

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

Denis Rafael Nacbar

CÁLCULO DE FUNÇÕES DE WANNIER ELETRÔNICAS PARA APLICAÇÕES
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Bauru
2007

Denis Rafael Nacbar

CÁLCULO DE FUNÇÕES DE WANNIER ELETRÔNICAS PARA APLICAÇÕES
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Dissertação 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 Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso.

Bauru
2007

À minha mãe, Aparecida Elisabete Marin Nacbar,
um exemplo de dedicação e trabalho.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Alexys Bruno Alfonso pela orientação, dedicação e principalmente pela paciência. Agradeço também pela oportunidade de mestrado, pela amizade que se criou no decorrer deste tempo e pelas preciosas dicas que sempre foram muito importantes para o desenrolar deste trabalho.

Agradeço à minha mãe, Aparecida Elisabete Marin Nacbar, pelos exemplos, valores e estímulos constantes. Ao meu irmão, Daniel Felipe Nacbar, pelo convívio harmonioso e descontraído. À minha namorada, Renata Menchon Bocci agradeço pela compreensão e cumplicidade e peço desculpas pelo que deixamos de fazer em nome desta dissertação.

Agradeço a todos os amigos que colaboraram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho. Em especial, agradeço a Meire, Daiane, Vivian e Sidney pelo agradável convívio.

Aos membros da banca do Exame de Qualificação, Aguinaldo Robinson de Souza e Armando Villares Ferrer, agradeço pelas sugestões. Ajudaram a aperfeiçoar e a compreender melhor o trabalho realizado. Aos membros da banca de Defesa, Aguinaldo Robinson de Souza e Guo-Qiang Hai, agradeço pela atenção, comentários e sugestões.

Ao programa de Ciência e Tecnologia de Materiais agradeço as oportunidades. À CAPES agradeço o auxílio financeiro.

Nacbar, D. R. **Cálculo de funções de Wannier eletrônicas para aplicações em Ciência dos Materiais**. 2007. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

RESUMO

São calculadas e analisadas as funções de Wannier de localização máxima para elétrons em cristais unidimensionais. Essas funções formam uma base apropriada para descrever estados eletrônicos localizados em materiais sólidos. Para cristais com simetria de inversão é utilizado o método desenvolvido por Bruno-Alfonso e Hai [J. Phys: Condensed Matter **15**, 6701 (2003)]. Cada banda de energia é classificada segundo a simetria das funções de Bloch nos pontos Γ e X da zona de Brillouin. Para cada classe de banda a fase das funções de Bloch é escolhida para que as funções de Wannier tenham localização máxima. A simetria das últimas é determinada pelo tipo de banda. São apresentados resultados analíticos e numéricos para o modelo de Kronig-Penney obtidos através da técnica da matriz de transferência e do método tight binding. Posteriormente, apresenta-se um novo procedimento para calcular funções de Wannier de localização máxima em cristais sem simetria de inversão. Para isso são utilizadas técnicas do Cálculo Variacional. A teoria é aplicada para obter e analisar funções de Wannier de elétrons de condução em duas super-redes de materiais semicondutores. Uma dessas estruturas tem simetria de inversão e a outra, não. O comportamento assintótico das funções de Wannier é predito analiticamente e verificado através dos cálculos numéricos. As funções de Wannier de localização máxima mostram um decaimento exponencial multiplicado por um decaimento em lei de potência, ambos isotrópicos. O mesmo acontece com parte das funções que não tem localização máxima. Porém, há outras que apresentam decaimento exponencial reduzido e anisotropia em seu decaimento em lei de potência. Esses resultados novos são explicados levando em conta pontos de ramificação da continuação analítica das funções de Bloch sobre o plano de vetor de onda complexo.

Palavras chave: Função de Wannier, Função de Wannier-Kohn, Função de Bloch, simetria, localização.

Nacbar, D. R. **Calculation of electronic Wannier functions for applications in Materials Science**. 2007. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2007.

ABSTRACT

The maximally localized Wannier functions of electrons in one-dimensional crystals are calculated and analyzed. Those functions form a suitable basis to describe localized states in solid materials. For crystals with inversion symmetry we use the procedure of Bruno-Alfonso and Hai [J. Phys: Condensed Matter **15**, 6701 (2003)]. Each energy band is classified according to the symmetry of the Bloch functions at the points Γ and X of the Brillouin zone. For each band class, the phase of the Bloch functions is chosen to give the maximally localized Wannier functions. The symmetry of those functions depends on the band class. Analytical and numerical results are presented for the Kronig-Penney model. Those results are obtained through the tight-binding method or a transfer-matrix technique. A new procedure to calculate the maximally localized Wannier functions in crystals without inversion symmetry is established. This involves techniques of the Variational Calculus. The theory is applied to obtain the Wannier functions of conduction electrons in superlattices of semiconductor materials. One of the superlattices presents inversion symmetry, but the other does not. The asymptotic behavior of the Wannier functions is predicted analytically and verified through numerical calculations. The maximally localized Wannier functions display an isotropic exponential decay times an isotropic power-law decay. The same applies to a class of non-optimal Wannier functions. However, there is another class of non-optimal Wannier functions with reduced exponential decay and anisotropic power-law decay. Such new results are explained by taking into account branch points in the analytical continuation of the Bloch functions into the plane of complex wave vector.

Key words: Wannier function, Wannier-Kohn function, Bloch function, symmetry, localization.

Sumário

Sumário	vi
1 Introdução	9
2 Conceitos gerais sobre funções de Wannier	16
2.1 Introdução	16
2.2 Séries de Fourier	16
2.3 Funções de Bloch	17
2.4 Funções de Wannier	20
2.5 Funções de Wannier-Kohn	22
3 O Método tight binding	23
3.1 Introdução	23
3.2 Método tight binding ou LCAO	24
3.3 Método tight binding para uma molécula diatômica unidimensional	27
3.4 Método tight binding para um cristal unidimensional	33
3.5 Relação entre as funções de Wannier e os orbitais atômicos	39
3.6 Conclusões do Capítulo	41
4 Funções de Wannier no modelo Kronig-Penney	42
4.1 Introdução	42
4.2 Definição da Matriz de Transferência	43
4.3 Simetria de inversão das funções de Bloch	45
4.4 As bandas de energia	50
4.5 Normalização e fase das funções de Bloch	52
4.6 Simetria das funções de Wannier	54

4.7	Resultados Numéricos	55
4.7.1	Funções de Wannier-Kohn para interação fraca	58
4.7.2	Funções de Wannier-Kohn para interação forte	61
4.8	Análise do método tight binding para o modelo de Kronig-Penney	62
4.9	Conclusões do Capítulo	65
5	Funções de Wannier de bandas isoladas em cristais unidimensionais	67
5.1	Introdução	67
5.2	Parâmetros das Funções de Wannier	68
5.2.1	A minimização da variância	69
5.2.2	Funções de Wannier reais	71
5.3	Bandas de energia e funções de Bloch	72
5.3.1	A matriz de transferência	72
5.3.2	Propriedades do traço da matriz de transferência	73
5.3.3	As funções de Bloch	74
5.3.4	Propriedades dos elementos da diagonal secundária da matriz de transferência	75
5.4	Primeira etapa do cálculo das funções de Wannier de localização máxima .	77
5.5	Segunda etapa do cálculo das funções de Wannier de localização máxima .	78
5.6	Comportamento assintótico das funções de Wannier	79
5.6.1	Continuidade e analiticidade das bandas de energia	79
5.6.2	Continuidade e analiticidade das funções de Bloch	80
5.6.3	Comportamento assintótico das funções de Wannier da primeira etapa	83
5.6.4	Localização exponencial e decaimento em forma de lei de potência .	86
5.7	Análise do caso em que há simetria de inversão	88
5.8	Conclusões do Capítulo	89
6	Funções de Wannier em super-redes de GaAs e (Ga,Al)As	90
6.1	Introdução	90
6.2	Parâmetros das super-redes estudadas	91
6.3	Matriz de transferência nas super-redes	91
6.4	Super-rede com simetria de inversão	93
6.5	Super-rede sem simetria de inversão	98

6.6	Conclusões do Capítulo	103
7	Conclusões e Perspectivas	105
A	O determinante da matriz de transferência	107
B	Normalização das funções de Bloch	108
C	Unicidade das funções de Wannier de localização máxima	111
D	Mais sobre os zeros de $M_{12}(E, x_0)$	113
E	Representação integral da função Gamma	114
F	Procedimento numérico para calcular as funções de Wannier	115
F.1	Integração numérica	115
F.2	Interpolação spline	116
	Referências Bibliográficas	119

Capítulo 1

Introdução

A Ciência de Materiais permite relacionar a composição e a estrutura microscópica de materiais com as suas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas, entre outras propriedades físicas [1]. Para isso é necessário idealizar e implementar métodos experimentais e teóricos, incluindo procedimentos numéricos computacionais. Ao mesmo tempo, o objetivo principal dessas pesquisas é o desenvolvimento de materiais e tecnologias para satisfazer as necessidades crescentes da humanidade [2]. Pela sua relevância na qualidade e duração da vida das pessoas, recebem especial atenção os materiais com aplicações em medicina. Portanto, a comunidade de pesquisadores em Ciência e Tecnologia de Materiais é multidisciplinar. Nela participam físicos, químicos, engenheiros, matemáticos, especialistas em computação, biólogos e médicos, entre outros profissionais.

