 \right]. \quad (4.24)$$

Pode-se construir um grupo de J funções de Bloch multi-bandas $\tilde{\psi}_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, realizando uma combinação linear de J funções puras $\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Para isso, introduzimos uma matriz $J \times J$, $\mathbb{U}(\mathbf{k})$, tal que [7]

$$\tilde{\psi}_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^J \psi_{j',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) U_{j',j}(\mathbf{k}) \quad (4.25)$$

vale para $j = 1, \dots, J$.

Introduzindo o vetor linha de J componentes $\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}$, com a j -ésima componente sendo $\tilde{\psi}_{j,\mathbf{k}}$, podemos reescrever a Eq. (4.25) na forma

$$\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \mathbb{U}(\mathbf{k}). \quad (4.26)$$

Como

$$\langle \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^\dagger \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}'} \rangle = V_{\text{ZB}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k}) \mathbb{U}(\mathbf{k}), \quad (4.27)$$

as funções de Bloch permanecem ortonormalizadas sempre que a matriz $\mathbb{U}(\mathbf{k})$ é unitária, isto é,

$$\mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\mathbb{U}(\mathbf{k}) = \mathbb{I}. \quad (4.28)$$

Além disso, a matriz $\mathbb{U}(\mathbf{k})$ também respeita a condição

$$\mathbb{U}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \mathbb{U}(\mathbf{k}). \quad (4.29)$$

Portanto, as funções de Wannier generalizadas são dadas por

$$\tilde{W} = \overline{\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}}, \quad (4.30)$$

e satisfazem a condição de ortonormalização

$$\langle \tilde{W}^\dagger \tilde{W} \rangle = \mathbb{I}. \quad (4.31)$$

A l -ésima coordenada Cartesiana do centro da j -ésima função de Wannier generalizada é dada por

$$\tilde{x}_{l,j} = \langle \tilde{W}^\dagger x_l \tilde{W} \rangle_{j,j} = \overline{\tilde{X}_{l,j,j}(\mathbf{k})}, \quad (4.32)$$

em que

$$\tilde{\mathbb{X}}_l(\mathbf{k}) = \mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\mathbb{X}_l(\mathbf{k})\mathbb{U}(\mathbf{k}) + i\mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\frac{\partial\mathbb{U}}{\partial k_l}(\mathbf{k}) \quad (4.33)$$

para $l \leq D$, e

$$\tilde{\mathbb{X}}_l(\mathbf{k}) = \mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\mathbb{X}_l(\mathbf{k})\mathbb{U}(\mathbf{k}) \quad (4.34)$$

para $D < l \leq V$. Além disso, a variância de $\tilde{w}_j(\mathbf{r})$ é dada pela expressão

$$\tilde{\sigma}_j^2 = \sum_{l=1}^V \left[\overline{\tilde{Y}_{l,j,j}(\mathbf{k})} - \left(\overline{\tilde{X}_{l,j,j}(\mathbf{k})} \right)^2 \right], \quad (4.35)$$

em que

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbb{Y}}_l(\mathbf{k}) &= \mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\mathbb{Y}_l(\mathbf{k})\mathbb{U}(\mathbf{k}) + \frac{\partial\mathbb{U}^\dagger}{\partial k_l}(\mathbf{k})\frac{\partial\mathbb{U}}{\partial k_l}(\mathbf{k}) \\ &\quad + i[\mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\mathbb{X}_l(\mathbf{k})\frac{\partial\mathbb{U}}{\partial k_l}(\mathbf{k}) - \frac{\partial\mathbb{U}^\dagger}{\partial k_l}(\mathbf{k})\mathbb{X}_l(\mathbf{k})\mathbb{U}(\mathbf{k})] \\ &= \mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})[\mathbb{Y}_l(\mathbf{k}) - \mathbb{X}_l^2(\mathbf{k})]\mathbb{U}(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbb{X}}_l^\dagger(\mathbf{k})\tilde{\mathbb{X}}_l(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

para $l \leq D$, e

$$\tilde{\mathbb{Y}}_l(\mathbf{k}) = \mathbb{U}^\dagger(\mathbf{k})\mathbb{Y}_l(\mathbf{k})\mathbb{U}(\mathbf{k}) \quad (4.37)$$

para $D < l \leq V$.

A fim de melhorar a localização das funções de Wannier generalizadas, minimizamos a soma das variâncias das funções de Wannier, que é dada pelo funcional

$$\Omega = \sum_{j=1}^J \tilde{\sigma}_j^2 = \sum_{l=1}^V \left[\overline{\text{Tr}[\tilde{\mathbb{Y}}_l(\mathbf{k})]} - \sum_{j=1}^J \tilde{x}_{l,j}^2 \right]. \quad (4.38)$$

Uma vez que matrizes similares têm o mesmo traço, o funcional toma a forma

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{l=1}^D \left[\overline{\text{Tr}[\mathbb{Y}_l(\mathbf{k}) - \mathbb{X}_l^2(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbb{X}}_l^\dagger(\mathbf{k})\tilde{\mathbb{X}}_l(\mathbf{k})]} - \sum_{j=1}^J \overline{\tilde{X}_{l,j,j}(\mathbf{k})}^2 \right] \\ &+ \sum_{l=D+1}^V \left[\overline{\text{Tr}[\mathbb{Y}_l(\mathbf{k})]} - \sum_{j=1}^J \overline{\tilde{X}_{l,j,j}(\mathbf{k})}^2 \right] \\ &= \Omega_0 + \sum_{l=1}^V \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^J \overline{|\tilde{X}_{l,j,j'}|^2} + \sum_{l=1}^V \sum_{j=1}^J \left[\overline{\tilde{X}_{l,j,j}^2} - \overline{\tilde{X}_{l,j,j}}^2 \right] \end{aligned} \quad (4.39)$$

onde

$$\Omega_0 = \sum_{l=1}^V \overline{\text{Tr}[\mathbb{Y}_l - \mathbb{X}_l^2]} \quad (4.40)$$

não depende de \mathbb{U} . O segundo e o terceiro termos na segunda linha da Eq. (4.39) são não-negativos. Portanto, Ω_0 é uma cota inferior para a variância total.

É importante ressaltar que o valor Ω_0 seria o mínimo global de Ω se existisse \mathbb{U} tal que todas as matrizes $\tilde{\mathbb{X}}_l$ fossem diagonais e constantes. No entanto, para o caso tridimensional, Marzari e Vanderbilt [7] advertiram que isso equivale à diagonalização simultânea de matrizes que não comutam, o que é impossível. Para uma única banda, o problema pode ser resolvido analiticamente (ver Ref. [44] e Apêndice E). Já, ao considerar várias bandas, Marzari e Vanderbilt tratam o caso tridimensional mediante um procedimento numérico iterativo que faz parte do pacote wannier90. Na próxima seção apresentamos as funções de Wannier de localização máxima do chumbo e do silício, ambas obtidas a partir do software citado.

4.3 Resultados obtidos mediante o pacote wannier90

Com o crescente interesse em cálculos de funções de Wannier de localização máxima para materiais tridimensionais, na década de 1990, surgiu o wannier90. Trata-se de um código computacional, constituído inicialmente por rotinas escritas em Fortran77 e cuja finalidade é calcular funções de Wannier de localização máxima para materiais metálicos

ou isolantes, utilizando o método de Marzari e Vanderbilt [7]. As primeiras ideias a respeito do código surgiram no período em que Nicola Marzari realizou estágio de Pós-Doutorado sob supervisão do professor David Vanderbilt na Universidade de Rutgers, entre 1996 e 1998. Em 1999, Ivo Souza se envolveu no projeto, ajudando a estender o código para tratar também o caso de bandas degeneradas.



Figura 4.7: Criadores do wannier90. A esquerda: Nicola Marzari, atualmente professor da Escola Politécnica Federal de Lausanne (EPFL), Suíça. A Direita: David Vanderbilt, desde 1991 é professor no Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Rutgers, Estados Unidos da América. As imagens foram divulgadas na internet pelos organizadores do evento CECAM 2007.

Em 2006, o código foi reescrito em Fortran90, por Arash Mostofi e Jonathan Yates, na época, pesquisador da Universidade de Cambridge e pós-doutorando no grupo de Marzari, e Souza, respectivamente. Após isso, Stefano de Gironcoli e Malgorzata Wierzbowska fizeram a interface entre o wannier90 e o Quantum-Espresso [7, 8]. Desde então, funções de Wannier de localização máxima calculadas através do wannier90 têm sido amplamente utilizadas.

Com a pretensão de compreender o cálculo de funções de Wannier de materiais tridimensionais, instalamos o código wannier90. A instalação do código compreende ter um ambiente Linux, com as bibliotecas BLAS e LAPACK devidamente instaladas. A visualização das funções de Wannier geradas pelo wannier90 é feita através do software XCrysDen. Os valores das funções de Bloch necessários para a obtenção das funções de Wannier de localização máxima são obtidos através dos pacotes do PWSCF, instalados juntamente com o Quantum-Espresso.

Calculamos e analisamos funções de Wannier para cristais tridimensionais de chumbo (Pb) e silício (Si). Os procedimentos computacionais foram guiados pelo tutorial disponível no endereço www.wannier.org/doc/tutorial.pdf.

4.3.1 Funções de Wannier do chumbo

O chumbo é o elemento químico de número atômico 82, seu símbolo é Pb e forma uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Pertencente ao grupo IV A da Tabela Periódica dos Elementos e com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$, o chumbo é um elemento conhecido e utilizado desde a antiguidade. Atualmente é bastante usado na construção civil, em revestimentos de cabos elétricos e em ligas metálicas para produção de soldas, no entanto, seu uso vem declinando por conta de sua toxicidade [69].

Nesta seção, apresentamos o wannier90 como uma ferramenta eficiente no cálculo de estrutura de bandas de energia, superfícies de Fermi e funções de Wannier de localização máxima de cristais tridimensionais, neste caso, especificamente, o chumbo.

Os arquivos de entrada e os comandos para a obtenção da estrutura de bandas de energia, superfícies de Fermi e funções de Wannier são apresentados no Apêndice F.