Essa área de conhecimento trata de substâncias com diferentes tipos de estrutura microscópica. Os cristais são compostos por grupos idênticos de átomos arranjados periodicamente, portanto, têm ordem translacional perfeita. Eles também podem apresentar outros tipos de simetria, tais como simetria de translação e simetria de inversão. Essas propriedades facilitam o desenvolvimento de modelos e métodos teóricos para explicar e prever diversas propriedades dos materiais reais. Vale ressaltar que, para que a teoria seja compatível com o experimento, é geralmente importante levar em conta os defeitos presentes nas amostras [3]. Além disso, é necessário investigar e desenvolver materiais cuja estrutura microscópica carece de ordem translacional. De qualquer maneira, os conceitos, técnicas e resultados da pesquisa com cristais servem de base para compreender outros materiais.

Os estados estacionários de um elétron num cristal são geralmente representados por funções de Bloch [4]. Elas são autofunções do Hamiltoniano do elétron, que consiste da energia cinética e do potencial periódico do cristal. Ao mesmo tempo, elas são autofunções dos operadores de translação do cristal e os autovalores correspondentes têm módulo 1. Portanto, todas as células unitárias primitivas do cristal são equiprováveis para um elétron num estado de Bloch. Nesse sentido, as funções de Bloch representam estados estendidos pelo cristal. Adicionalmente, os estados eletrônicos na presença de defeitos estruturais ou campos eletromagnéticos aplicados podem ser expressados por combinações lineares das funções de Bloch. Isso significa que o conjunto de todas as funções de Bloch do elétron é uma base completa do espaço de funções de onda.

Para representar estados estacionários localizados do elétron, no entanto, é preferível utilizar uma base completa de funções localizadas. Para obter os elementos dessa base, basta considerar combinações lineares apropriadas das funções de Bloch. Neste trabalho, será considerado o caso específico das funções de Wannier, as quais são normalizadas no cristal e ortogonais dois a dois. Elas foram introduzidas na Física do Estado Sólido em 1937 pelo físico suíço Gregory Hugh Wannier (1911 - 1983), num estudo de estados excitados de elétrons em materiais isolantes. A idéia dele foi trabalhar com funções localizadas que pudessem imitar os orbitais atômicos e ao mesmo tempo fossem ortogonais [5].



Figura 1.1: Fotografia de Gregory H. Wannier.

As funções de Wannier não são autofunções do Hamiltoniano do elétron no cristal. No entanto, a sua relação com as funções de Bloch e as suas propriedades de localização e ortogonalidade fazem delas uma importante ferramenta teórica na Física do Estado Sólido [6]. Durante muitos anos houve grande dificuldade para calcular com precisão as funções de Wannier de materiais cristalinos. Porém, os avanços conceituais acumulados e o desenvolvimento de procedimentos e equipamentos computacionais mudaram o panorama a partir dos anos 90 do século passado.

A dependência das funções de Bloch com a posição do elétron é determinada pela equação de Schrödinger e pela condição de que sejam autofunções dos operadores de translação do cristal. Essa última é a chamada condição de Bloch, a qual introduz uma dependência das funções de Bloch com o vetor de onda. Essa dependência, no entanto, não é completamente estabelecida pelas condições citadas. Assim, após normalizadas, as funções de Bloch ficam indeterminadas num fator de fase que pode depender do vetor de onda. A consequência mais importante disso é que a forma das funções de Wannier depende da escolha feita para a fase das funções de Bloch [7, 8].

Um dos trabalhos mais importantes sobre funções de Wannier foi publicado em 1959 pelo físico austríaco Walter Kohn [8]. Nascido em 1923, Kohn ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1998 pelas suas contribuições à teoria das propriedades eletrônicas dos materiais. No trabalho de 1959, ele demonstrou que as funções de Wannier de bandas simples isoladas em cristais unidimensionais com simetria de inversão podem ser reais, ter paridade definida e decair exponencialmente. Ele estabeleceu critérios para escolher a fase das funções de Bloch que produzem funções de Wannier com essas características e forneceu o coeficiente do decaimento exponencial.

Em 1964, Eilenberger [9] estendeu a teoria de Kohn [8] para cristais unidimensionais sem simetria de inversão ou com bandas compostas, que são formadas por várias bandas simples. Esse autor discutiu propriedades das funções de Wannier mas não apresentou um método para calcular as funções de Wannier mais localizadas.

Em lugar de calcular as funções de Wannier a partir das funções de Bloch, Kohn apresentou em 1973 um método variacional para calcular funções de Wannier [10]. Ele tratou tanto de bandas simples quanto de bandas compostas, e fez aplicações para bandas de tipo s , bandas híbridas $s - d$ e as bandas de valência e de condução de materiais com estrutura cristalina de diamante.

Não era comum apresentar gráficos de funções de Wannier na literatura até 1990. O modelo de Kronig-Penney [11] foi apresentado como protótipo simples de cristal unidimensional em 1931. Porém, somente em 1991 foi reportado o cálculo das funções de Wannier desse modelo por Pedersen *et al.* [12]. Eles ilustraram como diferentes escolhas da fase das funções de Bloch afetam as funções de Wannier. Também obtiveram as funções de Wannier de localização máxima utilizando os critérios estabelecidos por Kohn [8], e as denominaram funções de Wannier-Kohn. Adicionalmente, representaram graficamente as funções de Wannier-Kohn das bandas inferiores para diferentes intensidades da interação.

Em 1995, Guerrero *et al.* [13] reportaram o cálculo de funções de Wannier para elétrons de condução em super-redes compostas pelos materiais semicondutores GaAs (arseneto de Gálio) e (Ga,Al)As (liga de GaAs e AlAs - arseneto de Alumínio). Esses sistemas consistem de uma seqüência alternada dos materiais citados [14]. Portanto, de maneira efetiva, os elétrons são submetidos a um potencial unidimensional periódico com a periodicidade da super-rede. Essa idéia está representada na Figura 1.2 para uma super-rede de GaAs-AlAs com duas camadas por período. As super-redes consideradas por Guerrero *et al.* têm duas camadas de GaAs e duas de (Ga,Al)As em cada período e foram chamadas de super-redes diatômicas. Esses pesquisadores usaram as funções de Wannier calculadas para determinar propriedades ópticas das super-redes.

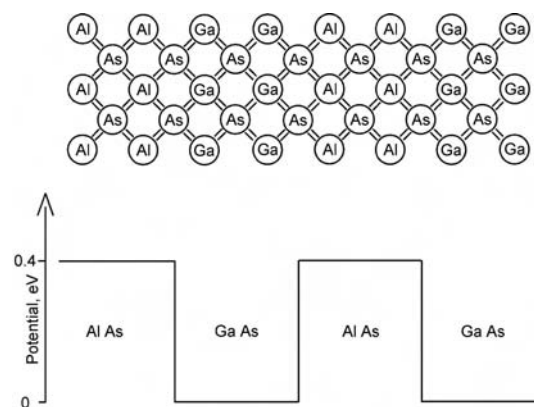


Figura 1.2: (acima) Esquema de uma super-rede GaAs-AlAs e (abaixo) potencial efetivo para elétrons de condução (tomado da referência [15]).

Em 1997, Marzari e Vanderbilt estabeleceram um método para calcular funções de Wannier de localização máxima de grupos de bandas em sólidos cristalinos [7]. O proce-

dimento consiste em minimizar a soma das variâncias das funções de Wannier de todas as bandas do grupo considerado. O método foi aplicado por Marzari e Vanderbilt para Si (Silício), GaAs, C_2H_4 (etileno) e LiCl (Cloreto de Lítio). A figura 1.3 mostra curvas de nível no plano (110) de uma função de Wannier com localização máxima em Si. Essa função de Wannier representa uma ligação química entre orbitais híbridos sp^3 dos átomos de silício cristalino.

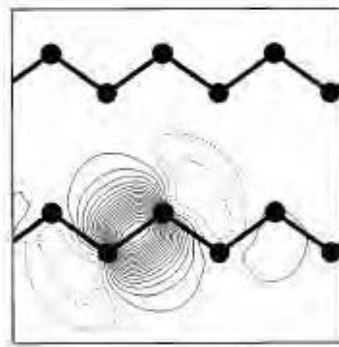


Figura 1.3: Curvas de nível no plano (110) de uma função de Wannier de localização máxima em Si (tomado da referência [7]). Os pontos negros representam as posições atômicas.

Mesmo que no ano 2000 já era possível calcular funções de Wannier de localização máxima para diferentes materiais, o comportamento assintótico das mesmas não era completamente conhecido. Kohn provou em 1959 que essas funções têm decaimento exponencial para bandas simples isoladas em cristais unidimensionais com simetria de inversão [8]. Pouco mais de 40 anos após, He e Vanderbilt [16] mostraram que as funções de Wannier-Kohn, além do decaimento exponencial, manifestam um decaimento na forma de lei de potência com expoente $-3/4$.

Em 2003, Bruno-Alfonso e Hai estabeleceram uma classificação das bandas simples isoladas em cristais unidimensionais com simetria de inversão, a partir da qual é possível obter as funções de Wannier-Kohn e prever a sua simetria [17]. Eles apresentaram cálculos numéricos das funções de Wannier-Kohn para super-redes GaAs-(Ga,Al)As com simetria de inversão e discutiram propriedades ópticas vinculadas a essa simetria.

Atualmente, as funções de Wannier são consideradas uma importante ferramenta em Ciência de Materiais [18]. Elas são usadas em cálculos de estrutura eletrônica, na teoria de polarização de dielétricos [19], no estudo de ondas eletromagnéticas de cristais fotônicos [20, 21], entre outras aplicações. Por exemplo, Calzolari *et al.* [22] determina-

ram propriedades de transporte de cadeias atômicas de Alumínio, cadeias de Carbono, e nanotubos de Carbono com defeitos substitucionais, a partir das funções de Wannier de localização máxima. As figuras 1.4 e 1.5 mostram representações gráficas de funções de Wannier de localização máxima em cadeias atômicas.

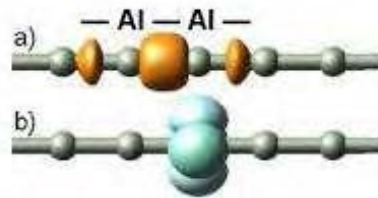


Figura 1.4: Superfícies de nível de funções de Wannier de localização máxima para uma cadeia de átomos de Alumínio: (a) uma função de tipo σ e (b) duas funções de tipo π (tomado da referência [22]).

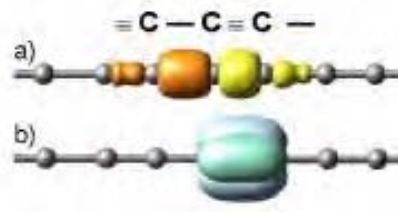


Figura 1.5: Superfícies de nível de funções de Wannier de localização máxima para uma cadeia de átomos de Carbono com ligações simples e triplas alternadas: (a) duas funções de tipo σ e (b) duas funções de tipo π (tomado da referência [22]).

Neste trabalho de Mestrado são desenvolvidos e aplicados métodos de cálculo de funções de Wannier bem localizadas para diferentes sistemas unidimensionais. Esses podem apresentar, ou não, simetria de inversão. O Capítulo 2 traz os conceitos básicos sobre funções de Wannier. Inicialmente trata das séries de Fourier na forma complexa. Em seguida são definidas as funções de Bloch e discutem-se algumas das suas propriedades. Por fim, utilizando as funções de Bloch e as séries de Fourier, definem-se as funções de Wannier e Wannier-Kohn. Para enriquecer a análise das funções de Wannier, o método tight binding é apresentado no Capítulo 3. Trata-se de um método aproximado para calcular funções de ondas de sistemas de átomos na forma de combinações lineares de orbitais atômicos.

No Capítulo 4 são calculadas as funções de Wannier para o modelo de Kronig-Penney,

o qual foi estudado por Pedersen *et al.* [12]. Haja vista que nesse caso o potencial possui simetria de inversão, é utilizada a teoria desenvolvida por Bruno-Alfonso e Hai [17]. As funções de Wannier-Kohn são apresentadas para diferentes intensidades da interação. Para facilitar a comparação, os parâmetros usados nos cálculos numéricos são os mesmos que Pedersen *et al.* [12] utilizaram. Também são feitas comparações com resultados do método tight binding apresentado no Capítulo 3.

O Capítulo 5 contém os resultados mais importantes do trabalho de pesquisa realizado. Esses resultados foram publicados recentemente em *Physical Review B* [23]. Nesse capítulo é apresentado um método para calcular funções de Wannier de localização máxima em cristais unidimensionais sem simetria de inversão. O procedimento permite obter a fase das funções de Bloch que produz funções de Wannier de variância mínima. Isso é feito minimizando o funcional da variância mediante técnicas do Cálculo Variacional [24]. Também é analisado o comportamento assintótico das funções de Wannier, com o intuito de verificar e estender as conclusões de He e Vanderbilt [16] sobre o decaimento adicional na forma de lei de potência.

Os resultados de cálculos numéricos das funções de Wannier de elétrons de condução em super-redes formadas por camadas dos materiais semicondutores de GaAs e (Ga,Al)As são apresentadas Capítulo 6. São considerados dois tipos de super-rede: uma com, e outra sem simetria de inversão. Dessa maneira é aplicada e discutida a teoria do Capítulo 5. Finalmente, são apresentadas várias demonstrações e informações adicionais nos Apêndices e as referências bibliográficas.

Capítulo 2

Conceitos gerais sobre funções de Wannier

2.1 Introdução

Neste capítulo é feita uma introdução geral sobre os principais conceitos que envolvem as funções de Bloch e as funções de Wannier. Para isso serão abordados tópicos tidos como pré-requisitos à boa compreensão do assunto.

Na Seção 2.2 apresenta-se as séries de Fourier unidimensionais na forma complexa. Isso permite representar qualquer função periódica como uma combinação linear de exponenciais com igual período. Na Seção 2.3 apresenta-se as funções de Bloch e suas propriedades de simetria, bem como sua relação com o vetor de onda k e com o índice de banda j . Além disso, apresenta-se a propriedade de ortonormalidade das funções de Bloch e define-se a parte periódica dessas funções. A Seção 2.4 apresenta a definição das funções de Wannier mediante séries de Fourier e exibe também algumas propriedades dessas funções. A quinta seção traz as principais informações a respeito das funções de Wannier-Kohn [12, 17].

2.2 Séries de Fourier

As séries de Fourier [25] devem seu nome ao matemático e físico francês Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830). Ele as introduziu com o objetivo de estudar a condução de calor.

Considera-se uma função $f(x)$ qualquer com período L na variável real x . A função $f(x)$, real ou complexa, pode ser representada como uma combinação linear de exponenciais periódicas com período L , ou seja,

$$f(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} F_n \exp\left(\frac{2n\pi i x}{L}\right), \quad (2.1)$$

em que \mathbb{Z} é o conjunto dos números inteiros. Aqui o membro direito é a série de Fourier de $f(x)$ e F_n é o n -ésimo coeficiente de Fourier de $f(x)$.

Para calcular F_n basta multiplicar os membros da Eq. (2.1) pelo complexo conjugado de $\exp(2n\pi i x/L)$ e integrar em relação a x entre $-L/2$ e $L/2$. Conseqüentemente, os coeficientes de Fourier são dados pela fórmula

$$F_n = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} f(x) \exp\left(-\frac{2n\pi i x}{L}\right) dx. \quad (2.2)$$

Esse resultado é usado para definir as funções de Wannier na Seção 2.4.

2.3 Funções de Bloch

Nesta seção define-se as funções de Bloch unidimensionais e discute-se suas principais propriedades. Estas funções ocupam o papel principal no desenvolvimento das funções de Wannier. Para defini-las considera-se um elétron cujas interações são descritas por um potencial $V(x)$ de período a . Conseqüentemente, $V(x+a) = V(x)$, como ilustrado na Figura 2.1.

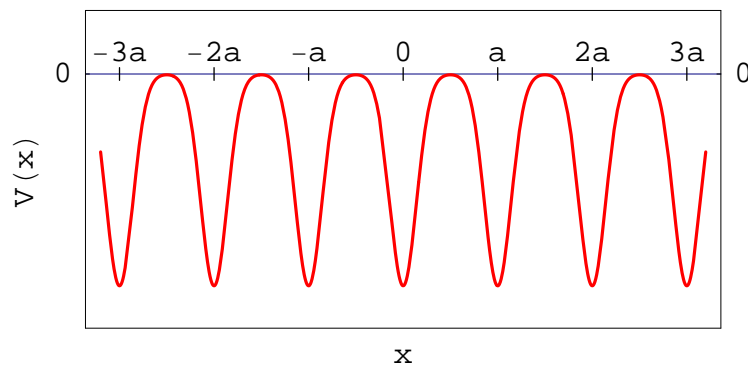


Figura 2.1: Representação esquemática do potencial cristalino unidimensional.

A equação de Schrödinger independente do tempo é

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x), \quad (2.3)$$

onde o Hamiltoniano \hat{H} tem a forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (2.4)$$

em que m é a massa do elétron livre. Cada valor de E , onde $\psi_E(x)$ não nula satisfaz a Eq. (2.3), é um autovalor de \hat{H} , ou seja, é um valor permitido de energia do elétron. Neste caso, a função $\psi_E(x)$ é uma autofunção de \hat{H} .

Levando em conta a periodicidade do potencial, convém analisar o operador de translação \hat{T} . Quando aplicado sobre uma função $f(x)$ qualquer, \hat{T} soma um período no argumento da função, ou seja, $\hat{T}f(x) = f(x+a)$. Conseqüentemente, tem-se que

$$\begin{aligned} \hat{T}\hat{H}\psi(x) &= \hat{T} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(x+a)^2} [\psi(x+a)] + V(x+a)\psi(x+a) \\ &= \hat{H}\psi(x+a) = \hat{H}\hat{T}\psi(x). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Isso significa que \hat{H} e \hat{T} comutam e, portanto, existe um conjunto completo de funções $\psi(x)$ que são autofunções comuns desses operadores [26]. Essas são as funções de Bloch, cujas propriedades são apresentadas a seguir.