A Figura 4.8 apresenta a estrutura de bandas do chumbo. Na figura verifica-se que o material possui a segunda e a terceira bandas parcialmente preenchidas, portanto, o chumbo é um metal. A linha horizontal vermelha representa a energia de Fermi do material, que está em 5.2676 eV. A linha horizontal tracejada está colocada no mínimo da segunda banda de energia para servir como referência.

A Figura 4.9 apresenta a superfície de Fermi do chumbo cristalino. A primeira zona de Brillouin possui alguns pontos de simetria, mostrados no painel Figura 4.9(a). A superfície de Fermi é uma superfície de energia constante, da primeira zona de Brillouin do material, que separa os orbitais ocupados dos orbitais desocupados. Logo, na Figura 4.9 (a), a parte da superfície de Fermi devida à segunda banda separa estados ocupados, situados entre a superfície apresentada e a fronteira da primeira zona de Brillouin, de estados desocupados, situados no interior da primeira superfície. Isso pode ser confirmado através da Figura 4.8, em que o ponto Γ está desocupado por corresponder a uma energia acima do nível de Fermi. Além disso, L , K e X estão na fronteira da primeira zona de Brillouin. Estes pontos, no gráfico da estrutura de bandas, possuem energias abaixo da energia de Fermi,



Figura 4.8: Estrutura de bandas do chumbo. A linha horizontal vermelha indica o nível de Fermi.

e por isso, referem-se a estados ocupados.

A mesma análise pode ser feita para a terceira banda, com o auxílio da Figura 4.9(b). Neste caso, o volume limitado pela superfície de Fermi (face azul) e a zona de Brillouin refere-se aos estados ocupados. Os pontos K , W e U pertencem a esta região. No entanto, através da Figura 4.8 só podemos verificar o caso do ponto K , e a energia deste ponto está abaixo do nível de Fermi, o que de fato corresponde a um estado ocupado. Já os pontos Γ , L e X correspondem a energias acima do nível de Fermi (ver Fig. 4.8) e, portanto, correspondem a estados desocupados.

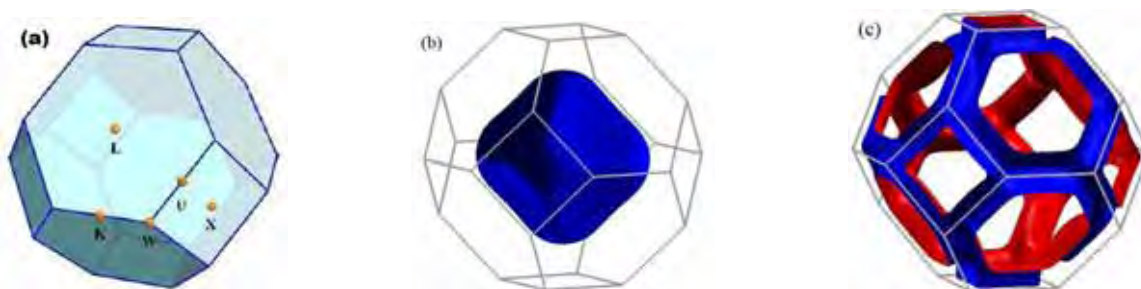


Figura 4.9: (a) Primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada [68]. Em (b) e (c), as contribuições da segunda e terceira bandas, respectivamente, para a superfície de Fermi do chumbo cristalino.

Na Figura 4.10 apresentamos superfícies de nível das funções de Wannier de localização máxima relativas às quatro bandas mostradas na Fig. 4.8. As superfícies mostradas nos quatro painéis são idênticas, exceto por possuírem diferentes orientações. As cores azul

e vermelha indicam o sinal da função de Wannier. Por toda a superfície vermelha (azul) a função de Wannier de localização máxima vale 0.2 (-0.2). As superfícies de nível das funções de Wannier são visualizadas com o auxílio do software XCrySDen, e o mesmo permite plotar as superfícies de nível para outros valores diferentes de 0.2, desde que estejam entre o mínimo -1.2307 e o máximo 2.694.

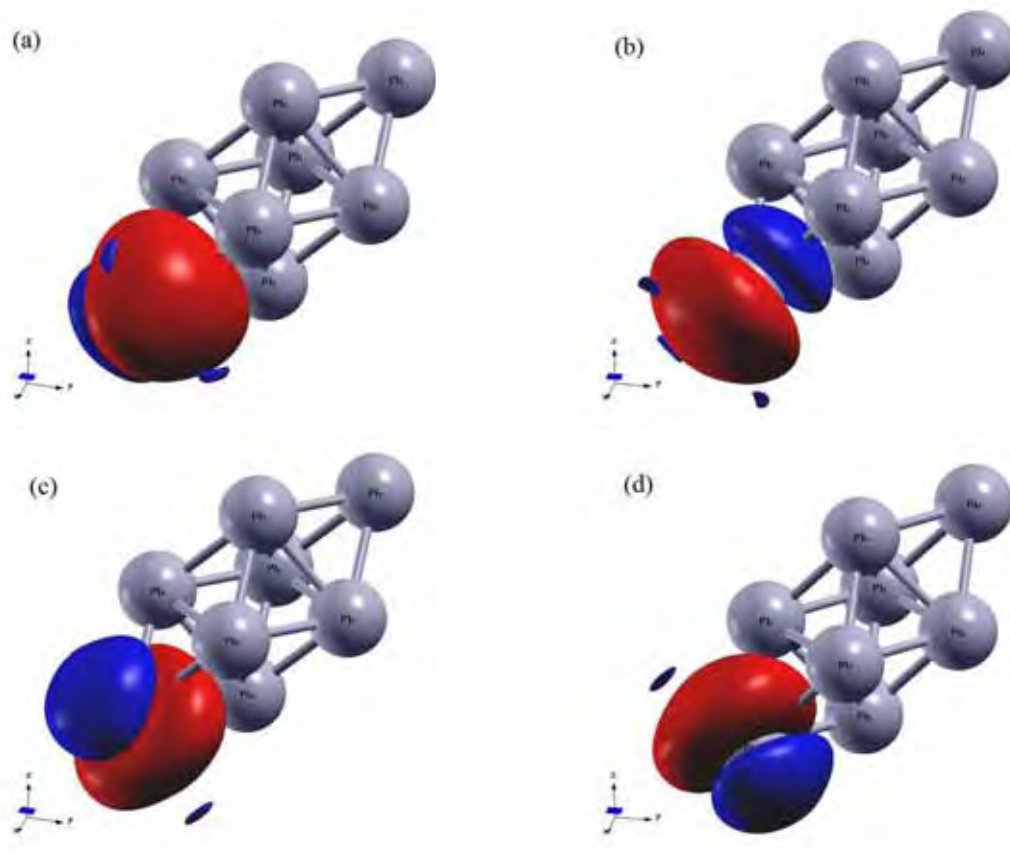


Figura 4.10: Superfícies de nível das funções de Wannier generalizadas de localização máxima do chumbo calculadas para as bandas mostradas na Fig. 4.8. Sobre a superfície vermelha (azul) o valor da função de Wannier de localização máxima é 0.2 (-0.2).

4.3.2 Funções de Wannier do silício

O silício é o elemento químico de número atômico 14, símbolo Si e configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Pertencente ao grupo IV A da Tabela Periódica, seu arranjo cristalino é semelhante ao do diamante, que é cúbico de face centrada, com base de dois átomos idênticos, como mostrado na Fig. 4.11. Sabe-se que sua energia de gap a 300 K vale 1.12 eV e possui quatro elétrons na camada de valência formando quatro ligações

covalentes com os outros átomos. O silício é amplamente utilizado na indústria eletrônica para a fabricação de transistores e circuitos integrados [69].

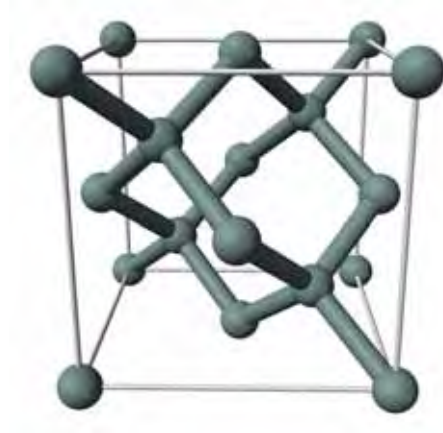


Figura 4.11: Diagrama da estrutura cristalina do silício, que é semelhante à do diamante. Fonte: <http://en.wikipedia.org>.

Nesta seção, calculamos com o auxílio do wannier90, a estrutura de bandas e as funções de Wannier de localização máxima dos estados de valência do Silício. Os arquivos de entrada tais como os autovalores das funções de Bloch em cada ponto k , as matrizes de sobreposição e outros, são usualmente obtidos mediante o pacote computacional PWSCF. Aqui, para fazer isso, usamos os arquivos já oferecidos pelo tutorial do wannier90. Os comandos para a obtenção das bandas de energia e das funções de Wannier são análogos aos apresentados no Apêndice F.

Na Figura 4.12 apresentamos a estrutura de bandas do silício. Pode-se observar um gap de energia de largura 0.53 eV. As linhas horizontais auxiliam na visualização do gap e deixam evidentes as bandas de valência e as bandas de condução. A energia máxima da banda de valência é 6.23 eV, e acontece no ponto de simetria Γ . Já o mínimo da banda de condução acontece no ponto de simetria X e tem energia igual a 6.73 eV. Como o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução não ocorrem para o mesmo valor do vetor de onda k , dizemos que o silício tem um gap indireto. A diferença para a largura do gap, entre o valor apresentado pela Fig. 4.12 (0.53 eV) e o valor citado acima (1.12 eV) é bastante comum. Isso justifica-se pelo fato de que os métodos ab initio utilizados pelo software são melhores para determinar a forma das bandas de energia do que para determinar a largura do gap [70].