Cada função de Bloch satisfaz

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.6)$$

$$\hat{T} \psi(x) = \tau \psi(x), \quad (2.7)$$

em que τ é um número complexo. Portanto, para qualquer posição x e qualquer inteiro n , tem-se que

$$\psi(x+na) = (\hat{T})^n \psi(x) = (\tau)^n \psi(x), \quad (2.8)$$

e

$$|\psi(x+na)| = |\tau|^n \cdot |\psi(x)|. \quad (2.9)$$

Isso permite concluir que $|\tau| = 1$. De fato, tem-se que $\psi(x)$ não é identicamente nula, ou seja, existe pelo menos um x tal que $\psi(x) \neq 0$. Então, se $|\tau| > 1$ ocorreria

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} |\psi(x+na)| = +\infty, \quad (2.10)$$

e se fosse $|\tau| < 1$ teria-se

$$\lim_{n \rightarrow -\infty} |\psi(x+na)| = +\infty. \quad (2.11)$$

Esses limites infinitos para $\psi(x)$ são inaceitáveis em Mecânica Quântica [26], e verifica-se assim que $|\tau| = 1$. Dessa maneira, conclui-se que os autovalores permitidos de \hat{T} têm a forma

$$\tau = e^{i\theta}, \quad (2.12)$$

em que θ é um número real.

Substituindo (2.12) em (2.7) obtém-se

$$\psi(x + a) = e^{i\theta}\psi(x). \quad (2.13)$$

Portanto, o valor de θ permite classificar as funções de Bloch. No entanto, em Física do Estado Sólido, em lugar de θ , costuma-se usar o índice $k = \theta/a$ para fazer essa classificação [4]. Uma maneira de justificar o uso desse índice é analisar o caso do elétron livre. De fato, as funções de onda do elétron livre podem ser escolhidas na forma

$$\psi(x) = e^{ikx}, \quad (2.14)$$

em que k é o vetor de onda. Portanto, qualquer que seja x , tem-se

$$\psi(x + a) = e^{ika}\psi(x). \quad (2.15)$$

Assim, comparando com a Eq. (2.13), pode-se tomar $\theta = ka$.

Como e^{ika} é periódica com período $2\pi/a$, basta considerar os valores de k tais que $-\pi/a < k \leq \pi/a$. Esse intervalo de valores de k é chamado de primeira zona de Brillouin [4].

Adicionalmente, para cada valor de k , os autovalores da Eq. (2.6) formam um conjunto infinito e discreto de valores de energia $E_{j,k}$ que são arranjados em ordem crescente pelo índice $j = 1, 2, 3, \dots$. Dessa maneira, os valores $E_{j,k}$, que correspondem a um j fixo com k variando na primeira zona de Brillouin formam uma banda de energia permitida.

Em resumo, as funções de Bloch da j -ésima banda de energia são denotadas por $\psi_{j,k}(x)$ e satisfazem a condição de Bloch

$$\psi_{j,k}(x + a) = e^{ika}\psi_{j,k}(x), \quad (2.16)$$

e a equação de Schrödinger

$$\hat{H} \psi_{j,k}(x) = E_{j,k} \psi_{j,k}(x). \quad (2.17)$$

Encerrando esta seção são apresentadas mais três importantes propriedades dessas funções.

Primeiramente, as funções de Bloch podem ser escritas na forma

$$\psi_{j,k}(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (2.18)$$

em que $u_k(x)$ satisfaz

$$u_k(x + a) = u_k(x). \quad (2.19)$$

Esse fato pode ser facilmente comprovado substituindo (2.18) em (2.16).

Também, de acordo com (2.9), $|\psi_{j,k}(x)|$ é periódica com período a . Portanto, a integral de $|\psi_{j,k}(x)|^2$ em qualquer intervalo de comprimento a , tem o valor

$$\int_0^a |\psi_{j,k}(x)|^2 dx. \quad (2.20)$$

Esse valor é convenientemente escolhido igual a 1. Conseqüentemente, as funções de Bloch satisfazem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{j,k}^*(x) \psi_{j',k'}(x) dx = \frac{2\pi}{a} \delta_{j,j'} \delta(k' - k), \quad (2.21)$$

para k e k' na primeira zona de Brillouin. Nessa expressão a primeira delta é de Kronecker e a segunda, de Dirac [25].

Em terceiro lugar, as funções $\psi_{j,k}(x)$ e $\psi_{j,k+\frac{2\pi}{a}}(x)$ representam o mesmo estado eletrônico. Portanto, não se perde generalidade ao exigir que as funções de Bloch satisfaçam

$$\psi_{j,k}(x) = \psi_{j,k+\frac{2\pi}{a}}(x). \quad (2.22)$$

2.4 Funções de Wannier

Segundo a Eq. (2.22), as funções de Bloch são escolhidas com período $L = 2\pi/a$ na variável k . Portanto, elas podem ser representadas por uma série de Fourier da forma (2.1), ou seja,

$$\psi_{j,k}(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} w_{j,n}(x) e^{ikna}. \quad (2.23)$$

De acordo com a expressão (2.2), o n -ésimo coeficiente de Fourier da função $\psi_{j,k}(x)$ é

$$w_{j,n}(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{-ikna} \psi_{j,k}(x) dk, \quad (2.24)$$

em que $w_{j,n}(x)$ é a n -ésima função de Wannier da j -ésima banda.

A partir da definição (2.24) é possível mostrar que todas as funções de Wannier da j -ésima banda diferem apenas em um deslocamento horizontal. De fato,

$$\begin{aligned} w_{j,n}(x) &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{-ikna} \cdot \psi_{j,k}(x) dk = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}(x - na) dk \\ &= w_j(x - na), \end{aligned} \quad (2.25)$$

em que

$$w_j(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}(x) dk. \quad (2.26)$$

Portanto, bastará calcular a função $w_j(x)$ para cada banda.

Como as Eqs. (2.16) e (2.17) são lineares e homogêneas, existe uma indeterminação para $\psi_{j,k}(x)$. Ao multiplicar $\psi_{j,k}(x)$ por um fator que dependa somente de k , obtém-se uma nova função $\tilde{\psi}_{j,k}(x)$ que também satisfaz as Eqs. (2.16) e (2.17). Portanto, a nova função é uma função de Bloch. A única restrição para o fator multiplicativo é que, para manter a normalização, seu valor absoluto deve ser 1. Assim, tem-se

$$\tilde{\psi}_{j,k}(x) = e^{i\phi_j(k)} \psi_{j,k}(x), \quad (2.27)$$

sendo $\phi_j(k)$ uma função real.

A nova função de Wannier é

$$\tilde{w}_j(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\psi}_{j,k}(x) dk = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{i\phi_j(k)} \psi_{j,k}(x) dk. \quad (2.28)$$

Portanto, pré-fixada a função $\psi_{j,k}(x)$, diferentes escolhas de $\phi_j(k)$ levam em diferentes formas da função de Wannier $\tilde{w}_j(x)$. É nesse sentido que é dito que a forma das funções de Wannier não é única. Isso permite escolher $\phi_j(k)$, que é a mudança de fase das funções de Bloch, para que $\tilde{w}_j(x)$ seja o mais localizada possível.

As funções de Wannier centradas em diferentes sítios atômicos ou pertencentes a diferentes bandas de energias são ortogonais umas às outras:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} w_{j,n}^*(x) w_{j',n'}(x) dx &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ia(kn-k'n')} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{j,k}^*(x) \psi_{j',k'}(x) dx dk' dk \\ &= \frac{a}{2\pi} \delta_{j,j'} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ia(kn-k'n')} \delta(k' - k) dk' dk \\ &= \frac{a}{2\pi} \delta_{j,j'} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ika(n-n')} dk \\ &= \delta_{j,j'} \delta_{n,n'}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Para determinar essa expressão utiliza-se a identidade:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = \int_{x_0 - \epsilon}^{x_0 + \epsilon} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0), \quad (2.30)$$

em que $\epsilon > 0$ e $f(x)$ é contínua em $x = x_0$.

2.5 Funções de Wannier-Kohn

Em 1959, Kohn apresentou um dos trabalhos mais importantes sobre funções de Wannier unidimensionais [8]. Ele estudou o caso em que o potencial tem simetria de inversão em $x = 0$, ou seja, $V(-x) = V(x)$, e considerou bandas simples isoladas. A j -ésima banda diz-se isolada se $E_{j,k} \neq E_{j',k}$ para todo k e todo $j' \neq j$.

Kohn demonstrou que as funções de Bloch podem ser escolhidas de maneira que as funções de Wannier sejam: (i) reais, (ii) simétricas ou anti-simétricas em relação a algum ponto de simetria de inversão do potencial e (iii) exponencialmente localizadas. Tais funções foram denominadas funções de Wannier-Kohn por Pedersen *et al.* em 1991 [12]. Posteriormente, as funções de Bloch que produzem funções de Wannier-Kohn foram denominadas funções de Bloch-Kohn [17].

Bruno-Alfonso e Hai [17] estudaram a relação entre a simetria das funções de Bloch-Kohn e a simetria das funções de Wannier-Kohn. Analisaram a simetria das funções de Bloch em relação a x para $k = 0$ e para $k = \pi/a$, pontos nos quais ocorrem as bordas (mínimos e máximos) das bandas de energia. Considerando $V(-x) = V(x)$, determinaram que a função de onda $\psi_{j,0}(x)$ é simétrica em relação a $x = 0$ e a $x = a/2$ ou anti-simétrica em relação a $x = 0$ e $x = a/2$. Também constataram que $\psi_{j,\pi/a}(x)$ é simétrica em relação a $x = 0$ e anti-simétrica em relação a $x = a/2$ ou anti-simétrica em $x = 0$ e simétrica em $x = a/2$. Assim, as funções de onda nas bordas das bandas de energia podem ter somente esses quatro tipos de simetria, e conseqüentemente, as bandas podem ser classificadas. Há quatro classes de banda, e cada banda corresponde a um tipo de simetria das funções de Wannier-Kohn. O método para encontrar as funções de Wannier-Kohn é explicado mais detalhadamente no Capítulo 4, no qual são calculadas as funções de Wannier-Kohn para o modelo Kronig-Penney [12].

Capítulo 3

O Método *tight binding*

3.1 Introdução

O método *tight binding* (em português, ligação forte) permite obter, de maneira aproximada, energias e funções de onda de elétrons em agrupamentos de átomos, que podem ser moléculas, cadeias atômicas, superfícies ou sólidos [27]. A idéia central do método é considerar que os átomos estão suficientemente afastados e que, conseqüentemente, o comportamento da função de onda nas proximidades de cada átomo é essencialmente determinada pelo potencial desse átomo. Isso permite que a função de onda do grupo de átomos possa ser aproximada por uma combinação linear de orbitais desses átomos. Portanto, o método também é chamado de LCAO (do inglês, *linear combination of atomic orbitals*). O próprio Bloch foi pioneiro na utilização do método na teoria de sólidos eletrônicos [27].

Para simplificar os cálculos é freqüente considerar que os orbitais de diferentes átomos são ortogonais. Essa aproximação adicional também é inspirada na suposição de que os átomos estão suficientemente afastados. Isso quer dizer que os orbitais atômicos usados estão confinados em regiões que são pequenas quando comparadas com as distâncias interatômicas, ou seja, que em cada orbital o elétron está fortemente ligado a um dos núcleos. Portanto, é de esperar que o método *tight binding* não seja apropriado para os estados de condução em metais e semicondutores, nos quais os elétrons estão fracamente ligados aos átomos [28].

Na Seção 3.2 deste capítulo explica-se, de maneira qualitativa, o método *tight binding* para um potencial $V(x)$ com mínimos locais afastados. Esses vales são interpretados

como átomos. Na Seção 3.3 usa-se o método para achar energias e funções de onda de uma molécula diatômica unidimensional com átomos idênticos, os quais têm um único orbital. Na Seção 3.4 o método tight binding é usado para obter bandas e funções de Bloch de um cristal unidimensional em que cada período tem um átomo com um orbital. Posteriormente, na Seção 3.5, demonstra-se que a função de Wannier mais localizada produzida por aquelas funções de Bloch coincide com o orbital atômico.

3.2 Método tight binding ou LCAO

Para facilitar a compreensão do método tight binding, convém considerar um elétron em uma dimensão. Se o elétron for submetido ao potencial $V_1(x)$ da Figura 3.1(a), ele será atraído para a vizinhança de x_1 . Interpretando $V_1(x)$ como um campo eletrostático, a densidade de carga que o campo produz é $\rho_q(x) = V''(x) \epsilon_0/e$. Essa função representa a distribuição de carga em um átomo unidimensional A_1 , cujo núcleo está na posição x_1 . Os estados estacionários localizados do elétron no potencial $V_1(x)$ são os orbitais do átomo A_1 e satisfazem a equação

$$\hat{H}_1 \phi_{j_1}^{(1)}(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_1(x) \right] \phi_{j_1}^{(1)}(x) = E_{j_1}^{(1)} \phi_{j_1}^{(1)}(x), \quad (3.1)$$

com $j_1 = 1, 2, \dots$

Analogamente, o potencial $V_2(x)$ da Figura 3.1(b) corresponde ao átomo A_2 , cujos orbitais satisfazem

$$\hat{H}_2 \phi_{j_2}^{(2)}(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_2(x) \right] \phi_{j_2}^{(2)}(x) = E_{j_2}^{(2)} \phi_{j_2}^{(2)}(x), \quad (3.2)$$

com $j_2 = 1, 2, 3, \dots$

Agora, quando o elétron é submetido ao potencial $V(x) = V_1(x) + V_2(x)$, representado na Figura 3.2 (a), forma-se uma espécie de molécula unidimensional. Cada orbital dessa molécula é representado por uma função de onda $\psi(x)$ que satisfaz

$$\hat{H} \psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x). \quad (3.3)$$

O método tight binding consiste em aproximar cada estado estacionário e localizado do sistema por uma combinação linear dos orbitais dos átomos componentes. Isso significa que as soluções da Eq. (3.3) têm a forma

$$\psi(x) = \sum_{j_1} c_{j_1}^{(1)} \phi_{j_1}^{(1)}(x) + \sum_{j_2} c_{j_2}^{(2)} \phi_{j_2}^{(2)}(x), \quad (3.4)$$

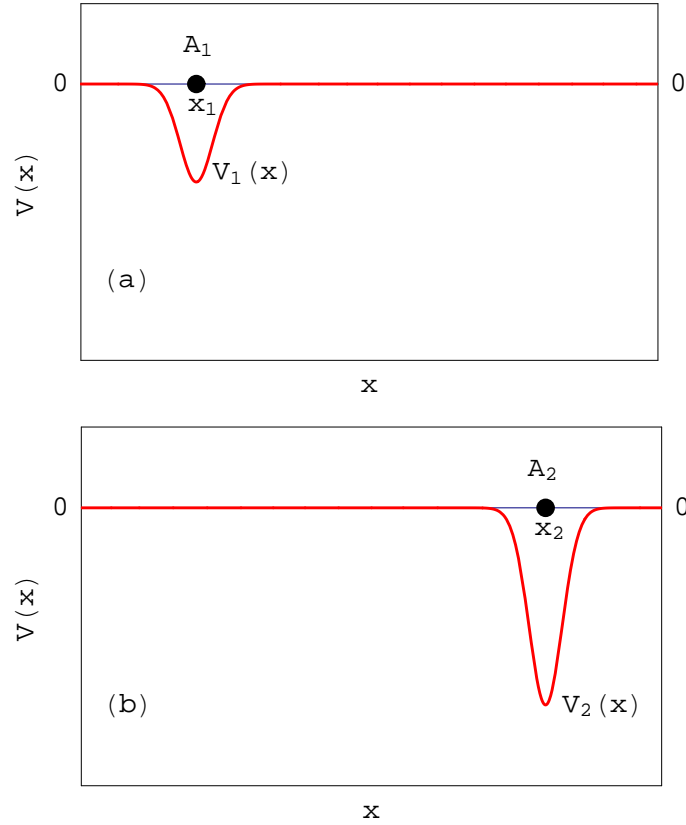


Figura 3.1: Representação dos potenciais $V_1(x)$ e $V_2(x)$ em (a) e (b), respectivamente.

em que os coeficientes $c_{j_1}^{(1)}$ e $c_{j_2}^{(2)}$ são constantes apropriadas.

Para justificar a Eq. (3.4) é conveniente destacar as regiões 1 e 2 na Figura 3.2 (b). Na região 1 tem-se $V(x) \approx V_1(x)$ e a Eq. (3.3) pode ser aproximada pela Eq. (3.1). Portanto, a função de onda localizada $\psi(x)$ pode ser aproximada pela expressão

$$\sum_{j_1} c_{j_1}^{(1)} \phi_{j_1}^{(1)}(x), \quad (3.5)$$

quando x está na região 1. Essa mesma expressão toma valores muito pequenos na região 2.

Analogamente, quando x está na região 2 pode-se aproximar $\psi(x)$ pela expressão

$$\sum_{j_2} c_{j_2}^{(2)} \phi_{j_2}^{(2)}(x), \quad (3.6)$$

que toma valores pequenos na região 1. Finalmente, nota-se que a Eq. (3.4) é compatível com as expressões aproximadas (3.5) e (3.6).