A Figura 4.13 apresenta as superfícies de nível das funções de Wannier de localização

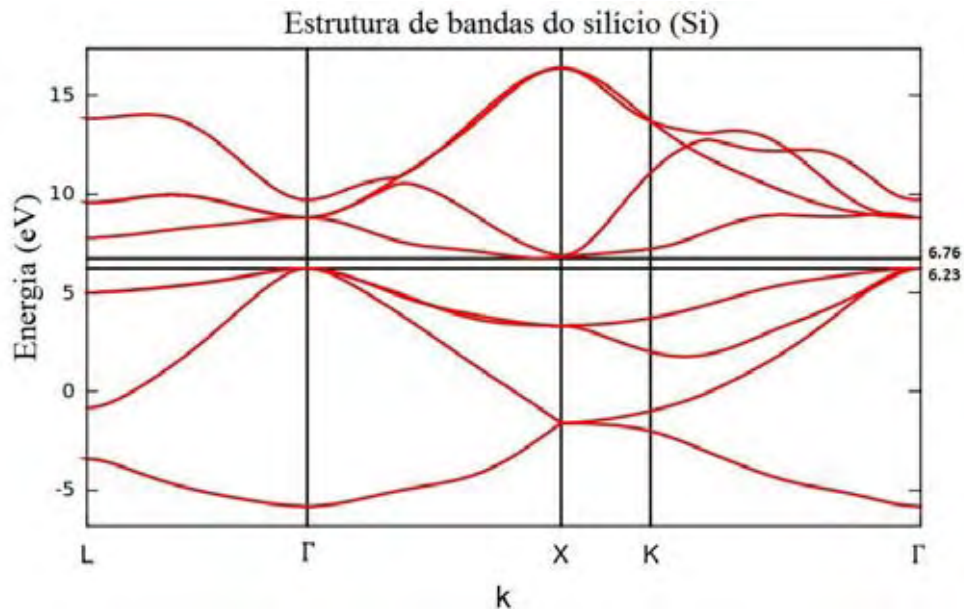


Figura 4.12: Estrutura de bandas do silício. As linhas horizontais servem para destacar o gap entre as bandas de valência e as bandas de condução.

máxima do Silício das quatro bandas de valência. Neste caso, também, as funções de Wannier consideradas diferem somente quanto à orientação [27]. O valor máximo (mínimo) é 3.3953 (-0.5182). As cores azul e vermelha indicam o sinal da função de Wannier. Sobre a superfície vermelha (azul) a função de Wannier de localização máxima vale 0.2 (-0.2).

Fazendo uma analogia ao caso unidimensional apresentado no Capítulo 2, as funções de Wannier do silício cristalino das quatro bandas de valência, apresentadas na Figura 4.13, correspondem aos orbitais moleculares ligantes [56]. Já as funções de Wannier do silício das quatro bandas inferiores de condução, serão correspondentes aos orbitais moleculares anti-ligantes (ver Figura 1.11). E, combinando as bandas de valência e quatro das bandas de condução para obter as funções de Wannier generalizadas, os resultados assemelham-se aos orbitais atômicos híbridos sp^3 , gerados a partir dos orbitais 3s e 3p do silício, como apresentado na Figura 4.14 [27]. Esse resultado justifica-se pelo fato de termos comprovado que ao misturar um estado s com vários estados p, a máxima localização ocorre quando a mistura corresponde aos orbitais híbridos do tipo sp^n . Essa afirmação é argumentada no Apêndice G, onde mostramos que os orbitais híbridos do tipo sp , sp^2 e sp^3 são combinações lineares reais e ortogonais, de orbitais s e p, cuja localização é máxima.

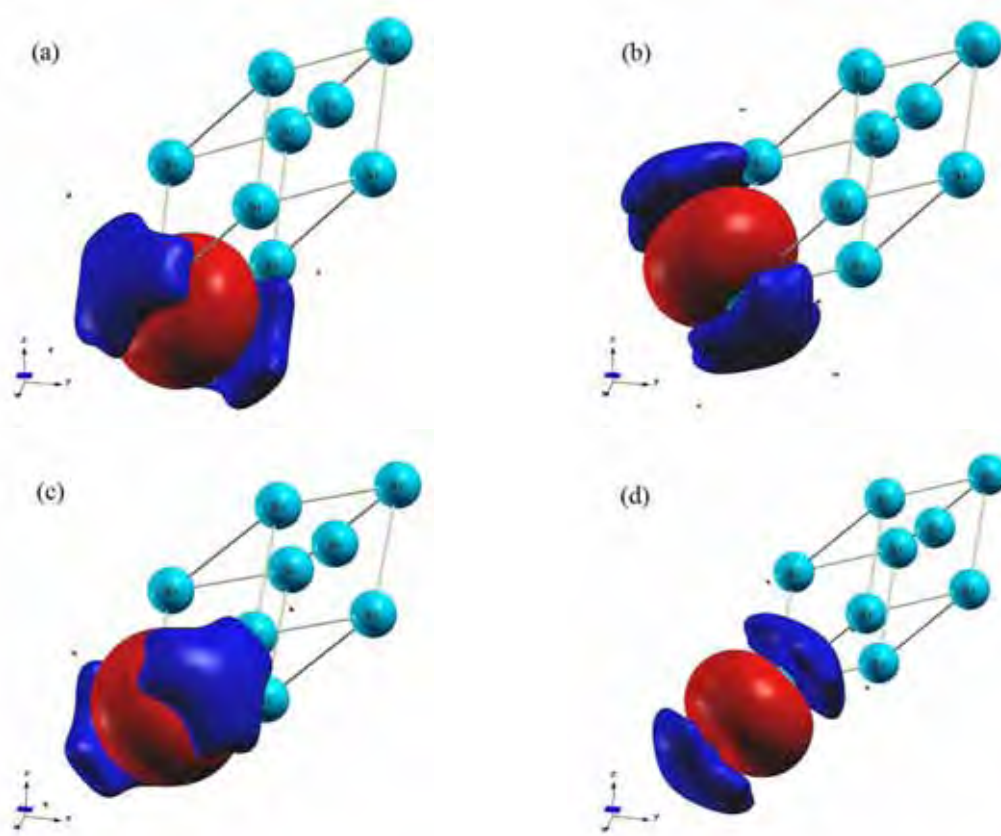


Figura 4.13: Superfícies de nível das funções de Wannier de localização máxima correspondentes às bandas de valência do silício cristalino.

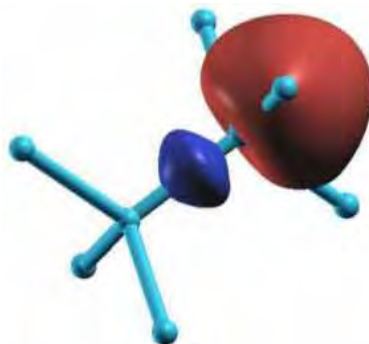


Figura 4.14: Função de Wannier do Si envolvendo 4 bandas de condução e 4 bandas de valência. Figura retirada da Ref. [27].

4.4 Conclusões do capítulo

Neste capítulo apresentamos as principais equações para se obter funções de Wannier de localização máxima num cristal com periodicidade em D dimensões. Assim, fornecemos uma base teórica consistente para tratar casos em que a periodicidade do cristal é

diferente do número de coordenadas V da função de Bloch. Em resumo, apresentamos uma abordagem unificada, que permite calcular funções de Wannier generalizadas de cristais uni, bi ou tridimensionais. Até onde sabemos, esse tratamento unificado é novo, e reduz-se às expressões conhecidas para o caso unidimensional (ver Capítulo 2) e para o caso tridimensional [7].

Na Seção 4.3 apresentamos um pouco da história do pacote computacional wannier90, utilizado com eficiência para calcular funções de Wannier de localização máxima de diferentes materiais. Mediante o software mencionado, calculamos e analisamos a estrutura de bandas, as superfícies de Fermi e as funções de Wannier de localização máxima referentes a quatro bandas de energia do chumbo cristalino. Para o silício cristalino, calculamos a estrutura de bandas e as funções de Wannier de localização máxima para quatro bandas de valência. Além disso, compreendemos que essas funções assemelham-se aos orbitais moleculares ligantes. Ressaltamos que as funções de Wannier de localização máxima das quatro bandas de condução assemelham-se aos orbitais moleculares anti-ligantes. E, por fim, explicamos porque as funções de Wannier generalizadas produzidas por oito bandas, quatro de valência e quatro de condução, parecem com os orbitais atômicos híbridos sp^3 .

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Atualmente, as funções de Wannier são consideradas extremamente úteis no ambiente de Ciência e Tecnologia de Materiais. As mesmas são utilizadas com sucesso em cálculos de estrutura eletrônica, no estudo de cristais fotônicos, na teoria de polarização de dielétricos e em várias outras aplicações na Física. Para tais aplicações, a máxima localização das funções de Wannier é a sua propriedade mais importante. Neste trabalho, foram calculadas e analisadas funções de Wannier de elétrons em potenciais periódicos. No Capítulo 2 apresentamos um método analítico para minimizar a soma das variâncias das funções de Wannier generalizadas de pares de bandas consecutivas de cristais unidimensionais com simetria de inversão. Os resultados numéricos apresentados foram calculados para uma partícula submetida a um potencial diatômico de Kronig-Penney. Para o primeiro par de bandas consecutivas, ou seja, para o par de bandas (1, 2), as funções de Wannier generalizadas resultantes são idênticas, exceto por uma transformação especular. Além disso, a variância total reduziu em aproximadamente 74 % e seus centros foram deslocados. Já o segundo e terceiros pares de bandas consecutivas conservaram os centros e as simetrias de inversão quando comparadas com as funções de Wannier de bandas simples, enquanto que a variância total teve uma redução de, aproximadamente, 37 % e 10 %, respectivamente. Ainda no Capítulo 2, a fim de verificar os resultados obtidos com o método analítico apresentado, calculamos as funções de Wannier generalizadas mediante diagonalização do operador de posição projetado nas bandas e os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados anteriormente. Vale destacar que os aspectos mais relevantes do Capítulo 2 foram apresentados no March Meeting da APS, em 2012, e foram publicados recentemente na revista *Physical Review B* [32]. Neste sentido, o mérito principal do trabalho

apresentado no capítulo consiste em ter apresentado, pela primeira vez, expressões analíticas que permitem obter funções Wannier generalizadas de máxima localização. As expressões podem ser aplicadas para tratar o caso de super-redes semicondutoras e de cadeias atômicas, por exemplo. Além disso, permitem prever propriedades das funções investigadas e verificar a convergência de métodos alternativos.