De maneira mais geral, quando o elétron é submetido ao potencial de uma coleção de

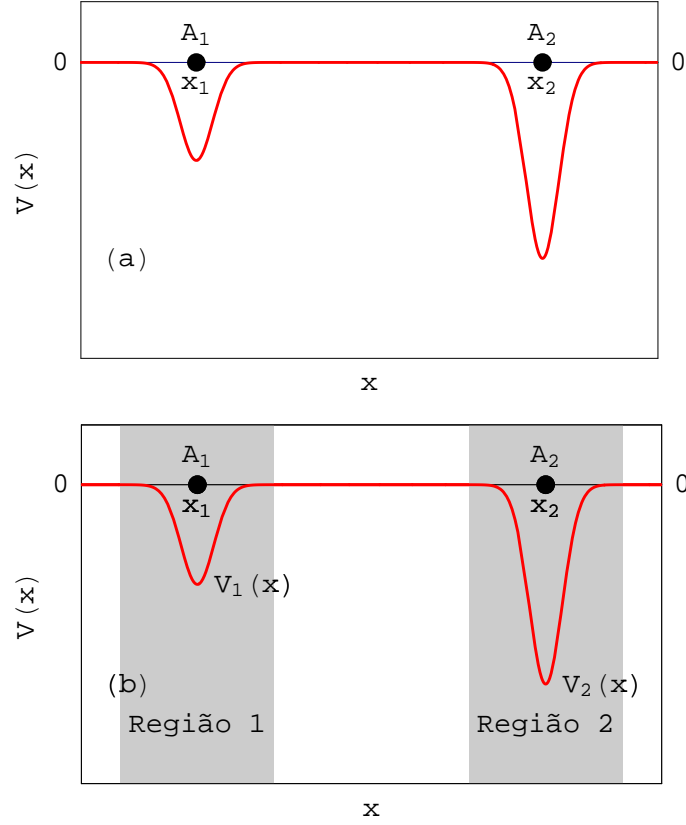


Figura 3.2: (a) Representação do potencial $V(x)$ e (b) regiões atômicas destacadas.

átomos identificados pelo índice ν , ou seja,

$$V(x) = \sum_{\nu} V_{\nu}(x), \quad (3.7)$$

a expressão da função de onda na aproximação tight binding é

$$\psi(x) = \sum_{\nu} \sum_{j_{\nu}} c_{j_{\nu}}^{(\nu)} \phi_{j_{\nu}}^{(\nu)}(x), \quad (3.8)$$

onde j_{ν} identifica os diferentes orbitais do ν -ésimo átomo.

Para encontrar o valor dos coeficientes $c_{j_{\nu}}^{(\nu)}$, substitui-se (3.8) em (3.3), multiplica-se por $[\phi_{j_{\nu}}^{(\nu)}(x)]^*$ e integra-se em x de $-\infty$ até $+\infty$. O resultado é

$$\sum_{\nu', j_{\nu'}} H_{j_{\nu}, j_{\nu'}}^{(\nu, \nu')} c_{j_{\nu'}}^{(\nu')} = E \sum_{\nu', j_{\nu'}} S_{j_{\nu}, j_{\nu'}}^{(\nu, \nu')} c_{j_{\nu'}}^{(\nu')}, \quad (3.9)$$

em que

$$H_{j_{\nu}, j_{\nu'}}^{(\nu, \nu')} = \langle \phi_{j_{\nu}}^{(\nu)}(x) | \hat{H} | \phi_{j_{\nu'}}^{(\nu')}(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} [\phi_{j_{\nu}}^{(\nu)}(x)]^* \hat{H} \phi_{j_{\nu'}}^{(\nu')}(x) dx, \quad (3.10)$$

e

$$S_{j_{\nu}, j_{\nu'}}^{(\nu, \nu')} = \langle \phi_{j_{\nu}}^{(\nu)}(x) | \phi_{j_{\nu'}}^{(\nu')}(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} [\phi_{j_{\nu}}^{(\nu)}(x)]^* \phi_{j_{\nu'}}^{(\nu')}(x) dx. \quad (3.11)$$

Sem perder generalidade, supõe-se que os orbitais de cada átomo formam um conjunto ortonormal, ou seja,

$$S_{j,j'}^{(\nu,\nu)} = \delta_{j,j'}. \quad (3.12)$$

Para simplificar, costuma-se supor que os orbitais atômicos de diferentes átomos têm superposição desprezível, isto é,

$$S_{j_\nu,j_{\nu'}}^{(\nu,\nu')} = 0, \quad (3.13)$$

para $\nu \neq \nu'$. Isso significa que em cada orbital atômico o elétron estaria localizado muito perto do átomo, em comparação com as distâncias aos outros átomos. Dessa forma, em resumo, tem-se que

$$S_{j,j'}^{(\nu,\nu')} = \delta_{\nu,\nu'} \delta_{j_\nu,j_{\nu'}}. \quad (3.14)$$

Substituindo (3.14) em (3.9) obtém-se

$$\sum_{\nu',j_{\nu'}} H_{j_\nu,j_{\nu'}}^{(\nu,\nu')} c_{j_{\nu'}}^{(\nu')} = E c_{j_\nu}^{(\nu)}, \quad (3.15)$$

para quaisquer ν e j_ν .

Essa equação é usada nas seções seguintes deste capítulo para calcular estados eletrônicos de uma molécula e de um cristal unidimensionais.

3.3 Método tight binding para uma molécula diatômica unidimensional

Nesta seção é aplicado o método tight binding para calcular orbitais de uma molécula diatômica homonuclear em uma dimensão. O termo homonuclear expressa que os dois átomos são idênticos.

Para simplificar as expressões, supõe-se que o potencial do elétron com um átomo na origem é dado por

$$U_D(x) = -\frac{\hbar^2 \rho}{m} \delta(x), \quad (3.16)$$

em que m é a massa do elétron e $\rho > 0$ caracteriza a intensidade da interação com o núcleo. O parâmetro ρ tem unidades de inverso do comprimento. Esse modelo é chamado de átomo delta unidimensional [29, 30] e está representado na Figura 3.3.

Para obter os orbitais atômicos é necessário resolver

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_D(x) \right] \psi_D(x) = E \psi_D(x). \quad (3.17)$$

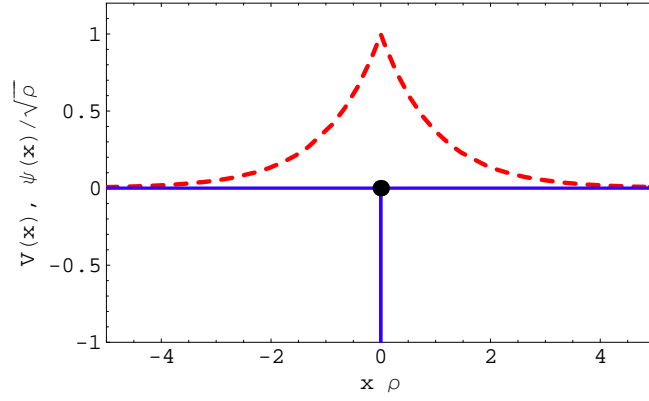


Figura 3.3: Potencial $U_D(x)$ e (em linha tracejada) o único orbital $\psi_D(x)$ do átomo delta unidimensional. A posição está expressada em unidades de $1/\rho$ e a função de onda, em unidades de $\sqrt{\rho}$.

Sendo que para qualquer $x \neq 0$ tem-se $U_D(x) = 0$, a Eq. (3.17) fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_D''(x) = E\psi_D(x). \quad (3.18)$$

Essa equação é resolvida em duas regiões. Se $x < 0$ a solução da equação diferencial (3.18) é

$$\psi_D(x) = Ae^{-qx} + Be^{qx}, \quad (3.19)$$

onde $q^2 = -2mE/\hbar^2$ e A e B são constantes apropriadas. Como a função de onda deve ser limitada, A deve ser igual a zero. Analogamente, para $x > 0$ a solução da equação (3.18) tem a forma

$$\psi_D(x) = Ce^{-qx} + De^{qx}, \quad (3.20)$$

onde C e D são constantes. Como $\psi_D(x)$ deve ser limitada conclui-se que $D = 0$. Dessa maneira, chega-se em

$$\psi_D(x) = \begin{cases} Be^{qx}, & \text{se } x \leq 0 \\ Ce^{-qx}, & \text{se } x > 0. \end{cases} \quad (3.21)$$

Integrando ambos membros da Eq. (3.17) de $-\epsilon$ a $+\epsilon$, em que $U_D(x)$ é dado pela Eq. (3.16), tem-se

$$\psi_D'(0^+) - \psi_D'(0^-) = -2\rho\psi_D(0), \quad (3.22)$$

onde os sinais $+$ e $-$ são utilizados para representar limites laterais de $\psi'(x)$. Sabendo que a função de onda $\psi_D(x)$ deve ser contínua para todo x , deve-se impor a continuidade

em $x = 0$, ou seja,

$$\lim_{x \rightarrow 0^-} \psi_D(x) = \lim_{x \rightarrow 0^+} \psi_D(x) = \psi_D(0), \quad (3.23)$$

e se obtém $B = C$. Dessa maneira, utilizando as expressões (3.21) e (3.22) tem-se

$$q = \rho. \quad (3.24)$$

Portanto, a energia da única solução é

$$E_D = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2m}, \quad (3.25)$$

e a expressão (3.21) fica

$$\psi_D(x) = C e^{-\rho|x|}. \quad (3.26)$$

Normalizando a função de onda, escolhe-se $C = \sqrt{\rho}$ e fica

$$\psi_D(x) = \sqrt{\rho} e^{-\rho|x|}. \quad (3.27)$$

Essa função de onda está, junto com o potencial $U_D(x)$, representada na Figura 3.3.