No Capítulo 3 calculamos e analisamos funções de Wannier de bandas simples e generalizadas de super-redes semicondutoras diatômicas periódicas. As camadas da super-rede são escolhidas de maneira tal que seja garantida a simetria de inversão da estrutura. As funções de Wannier de localização máxima de bandas simples são obtidas através de uma prévia classificação das bandas de energia. Classificamos as bandas de energia e calculamos as funções de Wannier das quatro primeiras bandas de energia para diferentes valores da espessura da segunda camada, ou seja, para $d_2 = 36 \text{ \AA}$ e para $d_2 = 99 \text{ \AA}$. As funções de Wannier obtidas são reais, simétricas ou anti-simétricas e exponencialmente localizadas. A classificação das bandas também foi analisada em função da largura da segunda camada (d_2). Concluímos que a classificação muda quando d_2 passa do regime $d_2 < d_4$ para o regime $d_2 > d_4$. Vale destacar que quando $d_2 = d_4$ o potencial tem dois poços e duas barreiras idênticas, uma vez que d_1 também é igual a d_3 . Mais do que isso, interpretando os poços quânticos como átomos e as barreiras como a região interatômica, quando d_2 passa de $d_2 < d_4$ para $d_2 > d_4$ a molécula deixa de ser formada na região da segunda camada para ser formada na região da quarta camada. Ainda no Capítulo 3, fizemos uso do método apresentado no Capítulo 2 para calcular as funções de Wannier generalizadas da super-rede periódica em questão e as comparamos com as funções de Wannier de bandas simples. Os resultados foram semelhantes aos obtidos no capítulo referente ao potencial de Kronig-Penney. Deve-se ressaltar que para todos os pares de bandas houve uma diminuição, em maior ou menor grau, da soma das variâncias. Este capítulo merece destaque por ser o primeiro cálculo de funções de Wannier generalizadas, obtidas mediante um método analítico, para super-redes diatômicas. Também, a discussão apresentada permite superar limitações de um cálculo anterior, reportado por outros autores, das funções de Wannier de bandas simples.

No Capítulo 4 apresentamos uma abordagem das funções de Bloch e das funções de Wannier generalizadas que permite tratar cristais periódicos uni, bi e tridimensionais, com periodicidade em uma, duas ou três dimensões. Além disso, essa mesma teoria é capaz

de tratar casos menos comuns como aqueles em que o cristal não é periódico em todas as dimensões em que o elétron pode mover-se. A generalização da teoria possibilita o cálculo direto de funções de Wannier de materiais tridimensionais, de cadeias atômicas lineares, do grafeno e de cristais fotônicos bidimensionais. O mérito fundamental do trabalho apresentado no capítulo consiste na abordagem unificada, que até onde sabemos é inédita, do problema de achar funções de Wannier de localização máxima para sistemas com diferentes dimensionalidades e tipos de periodicidade. Além disso, mostra funções de Wannier de localização máxima, para chumbo e silício cristalinos, obtidas mediante a utilização do software wannier90. No caso do silício verificamos que as bandas de valência (inferiores de condução) produzem funções de Wannier generalizadas do tipo ligante (antiligante), e vimos que os resultados para a mistura de bandas de valência e condução devem parecer com orbitais híbridos do tipo sp^3 .

Como possíveis aplicações de funções de Wannier podemos citar magnetismo, transporte quântico, polarização de dielétricos, estudo de cristais fotônicos, entre outras. Além disso, recentemente Modugno e Pettini publicaram um trabalho em que calculam funções de Wannier generalizadas de máxima localização para átomos ultrafrios em potenciais unidimensionais periódicos com dois poços por período [71]. Nesse trabalho, os autores combinam funções de Wannier de bandas simples de pares de bandas e obtêm as funções de Wannier generalizadas de forma numérica. Neste sentido, acreditamos que o trabalho desenvolvido nesta Tese deve ser relevante para os pesquisadores que atuam na área, os quais podem dispor de métodos analíticos.

Como perspectivas imediatas deste trabalho podemos citar:

- (i) Elaborar um método para calcular funções de Wannier generalizadas de duas bandas consecutivas de cristais unidimensionais sem simetria de inversão;
- (ii) Resolver os mesmos problemas (com ou sem simetria de inversão) para mais de duas bandas consecutivas;
- (iii) Aplicar o método para calcular funções de Wannier generalizadas para super-redes semicondutoras de células complexas como super-redes de Fibonacci;
- (iv) Calcular funções de Wannier generalizadas de cadeias atômicas periódicas e lineares;
- (v) Aplicar as ideias para calcular funções de Wannier de cristais fotônicos.

- (vi) Ao relacionar funções de Wannier de localização máxima com orbitais híbridos podemos investigar como expressar as funções de Wannier em termos de orbitais atômicos e discutir a ocorrência de hibridização parcial.

Além disso, convém lembrar que as funções de Wannier foram introduzidas e são investigadas devido às suas possíveis aplicações na Ciência dos Materiais. Elas são muito úteis, por exemplo, na justificativa da aproximação de massa efetiva [63] e no cálculo de estados localizados em cristais com defeitos ou na presença de campos externos. Nesse sentido, como perspectivas adicionais da pesquisa, podemos citar:

- (vii) Verificar a possibilidade de propor correções simples para a aproximação de massa efetiva;
- (viii) Utilizar funções de Wannier generalizadas para calcular estados localizados devidos a defeitos estruturais em cristais, com interesse especial em estados de impurezas em materiais semicondutores;
- (ix) Utilizar funções de Wannier generalizadas para calcular estados localizados produzidos pela aplicação de campos elétricos e magnéticos externos.

Apêndice A

Coeficientes de Fourier da delta de Dirac

Para deduzir expressões relevantes para o Capítulo 2, consideramos uma função de período $2\pi/a$, que tem a forma:

$$f(k) = \frac{2\pi}{a} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \delta\left(k - m\frac{2\pi}{a}\right) \quad (\text{A.1})$$

Esta função é um pente de Dirac e pode ser representada pela seguinte série de Fourier:

$$f(k) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} F_n e^{ikna}, \quad (\text{A.2})$$

sendo que os coeficientes de Fourier são dados por:

$$F_n = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} f(k) e^{-ikna} dk = 1. \quad (\text{A.3})$$

Então, é válida a seguinte expressão:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{ikna} = \frac{2\pi}{a} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \delta\left(k - m\frac{2\pi}{a}\right). \quad (\text{A.4})$$

Neste trabalho basta considerar $-2\pi/a < k < 2\pi/a$, e isso permite escrever:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{ikna} = \frac{2\pi}{a} \delta(k). \quad (\text{A.5})$$

Além disso, derivando termo a termo no membro esquerdo da Eq. (A.5), obtemos as seguintes identidades:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} (na) e^{ikna} = -\frac{2\pi i}{a} \delta'(k) \quad (\text{A.6})$$

e

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} (na)^2 e^{ikna} = -\frac{2\pi}{a} \delta''(k). \quad (\text{A.7})$$

De maneira análoga, pode-se provar que sobre uma rede cristalina formada pelos vetores \mathbf{R} , valem as seguintes fórmulas:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = V_{\text{ZB}} \delta(\mathbf{k}), \quad (\text{A.8})$$

$$\sum_{\mathbf{R}} R_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = -i V_{\text{ZB}} \frac{\partial \delta}{\partial k_l}(\mathbf{k}) \quad (\text{A.9})$$

e

$$\sum_{\mathbf{R}} R_l^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = -V_{\text{ZB}} \frac{\partial^2 \delta}{\partial k_l^2}(\mathbf{k}), \quad (\text{A.10})$$

em que V_{ZB} é a extensão da zona de Brillouin.

Apêndice B

Termo não-diagonal $X_{2,1}(k)$

Nesta seção demonstra-se as propriedades das funções $C(k)$ e $\gamma(k)$, ambas reais, tais que $X_{2,1}(k) = C(k)e^{i\gamma(k)}$. Partindo da Eq. (2.10), temos:

$$X_{2,1}(k) = i \int_0^a u_{2,k}^*(x) \dot{u}_{1,k}(x) dx = \int_0^a \psi_{2,k}^*(x) \left[i \dot{\psi}_{1,k}(x) + x \psi_{1,k}(x) \right] dx. \quad (\text{B.1})$$

Se $w_j(x)$ obedece $w_j(x) = s_j w_j(2x_j - x)$, então ela é par (ímpar) em $x = x_j$, quando $s_j = 1$ ($s_j = -1$). A função de Bloch correspondente satisfaz

$$\psi_{j,k}(x) = s_j \psi_{j,-k}(2x_j - x) = s_j \psi_{j,k}^*(2x_j - x). \quad (\text{B.2})$$

Levando em conta a condição de Bloch e a ortogonalidade das funções de Bloch, temos

$$\begin{aligned} X_{2,1}(k) &= s_1 s_2 \int_{2x_1-a}^{2x_1} \psi_{2,k}(2x_2 - x) \left[i \dot{\psi}_{1,k}^*(2x_1 - x) + x \psi_{1,k}^*(2x_1 - x) \right] dx \\ &= s_1 s_2 e^{2ik \Delta x} \int_0^a \psi_{2,k}(0) \left[i \dot{\psi}_{1,k}^*(x) + (2x_1 - x) \psi_{1,k}^*(x) \right] dx \\ &= -s_1 s_2 e^{2ik \Delta x} X_{2,1}^*(k). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Além disso, podemos escrever

$$e^{-ik \Delta x} X_{2,1}(k) = (-1)^s \left[e^{-ik \Delta x} X_{2,1}(k) \right]^*, \quad (\text{B.4})$$

onde $(-1)^s = -s_1 s_2$, e $s = 0$ ($s = 1$) quando $w_1(x)$ e $w_2(x)$ têm simetrias diferentes (iguais). No primeiro (segundo) caso, $e^{ik \Delta x} X_{2,1}(k)$ é real (imaginário puro) e pode ser escrito como $C(k)$ [$i C(k)$]. Esses resultados podem ser resumidos na seguinte expressão:

$$X_{2,1}(k) = C(k)e^{i\gamma(k)}, \quad (\text{B.5})$$

onde $C(k)$ é real e $\gamma(k) = k \Delta x + s \pi/2$.

Partindo da Eq. (B.1) podemos obter propriedades de simetria de inversão da função $C(k)$. De fato, uma vez que $X_{2,1}(-k) = X_{2,1}^*(k)$, obtém-se $C(-k) = (-1)^s C(k)$. Isso significa que $C(k)$ é par (ímpar) para $s = 0$ ($s = 1$). Além disso, como $X_{2,1}(k)$ tem a periodicidade da rede recíproca, $C(k)$ satisfaz a condição $C(k + 2\pi/a) = (-1)^n C(k)$, com $n = 2\Delta x/a$. Isto é $C(k)$ é periódica (antiperiódica) quando n é par (ímpar).

Apêndice C

Simetria e funções de Wannier generalizadas

A fim de obter uma relação de simetria entre as funções de Wannier generalizadas de um par de bandas tendo funções de Wannier centradas em $x = 0$ com a primeira (segunda) sendo uma função par (ímpar), levamos em conta as condições $\psi_{1,k}(-x) = \psi_{1,-k}(x)$ e $\psi_{2,k}(-x) = -\psi_{2,-k}(x)$. Partindo da Eq. (2.71), temos

$$\tilde{\psi}_{1,k}^{(1,2)}(x) = \frac{e^{-\frac{i\alpha(k)}{2}}}{\sqrt{2}} [\psi_{1,k}(x) - \psi_{2,k}(x)] \quad (\text{C.1})$$

e

$$\tilde{\psi}_{2,k}^{(1,2)}(x) = \frac{e^{\frac{i\alpha(k)}{2}}}{\sqrt{2}} [\psi_{1,k}(x) + \psi_{2,k}(x)]. \quad (\text{C.2})$$

Além disso, de acordo com a Eq. (2.58), $\alpha(k)$ é uma função ímpar e obtemos

$$\tilde{\psi}_{2,k}^{(1,2)}(x) = \frac{e^{-\frac{i\alpha(-k)}{2}}}{\sqrt{2}} [\psi_{1,-k}(-x) - \psi_{2,-k}(-x)] = \tilde{\psi}_{1,-k}^{(1,2)}(-x). \quad (\text{C.3})$$

Levando em conta o valor médio sobre a zona de Brillouin, obtém-se $\tilde{w}_2^{1,2}(x) = \tilde{w}_1^{1,2}(-x)$.

Agora, vamos demonstrar que os centros e as simetrias de $\tilde{w}_1(x)$ e $\tilde{w}_2(x)$ coincidem com os centros e as simetrias de $w_1(x)$ e $w_2(x)$, respectivamente, quando $n = 2\Delta x/a$ e ímpar. Como exemplo, consideramos o par (2, 3) na Seção 2.4, onde $\psi_{2,k}(-x) = -\psi_{2,-k}(x)$ e $\psi_{3,k}(a-x) = \psi_{3,-k}(x)$. Notamos que $s = 0$ (simetrias opostas), $\theta(k)$ é ímpar e $n = 1$. Então, da Eq. (2.61), temos

$$\tilde{\psi}_{1,k}^{(2,3)}(x) = \cos(\theta(k)) \psi_{2,k}(x) - i e^{\frac{ik a}{2}} \sin(\theta(k)) \psi_{3,k}(x) \quad (\text{C.4})$$

e

$$\tilde{\psi}_{2,k}^{(2,3)}(x) = -i e^{-\frac{ika}{2}} \operatorname{sen}(\theta(k)) \psi_{2,k}(x) + \cos(\theta(k)) \psi_{3,k}(x). \quad (\text{C.5})$$

De acordo com a condição de Bloch, isto leva a

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{1,k}^{(2,3)}(-x) &= -\cos(-\theta(-k)) \psi_{2,-k}(x) - i e^{\frac{-ika}{2}} \operatorname{sen}(-\theta(-k)) \psi_{3,-k}(x) \\ &= -\cos(\theta(-k)) \psi_{2,-k}(x) + i e^{\frac{-ika}{2}} \operatorname{sen}(\theta(-k)) \psi_{3,-k}(x) \\ \tilde{\psi}_{1,k}^{(2,3)}(-x) &= -\tilde{\psi}_{1,-k}^{(2,3)}(x) \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

e

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{2,k}^{(2,3)}(a-x) &= i e^{\frac{ika}{2}} \operatorname{sen}(-\theta(-k)) \psi_{2,-k}(x) + \cos(-\theta(-k)) \psi_{3,-k}(x) \\ &= -i e^{\frac{ika}{2}} \operatorname{sen}(\theta(-k)) \psi_{2,-k}(x) + \cos(\theta(-k)) \psi_{3,-k}(x) \\ \tilde{\psi}_{2,k}^{(2,3)}(a-x) &= \tilde{\psi}_{2,-k}^{(2,3)}(x). \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Então, após calcular o valor médio de cada lado das Eqs. (C.6) e (C.7), sobre a zona de Brillouin, os resultados são $\tilde{w}_1^{(2,3)}(-x) = -\tilde{w}_1^{(2,3)}(x)$ e $\tilde{w}_2^{(2,3)}(a-x) = \tilde{w}_2^{(2,3)}(x)$.

A conservação da simetria para o par (3, 4) na Seção 2.4 pode ser provada da mesma maneira. Para fazer isso, as condições $\psi_{3,k}(a-x) = \psi_{3,-k}(x)$ e $\psi_{4,k}(-x) = \psi_{4,-k}(x)$ devem ser levadas em conta. Além disso, notamos que $s = 1$ (mesma simetria), $\theta(k)$ é par e $n = -1$.

Apêndice D

Elementos matriciais do operador de posição

Quando o operador de posição considerado no Capítulo 2 é representado na base das funções de Wannier, os elementos matriciais têm a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 x_{(j,n),(j',n')} &= \langle w_{j,n}(x) | x | w_{j',n'}(x) \rangle = \langle w_j(x - na) | x | w_{j'}(x - n'a) \rangle \\
 &= \langle w_j(x - (n - n')a) | x + n'a | w_{j'}(x) \rangle \\
 &= \langle w_j(x - (n - n')a) | x | w_{j'}(x) \rangle + (n'a) \langle w_j(x - (n - n')a) | w_{j'}(x) \rangle \\
 &= \langle w_j(x + (n' - n)a) | x | w_{j'}(x) \rangle + (n'a) \delta_{j,j'} \delta_{n-n',0} \\
 &= X_{j,j',n'-n} + na \delta_{j,j'} \delta_{n,n'}.
 \end{aligned} \tag{D.1}$$

com

$$\begin{aligned}
 X_{j,j',n} &= \langle w_j(x + na) | x | w_{j'}(x) \rangle = \overline{\overline{\langle \psi_{j,k}(x + na) | x | \psi_{j',k'}(x) \rangle}} \\
 &= \overline{\overline{\langle \psi_{j,k}(x) | x \exp(-ikna) | \psi_{j',k'}(x) \rangle}},
 \end{aligned} \tag{D.2}$$

em que as linhas horizontais acima da expressão indicam os valores médios nas variáveis k e k' sobre a primeira zona de Brillouin.

O valor médio em k' pode ser simplificado da seguinte forma (ver Apêndice A):

$$\begin{aligned}
 &\overline{\overline{\langle \psi_{j,k}(x) | x \exp(-ikna) | \psi_{j',k'}(x) \rangle}} \\
 &= \exp(-ikna) \overline{\overline{\sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_0^a (x + ma) \exp[i(k' - k)ma] \psi_{j,k}^*(x) \psi_{j',k'}(x) dx}} \\
 &= \frac{2\pi}{a} \exp(-ikna) \overline{\overline{\int_0^a [x \delta(k' - k) - i \delta'(k' - k)] \psi_{j,k}^*(x) \psi_{j',k'}(x) dx}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \exp(-ikna) \int_0^a \psi_{j,k}^*(x) [x\psi_{j',k}(x) + i\dot{\psi}_{j',k}(x)] dx \\
&= \exp(-ikna) i \int_0^a u_{j,k}^*(x) \dot{u}_{j',k}(x) dx = \exp(-ikna) X_{j,j'}(k),
\end{aligned} \tag{D.3}$$

onde aparece um dos termos da matriz $\mathbb{X}(k)$ definida pela equação (2.10). Então, substituindo a última expressão na Eq. (D.2), obtemos

$$X_{j,j',n} = \overline{\exp(-ikna) X_{j,j'}(k)}, \tag{D.4}$$

que coincide com a Eq. (2.76).

Apêndice E

Funções de Wannier de localização máxima para uma banda

A equação (4.39) pode ser usada para obter funções de Wannier de localização máxima no caso de uma banda de um cristal com periodicidade em D dimensões. Nesse caso, o segundo termo da Eq. (4.39) é nulo, enquanto o terceiro termo toma a forma

$$f = \sum_{l=1}^V \left(\overline{\tilde{X}_l^2} - \overline{\tilde{X}_l}^2 \right). \quad (\text{E.1})$$

Como $\mathbb{U}(\mathbf{k})$ é 1×1 e unitária, podemos escrever

$$\mathbb{U}(\mathbf{k}) = e^{i\phi(\mathbf{k})}, \quad (\text{E.2})$$

e obtemos

$$\tilde{\mathbf{X}}_l = \begin{cases} X_l - \frac{\partial\phi}{\partial k_l}, & \text{se } 1 \leq l \leq D \\ X_l, & \text{se } D < l \leq V. \end{cases} \quad (\text{E.3})$$

Então, o termo pode ser separado da seguinte maneira:

$$f = \left(\overline{\tilde{\mathbf{X}}^2} - \overline{\tilde{\mathbf{X}}}^2 \right) + \sum_{l=D+1}^V \left(\overline{X_l^2} - \overline{X_l}^2 \right), \quad (\text{E.4})$$

em que $\tilde{\mathbf{X}} = \mathbf{X} - \nabla\phi$ é um vetor com D componentes e o segundo termo não depende de ϕ .