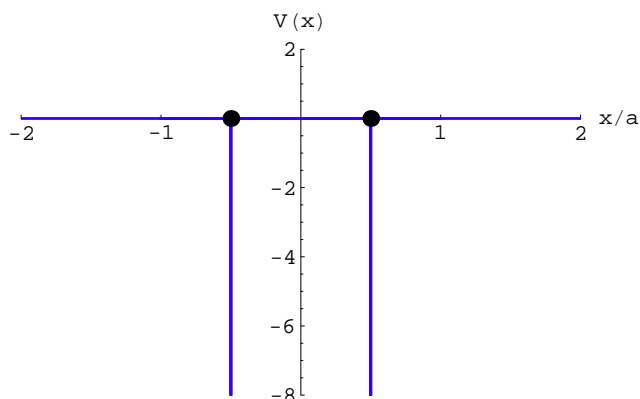


Figura 3.4: Potencial $V(x)$ descrito pela Eq. (3.28).

Sem perder generalidade, para calcular orbitais de uma molécula diatômica homonuclear em uma dimensão supõe-se que o átomo A_1 está em $x_1 = -a/2$ e o átomo A_2 em $x_2 = a/2$, em que a é a distância entre os átomos. O potencial molecular

$$V(x) = U_D\left(x + \frac{a}{2}\right) + U_D\left(x - \frac{a}{2}\right), \quad (3.28)$$

está ilustrado na Figura 3.4.

Cada átomo tem um único orbital, ou seja, j_1 e j_2 tomam somente valor 1 na Eq. (3.4). Os orbitais dos átomos 1 e 2 são

$$\phi_1^{(1)}(x) = \psi_D\left(x + \frac{a}{2}\right), \quad (3.29)$$

e

$$\phi_1^{(2)}(x) = \psi_D \left(x - \frac{a}{2} \right), \quad (3.30)$$

respectivamente, e estão representados na Figura 3.5.

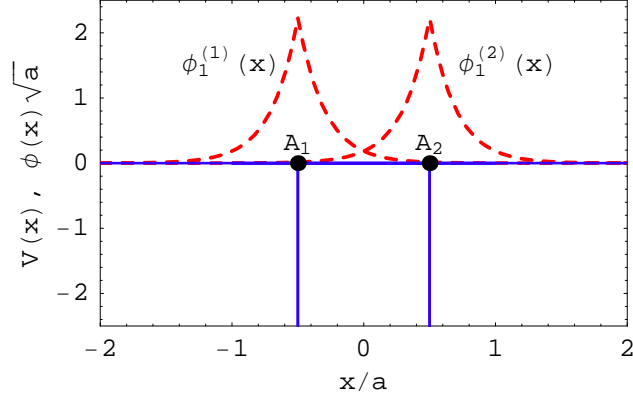


Figura 3.5: Potencial da molécula diatômica e orbitais dos átomos A_1 e A_2 , em unidades de $1/\sqrt{a}$, para $\rho a = 5$.

Uma vez obtidos os orbitais atômicos, a função de onda da molécula homonuclear pode ser escrita através da Eq. (3.8), ou seja,

$$\psi(x) = c_1^{(1)} \phi_1^{(1)}(x) + c_1^{(2)} \phi_1^{(2)}(x), \quad (3.31)$$

onde $c_1^{(1)}$ e $c_1^{(2)}$ são constantes a determinar.

Combina-se as expressões (3.11), (3.29) e (3.30) para se obter a superposição

$$\begin{aligned} S_{1,1}^{(1,2)} = S_{1,1}^{(2,1)} &= \left\langle \phi_1^{(1)}(x) \left| \phi_1^{(2)}(x) \right. \right\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho(|x+\frac{a}{2}|+|x-\frac{a}{2}|)} \rho dx = \\ &= e^{-\alpha}(1 + \alpha) = r(\alpha), \end{aligned} \quad (3.32)$$

em que $\alpha = \rho a$.

O método tight binding é um regime de ligação forte, e por isso, freqüentemente usa-se a aproximação apresentada na expressão (3.14). Mas isso leva à interrogação: para quais valores de α essa aproximação é boa? Analisando os valores de $S_{1,1}^{(1,2)} = r(\alpha)$ na Figura 3.6, conclui-se que para $\alpha > 5$ a aproximação tight binding deverá produzir bons resultados.

Combinando as expressões (3.10), (3.29) e (3.30), obtém-se

$$H_{1,1}^{(1,1)} = H_{1,1}^{(2,2)} = E_D (1 - e^{-2\alpha}), \quad (3.33)$$

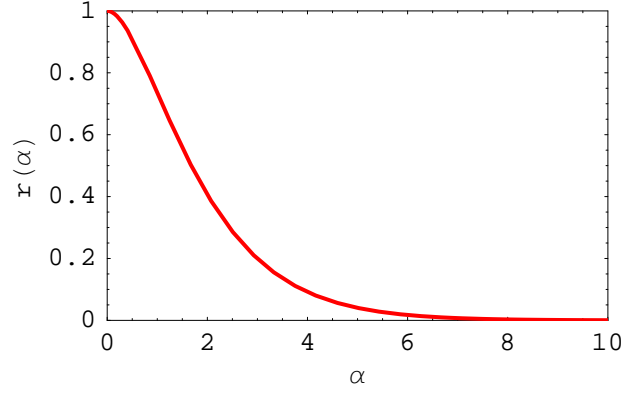


Figura 3.6: Superposição $S_{1,1}^{(1,2)} = S_{1,1}^{(2,1)}$ em função de α , segundo a Eq. (3.32).

e

$$H_{1,1}^{(1,2)} = H_{1,1}^{(2,1)} = -2 E_D e^{-\alpha}. \quad (3.34)$$

Dessa maneira, para determinar os valores de $c_1^{(1)}$ e $c_1^{(2)}$ resolve-se o problema de autovalores apresentado em (3.15), ou seja,

$$\begin{pmatrix} H_{1,1}^{(1,1)} & H_{1,1}^{(1,2)} \\ H_{1,1}^{(1,2)} & H_{1,1}^{(1,1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(1)} \\ c_1^{(2)} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1^{(1)} \\ c_1^{(2)} \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

e obtém-se

$$\left(H_{1,1}^{(1,1)} - E \right)^2 = \left[H_{1,1}^{(1,2)} \right]^2. \quad (3.36)$$

Os valores permitidos para a energia E são

$$E_{\pm} = H_{1,1}^{(1,1)} \pm H_{1,1}^{(1,2)}. \quad (3.37)$$

Substituindo $E = H_{1,1}^{(1,1)} + H_{1,1}^{(1,2)}$ em (3.35) tem-se

$$\begin{pmatrix} -H_{1,1}^{(1,2)} & H_{1,1}^{(1,2)} \\ H_{1,1}^{(1,2)} & -H_{1,1}^{(1,2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(1)} \\ c_1^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

e, portanto,

$$c_1^{(2)} = c_1^{(1)}. \quad (3.39)$$

A função de onda da molécula diatômica que corresponde a essa energia é

$$\psi(x) = c_1^{(1)} [\psi_D(x + a/2) + \psi_D(x - a/2)], \quad (3.40)$$

e, normalizando à unidade, escolhe-se

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_D(x + a/2) + \psi_D(x - a/2)]. \quad (3.41)$$

Quando os orbitais atômicos se combinam linearmente de forma que interferem construtivamente, o orbital molecular obtido é denominado ligante [31]. Pode-se observar a função de onda ligante da molécula diatômica na Fig. 3.7.

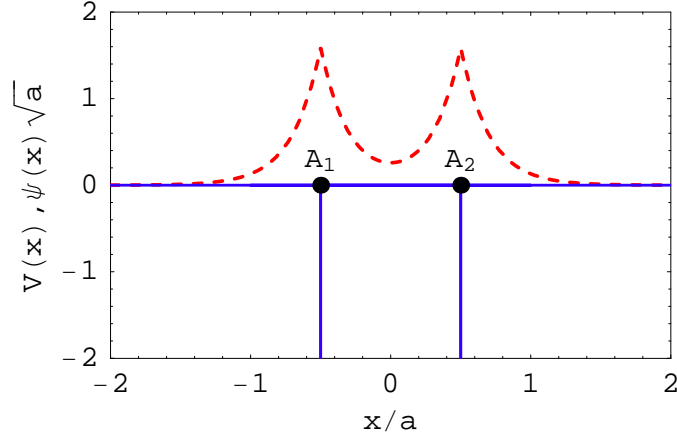


Figura 3.7: Potencial da molécula unidimensional e função de onda ligante, em unidades de $1/\sqrt{a}$, para $\alpha = 5$.