Agora introduzimos técnicas do Cálculo Variacional [72]. Para minimizar f , consideramos uma variação $\delta\phi$ que se anula na fronteira da zona de Brillouin, e procuramos as condições em que primeira variação de f é nula. Essa primeira variação tem a seguinte forma:

$$\delta f = \overline{2\tilde{\mathbf{X}} \cdot \delta\tilde{\mathbf{X}}} - 2\overline{\tilde{\mathbf{X}}} \cdot \overline{\delta\tilde{\mathbf{X}}}. \quad (\text{E.5})$$

É possível verificar que o segundo termo dessa expressão é nulo. Para isso utilizamos a seguinte identidade da Análise Vetorial [72]

$$\iiint_T \nabla g dV = \iint_{\partial T} g d\mathbf{S}, \quad (\text{E.6})$$

em que ∂T é a fronteira de T orientada para fora de T . Com isto em mente, obtemos:

$$\overline{\delta \tilde{\mathbf{X}}} = -\overline{\delta \nabla \phi} = -\overline{\nabla (\delta \phi)} = -\frac{1}{V_{\text{ZB}}} \iiint_{\text{ZB}} \nabla (\delta \phi) dV = -\frac{1}{V_{\text{ZB}}} \iint_{\partial(\text{ZB})} \delta \phi d\mathbf{S} = \mathbf{0}. \quad (\text{E.7})$$

Portanto,

$$\delta f = -2 \overline{\tilde{\mathbf{X}} \cdot \nabla (\delta \phi)} = -2 \left[\overline{\nabla \cdot (\tilde{\mathbf{X}} \delta \phi)} - \overline{\delta \phi \nabla \cdot \tilde{\mathbf{X}}} \right], \quad (\text{E.8})$$

onde o termo $\overline{\nabla \cdot (\tilde{\mathbf{X}} \delta \phi)}$ é nulo. Isto justifica-se pela condição de fronteira para $\delta \phi$ e pelo Teorema da divergência [72]. Com isto, a variação de f adota a seguinte forma:

$$\delta f = 2 \overline{\delta \phi \nabla \cdot \tilde{\mathbf{X}}}. \quad (\text{E.9})$$

A condição necessária para que f atinja valor mínimo local é que a sua primeira variação seja nula para qualquer $\delta \phi$ suficientemente pequena. Por sua vez, isto leva à seguinte condição:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{X}} = 0, \quad (\text{E.10})$$

ou seja,

$$\nabla^2 \phi = \nabla \cdot \mathbf{X}. \quad (\text{E.11})$$

Como \mathbf{X} é conhecida, trata-se de uma equação de Poisson para ϕ [72]. Isto coincide com a equação (8.61) do livro “*Condensed Matter Physics*”, de autoria de M.P Marder [44] (ver página 225). A equação de Poisson deve ser resolvida com as seguintes condições de fronteira:

$$\phi(\mathbf{k} + \mathbf{b}_l) = \phi(\mathbf{k}) + 2\pi\mu_l, \quad (\text{E.12})$$

em que cada \mathbf{b}_l é um vetor primitivo da rede recíproca e cada μ_l é um inteiro.

Apêndice F

Alguns comandos do wannier90

Os arquivos de entrada tais como os autovalores das funções de Bloch em cada ponto k , as matrizes de sobreposição e outros, são obtidos com o uso do pacote computacional PWSCF. No entanto, utilizamos os arquivos de entrada fornecidos pelo tutorial do wannier90. Para o caso do chumbo cristalino ¹, estes arquivos são: lead.win, lead.mmn, lead.amn, lead.eig, que correspondem, respectivamente ao arquivo mestre, o arquivo das matrizes de sobreposição (overlap), o arquivo das funções de Bloch e o arquivo dos autovalores. Para obter a estrutura de bandas do chumbo é necessário, inicialmente, compilar o wannier90 com o comando *wannier90.x lead* e acrescentar no arquivo mestre lead.win os seguintes comandos:

```
restart = plot
bands_plot = true
```

Após isso, deve-se compilar novamente o wannier90 com o comando *wannier90.x lead* e visualizar a estrutura de bandas com o software para visualizar gráficos do Linux, gnuplot, com os comandos

```
myshell> gnuplot
gnuplot> load 'lead_band.gnu'
```

Para obter as superfícies de Fermi da segunda e terceira bandas do chumbo com o auxílio do wannier90, basta adicionar no arquivo lead.win o seguinte texto:

```
restart = plot
fermi_surface_plot = true
```

No entanto, as superfícies de Fermi devem ser visualizadas utilizando o software

¹Em Inglês, o termo usado para o chumbo é *lead*.

XCrySDen, através do seguinte comando:

```
xcrysden -bxsf lead.bxsf
```

Para calcular as funções de Wannier de localização máxima do chumbo deve-se acrescentar no arquivo lead.win a seguinte linha:

```
wannier_plot = true
```

As funções de Wannier também são visualizadas no XCrySDen, com o comando

```
xcrysden -xsf lead_00001.xsf
```

onde o número 00001 é relativo ao índice da função de Wannier generalizada.

Apêndice G

Localização dos orbitais híbridos

O objetivo deste apêndice é mostrar que os orbitais híbridos do tipo sp , sp^2 e sp^3 são combinações lineares reais e ortogonais cuja localização total é máxima. Isto permite explicar por que, em alguns materiais, as funções de Wannier generalizadas com localização máxima são similares a orbitais atômicos híbridos.

O grau de localização de cada função de onda será medido pela variância. Quanto maior for a primeira, menor será a segunda. A expressão da variância para a função de onda ψ é:

$$\sigma^2 = \langle \psi | r^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \mathbf{r} | \psi \rangle^2. \quad (\text{G.1})$$

Os orbitais da forma sp^n são $n + 1$ combinações lineares de um orbital s e n orbitais p ortogonais. Podemos expressar esses estados híbridos da seguinte maneira:

$$\psi_j = c_{j,0} s + \sum_{k=1}^n c_{j,k} p_k, \quad (\text{G.2})$$

com $j = 1, \dots, n + 1$ e os coeficientes $c_{j,k}$ sendo reais. Esse estado estará normalizado desde que

$$c_{j,0}^2 + \sum_{k=1}^n c_{j,k}^2 = 1. \quad (\text{G.3})$$

Além disso, do ponto de vista físico, podemos supor que $c_{j,0} \geq 0$ para todo $j = 1, \dots, n + 1$.

Levando em conta a simetria dos estados s e p , verifica-se que a variância desse estado é dada por:

$$\sigma_j^2 = \sigma_s^2 c_{j,0}^2 + \sigma_p^2 \sum_{k=1}^n c_{j,k}^2 - 4X^2 c_{j,0}^2 \sum_{k=1}^n c_{j,k}^2, \quad (\text{G.4})$$

em que σ_s^2 e σ_p^2 são as variâncias dos estados s e p , enquanto

$$X = \langle s | x_1 | p_1 \rangle. \quad (\text{G.5})$$

Convém notar que a expressão fica mais simples se utilizarmos a condição de normalização em (G.3). O resultado é:

$$\begin{aligned}\sigma_j^2 &= \sigma_s^2 c_{j,0}^2 + \sigma_p^2 (1 - c_{j,0}^2) - 4 X^2 c_{j,0}^2 (1 - c_{j,0}^2) \\ &= \sigma_p^2 + (\sigma_s^2 - \sigma_p^2 - 4 X^2) c_{j,0}^2 + 4 X^2 c_{j,0}^4.\end{aligned}\quad (\text{G.6})$$

A variância total dos estados híbridos é dada por:

$$\begin{aligned}\Omega &= \sum_{j=1}^{n+1} \sigma_j^2 \\ &= (n+1) \sigma_p^2 + (\sigma_s^2 - \sigma_p^2 - 4 X^2) \sum_{j=1}^{n+1} c_{j,0}^2 + 4 X^2 \sum_{j=1}^{n+1} c_{j,0}^4.\end{aligned}\quad (\text{G.7})$$

Essa expressão pode ser simplificada se levarmos em conta que os orbitais híbridos devem ser ortogonais. Isto significa que para cada par (j, j') , com $1 \leq j < j' \leq n+1$, vale:

$$c_{j,0} c_{j',0} + \sum_{k=1}^n c_{j,k} c_{j',k} = 0. \quad (\text{G.8})$$

Assim, as condições expressas pelas equações (G.3) e (G.8) representam condições para a minimização de Ω em relação às variáveis $c_{1,0}, \dots, c_{n+1,0}$.

Para resolver o problema de extremos condicionados convém introduzir os vetores $\mathbf{v}_j = (c_{j,1}, \dots, c_{j,n})$, com $j = 1, \dots, n+1$. Assim, as condições de normalização tomam a forma:

$$\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_j = 1 - c_{j,0}^2, \quad (\text{G.9})$$

enquanto as condições de ortogonalidade podem ser escritas assim:

$$\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_{j'} = -c_{j,0} c_{j',0}, \quad (\text{G.10})$$

com $j' > j$.

Estamos lidando com $n+1$ vetores de n componentes. Portanto, sabemos que esses vetores são linearmente dependentes. Isto significa que existe um vetor não nulo de $n+1$ componentes, $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_{n+1})$, tal que

$$\sum_{j'=1}^{n+1} a_{j'} \mathbf{v}_{j'} = \mathbf{0}. \quad (\text{G.11})$$

Então, multiplicando por \mathbf{v}_j obtemos

$$\sum_{j'=1}^{n+1} \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_{j'} a_{j'} = 0, \quad (\text{G.12})$$

ou seja,

$$\mathbb{W}_{(n+1) \times (n+1)} \mathbf{a} = \mathbf{0}, \quad (\text{G.13})$$

em que $W_{j,j'} = \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_{j'}$. Como $\mathbf{a} \neq \mathbf{0}$, a condição procurada é

$$\det(\mathbb{W}) = 0. \quad (\text{G.14})$$

Pode-se demonstrar que para todo n vale $\det(\mathbb{W}) = 1 - \sum_{j=1}^{n+1} c_{j,0}^2$. Portanto, a condição para otimização de Ω em termos dos coeficientes $c_{1,0}, \dots, c_{n+1,0}$ é:

$$\sum_{j=1}^{n+1} c_{j,0}^2 = 1. \quad (\text{G.15})$$

Isto permite simplificar a expressão para a variância total:

$$\Omega = \sigma_s^2 + n \sigma_p^2 - 4 X^2 + 4 X^2 \sum_{j=1}^{n+1} c_{j,0}^4. \quad (\text{G.16})$$

A determinação dos extremos condicionados pode ser feita mediante o método dos multiplicadores de Lagrange, o que leva às equações:

$$\left(c_{j,0}^2 - \frac{\lambda}{2} \right) c_{j,0} = 0. \quad (\text{G.17})$$

Convém notar que as soluções são simples, mas as diferentes combinações devem ser consideradas. De fato, considerando $1 \leq m \leq n+1$, cada solução é tal que $c_{j,0}^2 = \frac{\lambda}{2} = \frac{1}{m}$ para m valores de j , enquanto $c_{j,0} = 0$ para os $n+1-m$ valores de j restantes. Em tal caso, o valor de Ω é dado por:

$$\Omega_m = \sigma_s^2 + n \sigma_p^2 + 4 \left(\frac{1}{m} - 1 \right) X^2. \quad (\text{G.18})$$

Portanto, o valor mínimo de Ω_m ocorre para o maior valor de m , ou seja, para $m = n+1$. Isso corresponde ao caso em que $c_{j,0} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}$ para todo j e o valor mínimo da variância total é:

$$\Omega_{\min} = \sigma_s^2 + n \sigma_p^2 - \frac{4n}{n+1} X^2. \quad (\text{G.19})$$

Voltando aos vetores \mathbf{v}_j , eles devem satisfazer:

$$|\mathbf{v}_j| = \sqrt{\frac{n}{n+1}}, \quad (\text{G.20})$$

e

$$\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_{j'} = -\frac{1}{n+1}, \quad (\text{G.21})$$

para $j' > j$. Isto significa que o ângulo entre os vetores \mathbf{v}_j e $\mathbf{v}_{j'}$, com $j' > j$, é

$$\theta_{j,j'} = \theta_n = \arccos\left(-\frac{1}{n}\right). \quad (\text{G.22})$$

Assim, para determinar os orbitais híbridos basta escolher $n + 1$ vetores de n componentes com norma $\sqrt{\frac{n}{n+1}}$ e formando, dois a dois, o ângulo θ_n .

É importante notar que cada combinação linear de orbitais p ortogonais é um novo orbital p, mas com norma multiplicada pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos coeficientes. De outra maneira, o segundo termo na Eq. (G.2) é:

$$\sum_{k=1}^n c_{j,k} p_k = |\mathbf{v}_j| p_{\mathbf{v}_j}, \quad (\text{G.23})$$

em que o novo orbital tem o eixo de revolução paralelo ao vetor \mathbf{v}_j . Portanto, o orbital híbrido correspondente toma a forma:

$$\psi_j = \frac{s + \sqrt{n} p_{\mathbf{v}_j}}{\sqrt{n+1}}. \quad (\text{G.24})$$

Assim, devido à isotropia do estado s, concluímos que os $n + 1$ orbitais híbridos têm a mesma forma, que é de revolução. As diferenças entre eles são de direção e orientação, as quais são definidas pelos vetores \mathbf{v}_j .

G.1 Hibridização sp

Neste caso os vetores \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 são unidimensionais, têm norma $\frac{1}{\sqrt{2}}$ e formam ângulo $\theta_1 = \arccos(-1) = 180^\circ$. Podemos escolher $\mathbf{v}_1 = (\frac{1}{\sqrt{2}})$ e $\mathbf{v}_2 = (-\frac{1}{\sqrt{2}})$. Além disso, os orbitais híbridos sp de localização total máxima têm a forma:

$$\psi = \frac{s + p}{\sqrt{2}} \quad (\text{G.25})$$

G.2 Hibridização sp²

Neste caso os vetores \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 e \mathbf{v}_3 são bidimensionais, têm norma $\sqrt{\frac{2}{3}}$ e formam ângulo $\theta_2 = \arccos(-\frac{1}{2}) = 120^\circ$. Então, definindo o versor $\mathbf{e}_\alpha = (\cos(\alpha), \sin(\alpha))$, que forma ângulo α com o eixo x_1 , medido em sentido anti-horário no plano x_1x_2 , podemos escolher $\mathbf{v}_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{e}_0$, $\mathbf{v}_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{e}_{2\pi/3}$ e $\mathbf{v}_3 = \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{e}_{-2\pi/3}$. Além disso, os orbitais híbridos sp² de localização total máxima têm a seguinte forma:

$$\psi = \frac{s + \sqrt{2}p}{\sqrt{3}} \quad (\text{G.26})$$

G.3 Hibridização sp^3

Neste caso os vetores \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , \mathbf{v}_3 e \mathbf{v}_4 são tridimensionais, têm norma $\sqrt{\frac{3}{4}}$ e formam ângulo $\theta_3 = \arccos(-\frac{1}{3}) = 109.471^\circ$. Podemos escolher $\mathbf{v}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e determinar o valor de a tal que $\mathbf{v}_2 = \sqrt{\frac{3}{2+a^2}} (\frac{a}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ forme o ângulo θ_3 com \mathbf{v}_1 . Observamos que esses vetores estão no plano $x_2 = x_3$. A solução é $a = 1$, portanto, $\mathbf{v}_2 = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$. Por sua vez, os vetores \mathbf{v}_3 e \mathbf{v}_4 são aqueles de norma $\sqrt{\frac{3}{4}}$ e que formam ângulos de valor θ_3 com \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 . As soluções são $\mathbf{v}_3 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ e $\mathbf{v}_4 = (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Além disso, os orbitais híbridos sp^3 de localização total máxima têm a seguinte forma:

$$\psi = \frac{s + \sqrt{3}p}{2} \quad (\text{G.27})$$

G.4 Representação gráfica de orbitais híbridos

A Figura G.1 mostra os orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 resultantes dos orbitais $2s$ e $2p$ de um átomo de Carbono. Os orbitais puros $2s$ e $2p$ são aproximados por aqueles de um elétron em interação com caroço de carga $+4e$. Os comprimentos estão em unidades do raio de Bohr. Na Figura G.1 observa-se que o máximo da função de onda ocorre na origem. A razão entre o valor mínimo e o máximo é -0.446 , -0.587 e -0.697 , para os orbitais sp , sp^2 e sp^3 , respectivamente. Observa-se que os orbitais híbridos tem dois lóbulos. Além disso, os maiores valores da densidade de probabilidade ocorrem no lóbulo menor.

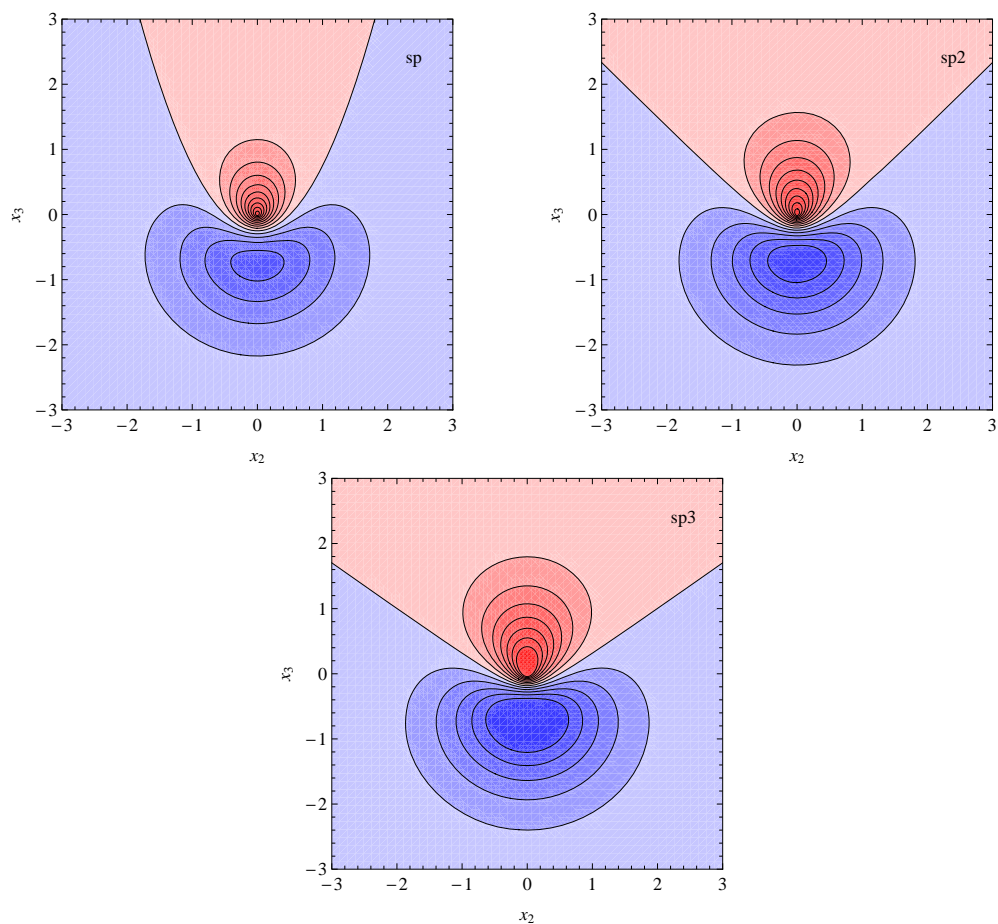


Figura G.1: Curvas de nível, no plano $x_1 = 0$, da função de onda de cada orbital híbrido. Em vermelho (azul) estão sombreadas a regiões em que a função de onda é positiva (negativa). A intensidade da cor é maior nos pontos de maior densidade de probabilidade.

Referências Bibliográficas

- [1] WANNIER, G. H. **The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals.** *Phys. Rev.*, v. 52, p. 191–197, 1937.
- [2] SLATER, J. C. **The Theory of Ferromagnetism: Lowest Energy Levels.** *Phys. Rev.*, v. 52, p. 198–214, 1937.
- [3] SLATER, J. C. **Electrons in Perturbed Periodic Lattices.** *Phys. Rev.*, v. 76, p. 1592–1601, 1949.
- [4] LÖWDIN, P. O. **On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 3, p. 365–375, 1950.
- [5] KOHN, W.; MICHAELSON, S. **Properties of Wannier Functions.** *Proceedings of the Physical Society*, v. 72, n. 2, p. 301, 1958.
- [6] KOHN, W. **Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions.** *Phys. Rev.*, v. 115, p. 809–821, 1959.
- [7] MARZARI, N.; VANDERBILT, D. **Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands.** *Phys. Rev. B*, v. 56, p. 12847–12865, 1997.
- [8] MOSTOFI, A. A. et al. **wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions.** *Comput. Phys. Commun.*, v. 178, p. 685 – 699, 2008.
- [9] KOKALJ, A. **Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale.** *Computational Materials Science*, v. 28, n. 2, p. 155–168, 2003.
- [10] CLOIZEAUX, J. D. **Orthogonal Orbitals and Generalized Wannier Functions.** *Phys. Rev.*, v. 129, p. A685–A697, 1963.

- [11] BROWN, E. **Generalized Wannier Functions and Effective Hamiltonians.** *Phys. Rev.*, v. 166, p. 046402, 1968.
- [12] REHR, J. J.; KOHN, W. **Wannier functions in crystals with surfaces.** *Phys. Rev. B*, v. 10, p. 448–455, 1974.
- [13] PARADA, N. de J. ***Funções de Wannier em cristais.*** Tese (Doutorado) — Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas - USP, 1969.
- [14] FERREIRA, L. G.; PARADA, N. J. **Wannier functions and the phases of the Bloch functions.** *Physical Review B*, v. 2, n. 6, p. 1614–1618, 1970.
- [15] CARDOSO, A. de L. ***Estudo de um Modelo Tight-Binding na Rede Apoloniiana.*** Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2007.
- [16] COSTA, G. G. ***Testemunha de emaranhamento para sistemas de spin local variável e com desordem.*** Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2007.
- [17] PEDERSEN, F. B.; EINEVOLL, G. T.; HEMMER, P. C. **Wannier functions for the Kronig-Penney model.** *Phys. Rev. B*, v. 44, p. 5470–5475, 1991.
- [18] GUERRERO, H. M.; COCOLETZI, G. H.; ULLOA, S. E. **Wannier states and optical transitions in a “diatomic” semiconductor superlattice.** *Journal of Applied Physics*, v. 78, n. 4, p. 2541–2546, 1995.
- [19] BUSCH, K. et al. **The Wannier function approach to photonic crystal circuits.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 30, p. R1233, 2003.
- [20] STOLLENWERK, T. et al. **Local photonic modes in periodic or random, dielectric, and lasing media.** *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, v. 105, p. 163–180, 2011.
- [21] CALZOLARI, A. et al. ***ab initio* transport properties of nanostructures from maximally localized wannier functions.** *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 035108, 2004.
- [22] SHELLEY, M. et al. **Automated quantum conductance calculations using maximally-localised Wannier functions.** *Comput. Phys. Commun.*, v. 182, n. 10, p. 2174 – 2183, 2011.

- [23] ROMANO, M. C.; NACBAR, D. R.; BRUNO-ALFONSO, A. **Wannier functions of a one-dimensional photonic crystal with inversion symmetry.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43, n. 21, p. 215403, 2010.
- [24] ROMANO, M. C. *Funções de Wannier para cristais fotônicos unidimensionais.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2011.
- [25] BENSON, D.; SANKEY, O. F.; HÄUSSERMANN, U. **Electronic structure and chemical bonding of the electron-poor II-V semiconductors ZnSb and ZnAs.** *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 125211, 2011.
- [26] O'REGAN, D. D.; PAYNE, M. C.; MOSTOFI, A. A. **Generalized Wannier functions: A comparison of molecular electric dipole polarizabilities.** *Phys. Rev. B*, v. 85, p. 193101, 2012.
- [27] MARZARI, N. et al. **Maximally localized Wannier functions: Theory and applications.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 84, p. 1419–1475, 2012.
- [28] ELSGOLTZ, L. **Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional.** Moscou: MIR, 1969.
- [29] HE, L.; VANDERBILT, D. **Exponential Decay Properties of Wannier Functions and Related Quantities.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, p. 5341–5344, 2001.
- [30] NACBAR, D. R. *Cálculo de Funções de Wannier Eletrônicas para aplicações em Ciência dos Materiais.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2007.
- [31] BRUNO-ALFONSO, A.; NACBAR, D. R. **Wannier functions of isolated bands in one-dimensional crystals.** *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 115428, 2007.
- [32] NACBAR, D. R.; BRUNO-ALFONSO, A. **Analytical optimization of spread and change of exponential decay of generalized Wannier functions in one dimension.** *Phys. Rev. B*, v. 85, p. 195127, 2012.
- [33] RESTA, R. **The insulating state of matter: a geometrical theory.** *Eur. Phys. J. B*, v. 79, p. 121–137, 2011.

- [34] KRÜGER, E.; STRUNK, H. **The Structural Distortion in Antiferromagnetic LaFeAsO Investigated by a Group-Theoretical Approach.** *J. Supercond. Novel Mag.*, v. 24, p. 2103–2117, 2011.
- [35] BAZHIROV, T.; NOFFSINGER, J.; COHEN, M. L. **Electron-phonon coupling in bcc Lithium.** *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 125122, 2011.
- [36] LORENZ, M.; USVYAT, D.; SCHÜTZ, M. **Local ab initio methods for calculating optical band gaps in periodic systems. I. Periodic density fitted local configuration interaction singles method for polymers.** *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 094101, 2011.
- [37] LEE, J. S. et al. **Optical Response of Relativistic Electrons in the Polar BiTeI Semiconductor.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 107, p. 117401, 2011.
- [38] CASULA, M. et al. **Intercalant and Intermolecular Phonon Assisted Superconductivity in K-Doped Picene.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 107, p. 137006, 2011.
- [39] CHEN, M.; GUO, G.-C.; HE, L. **Electronic structure interpolation via atomic orbitals.** *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, p. 325501, 2011.
- [40] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics.** Fort Worth: Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [41] MADELUNG, O. **Introduction to Solid-State Physics.** Berlin: Springer, 1978.
- [42] MARTIN, R. M. **Basic Electronic Structure.** Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.
- [43] LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. (Ed.). **Conceptual Foundations of Materials.** Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [44] MARDER, M. P. **Condensed Matter Physics.** 2nd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [45] NENCIU, G. **Existence of the exponentially localised Wannier functions.** *Communications in Mathematical Physics*, v. 91, p. 81–85, 1983.

- [46] BROUDER, C. et al. **Exponential Localization of Wannier Functions in Insulators**. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 046402, 2007.
- [47] CORNEAN, H. D.; NENCIU, A.; NENCIU, G. **Optimally localized Wannier functions for quasi one-dimensional nonperiodic insulators**. *J. Phys. A: Mathematical and Theoretical*, v. 41, p. 125202, 2008.
- [48] FOSTER, J. M.; BOYS, S. F. **Canonical Configurational Interaction Procedure**. *Rev. Mod. Phys.*, v. 32, p. 300–302, 1960.
- [49] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. Third edition. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [50] CLOIZEAUX, J. D. **Energy Bands and Projection Operators in a Crystal: Analytic and Asymptotic Properties**. *Phys. Rev.*, v. 135, p. A685–A697, 1964.
- [51] CLOIZEAUX, J. D. **Analytical Properties of n -Dimensional Energy Bands and Wannier Functions**. *Phys. Rev.*, v. 135, p. A698–A707, 1964.
- [52] BRUNO-ALFONSO, A.; GUO-QIANG, H. **Bloch-Kohn and Wannier-Kohn functions in one dimension**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 40, p. 6701, 2003.
- [53] KRONIG, R. d. L.; PENNEY, W. G. **Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices**. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 130, n. 814, p. 499–513, 1931.
- [54] RAVE, M. J.; KERR, W. C. **Berry's phase for an electron in a periodic potential without inversion symmetry**. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 45, p. 473–477, 2005.
- [55] ATKINS, P. W.; JONES, L. L. **Princípios de Química**. New York: W. H. Freeman and Company, 1999.
- [56] TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros**. São Paulo: LTC, 2009.
- [57] SMITH, D. L.; MAILHIOT, C. **Theory of semiconductor superlattice electronic structure**. *Reviews of Modern Physics*, v. 62, p. 173–234, 1990.

- [58] IVCHENKO, E. L.; PIKUS, G. **Superlattices and Other Heterostructures. Symmetry and Optical Phenomena.** *Springer Series in Solid-States Sciences*, v. 110, 1997.
- [59] CHIQUITO, A. J.; JR., F. L. **Super-redes semicondutoras: um laboratório de Mecânica Quântica.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 26, p. 315 – 322, 2004.
- [60] ROBB, P. D.; CRAVEN, A. J. **Column ratio mapping: A processing technique for atomic resolution high-angle annular dark-field (HAADF) images.** *Ultramicroscopy*, v. 109, p. 61–69, 2008.
- [61] JIANG, H. X.; LIN, J. Y. **Superlattice with multiple layers per period.** *Physical Review B*, v. 33, p. 5851–5853, 1986.
- [62] ZHUANG, Q. D. et al. **Structural characterization of InGaAs/GaAs quantum dots superlattice infrared photodetector structures.** *Journal of Crystal Growth*, v. 200, p. 375–381, 199.
- [63] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors.** New York: Springer, 2005.
- [64] ADACHI, S. **GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications.** *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 3, p. R1–R29, 1985.
- [65] BRUNO-ALFONSO, A. **Wannier-function approach to electron states in superlattices under an electric field.** *Microelectronics Journal*, v. 35, n. 1, p. 63–64, 2004.
- [66] SEREGUETTI, J. M. **Efeitos da Geometria e da Composição no Espectro de Cristais Fotônicos 2D.** Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2012.
- [67] LEDERER, F. et al. **Discrete solitons in optics.** *Physics Reports*, v. 463, p. 1–126, 2008.

- [68] RIBEIRO, A. V. *Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2010.
- [69] LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.
- [70] MARTIN, R. M. **Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge - UK: Cambridge University Press, 2004.
- [71] MODUGNO, M.; PETTINI, G. **Maximally localized Wannier functions for ultracold atoms in one-dimensional double-well periodic potentials**. *New Journal of Physics*, v. 14, p. 55004, 2012.
- [72] RILEY, K.; HOBSON, P. **Essential Mathematical Methods for the Physical Sciences**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.