Por outro lado, substituindo $E = H_{1,1}^{(1,1)} - H_{1,1}^{(1,2)}$ em (3.35) tem-se

$$\begin{pmatrix} H_{1,1}^{(1,2)} & H_{1,1}^{(1,2)} \\ H_{1,1}^{(1,2)} & H_{1,1}^{(1,2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(1)} \\ c_1^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.42)$$

$$c_1^{(2)} = -c_1^{(1)}. \quad (3.43)$$

A função de onda diatômica (3.31) fica

$$\psi(x) = c_1^{(1)} [\psi_D(x + a/2) - \psi_D(x - a/2)], \quad (3.44)$$

e normalizando à unidade, escolhe-se

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_D(x + a/2) - \psi_D(x - a/2)]. \quad (3.45)$$

Quando os orbitais atômicos se combinam linearmente de forma que interferem destrutivamente o orbital molecular obtido é denominado anti-ligante [31]. Na Fig. 3.8 pode-se observar que os orbitais atômicos interferem destrutivamente em $x = 0$.

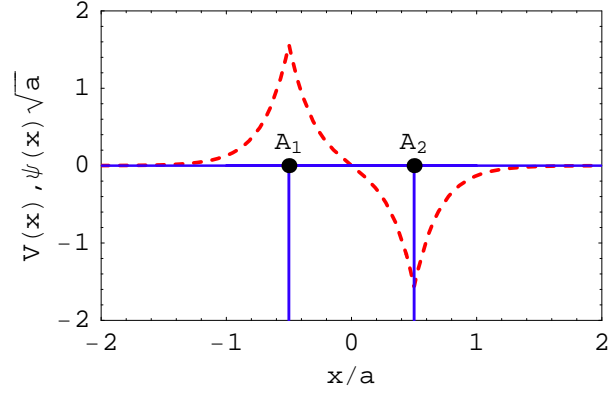


Figura 3.8: Potencial da molécula unidimensional e função de onda anti-ligante, em unidades de $1/\sqrt{a}$, para $\alpha = 5$.

3.4 Método tight binding para um cristal unidimensional

Considera-se um cristal unidimensional de período a com um ou mais átomos por célula. O Hamiltoniano é dado pela expressão

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (3.46)$$

onde $V(x)$ representa o potencial cristalino e é composto por todos os potenciais atômicos, ou seja,

$$V(x) = \sum_{n,s} V^{(s)}(x - na - p_s). \quad (3.47)$$

Nessa soma $V^{(s)}(x)$ representa o potencial do átomo s posicionado na origem.

De acordo com a Eq. (3.8), as funções de Bloch calculadas pelo método tight binding têm a forma

$$\psi_k(x) = \sum_{n,s,j_s} c_{j_s}^{(n,s)}(k) \phi_{j_s}^{(n,s)}(x), \quad (3.48)$$

onde $\phi_{j_s}^{(n,s)}(x)$ é o j_s -ésimo orbital do s -ésimo átomo da célula n . Para simplificar, os orbitais atômicos de uma célula n , assim como feito com o potencial, também são escritos em termos dos orbitais de um átomo centrado na origem. Dessa maneira, definindo $\psi_{j_s}^{(s)}(x)$ como o j_s -ésimo orbital do átomo s centrado na origem, tem-se que

$$\phi_{j_s}^{(n,s)}(x) = \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s). \quad (3.49)$$

Conseqüentemente, a função de onda da Eq. (3.48) fica na forma

$$\psi_k(x) = \sum_{n,s,j_s} c_{j_s}^{(n,s)}(k) \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s). \quad (3.50)$$

É possível encontrar a relação entre os coeficientes que correspondem a diferentes valores de n . Para isso é usada a Eq. (2.16), que é a condição de Bloch. De um lado tem-se

$$\begin{aligned} \psi_k(x+a) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} \sum_{s,j_s} c_{j_s}^{(n,s)}(k) \psi_{j_s}^{(s)}(x - (n-1)a - p_s) \\ &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} \sum_{s,j_s} c_{j_s}^{(n+1,s)}(k) \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Do outro lado obtém-se

$$e^{ika} \psi_k(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \sum_{s,j_s} e^{ika} c_{j_s}^{(n,s)}(k) \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s). \quad (3.52)$$

Então, de acordo com a Eq. (2.16), conclui-se que

$$c_{j_s}^{(n+1,s)}(k) = e^{ika} c_{j_s}^{(n,s)}(k). \quad (3.53)$$

Para justificar essa expressão basta levar em consideração que, devido à sua localização, as funções atômicas $\psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s)$ podem ser consideradas linearmente independentes.

Os termos $c_{j_s}^{(n,s)}(k)$ representam uma seqüência geométrica. Dessa forma, chamando $c_{j_s}^{(0,s)}$, de $c_{j_s}^{(s)}$ conclui-se que

$$c_{j_s}^{(n,s)}(k) = e^{ikna} c_{j_s}^{(s)}(k). \quad (3.54)$$

Conseqüentemente, a Eq. (3.50) toma a forma

$$\psi_k(x) = \sum_n e^{ikna} \sum_{s,j_s} c_{j_s}^{(s)}(k) \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s). \quad (3.55)$$

Para encontrar os coeficientes $c_{j_s}^{(s)}(k)$ o tratamento é análogo ao que foi visto para a Eq. (3.9). No entanto, na Seção 3.3 um único índice ν é suficiente para determinar um átomo. Aqui, para o mesmo propósito, utiliza-se o índice n para a célula e o índice s para o tipo de átomo. Assim a Eq. (3.9) fica

$$\sum_{n',s',j_{s'}} H_{j_s,j_{s'}}^{(n,s;n',s')} c_{j_{s'}}^{(n',s')}(k) = E \sum_{n',s',j_{s'}} S_{j_s,j_{s'}}^{(n,s;n',s')} c_{j_{s'}}^{(n',s')}(k), \quad (3.56)$$

em que

$$H_{j_s,j_{s'}}^{(n,s;n',s')} = \left\langle \phi_{j_s}^{(n,s)}(x) \left| \hat{H} \right| \phi_{j_{s'}}^{(n',s')}(x) \right\rangle = \left\langle \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s) \left| \hat{H} \right| \psi_{j_{s'}}^{(s')}(x - n'a - p_{s'}) \right\rangle \quad (3.57)$$

e

$$S_{j_s, j_{s'}}^{(n, s; n', s')} = \left\langle \phi_{j_s}^{(n, s)}(x) \left| \phi_{j_{s'}}^{(n', s')}(x) \right. \right\rangle = \left\langle \psi_{j_s}^{(s)}(x - na - p_s) \left| \psi_{j_{s'}}^{(s')}(x - n'a - p_{s'}) \right. \right\rangle. \quad (3.58)$$

Como feito na seção anterior, supõe-se que os orbitais de cada átomo formam um conjunto ortonormal e que os orbitais atômicos de diferentes átomos tem superposição desprezível, ou seja,

$$S_{j_s, j_{s'}}^{(n, s; n', s')} = \delta_{n, n'} \delta_{s, s'} \delta_{j_s, j_{s'}}. \quad (3.59)$$

Dessa maneira, utilizando as Eqs. (3.59) e (3.56) obtém-se

$$\sum_{n', s', j_{s'}} H_{j_s, j_{s'}}^{(n, s; n', s')} c_{j_{s'}}^{(n', s')}(k) = E c_{j_s}^{(n, s)}(k). \quad (3.60)$$

A partir disso, utilizando a Eq. (3.54), se obtém

$$\sum_{s', j_{s'}} \sum_{n'} e^{ik(n'-n)a} H_{j_s, j_{s'}}^{(n, s; n', s')} c_{j_{s'}}^{(s')}(k) = E c_{j_s}^{(s)}(k), \quad (3.61)$$

e levando em conta que o Hamiltoniano é periódico, resulta

$$\sum_{s', j_{s'}} \sum_{n'} e^{ik(n'-n)a} H_{j_s, j_{s'}}^{(0, s; n'-n, s')} c_{j_{s'}}^{(s')}(k) = E c_{j_s}^{(s)}(k). \quad (3.62)$$

Resumidamente, os coeficientes dos orbitais atômicos satisfazem

$$\sum_{s', j_{s'}} M_{j_s, j_{s'}}^{(s, s')}(k) c_{j_{s'}}^{(s')}(k) = E c_{j_s}^{(s)}(k), \quad (3.63)$$

onde

$$M_{j_s, j_{s'}}^{(s, s')}(k) = \sum_{n'} e^{ikn'a} H_{j_s, j_{s'}}^{(0, s; n', s')}. \quad (3.64)$$

Baseado no que foi visto, conclui-se que para obter os valores permitidos da energia e a função de onda do cristal basta resolver o problema de autovalores e autovetores da matriz $M_{j_s, j_{s'}}^{(s, s')}(k)$.

Considera-se agora um cristal unidimensional de período a formado por um átomo delta unidimensional em cada célula unitária. As posições atômicas são $x = na + a/2$, com n inteiro, e, conseqüentemente, $p_s = a/2$. O potencial desse cristal é formado pela soma dos potenciais atômicos $U_D(x - na - a/2)$, em que $U_D(x)$ é dado pela Eq. (3.16).

Utilizando as Eqs. (3.16) e (3.47) obtém-se o potencial cristalino

$$V(x) = \sum_{n, s} U_D(x - na - p_s) = -\frac{\hbar^2 \rho}{m} \sum_n \delta(x - na - a/2). \quad (3.65)$$

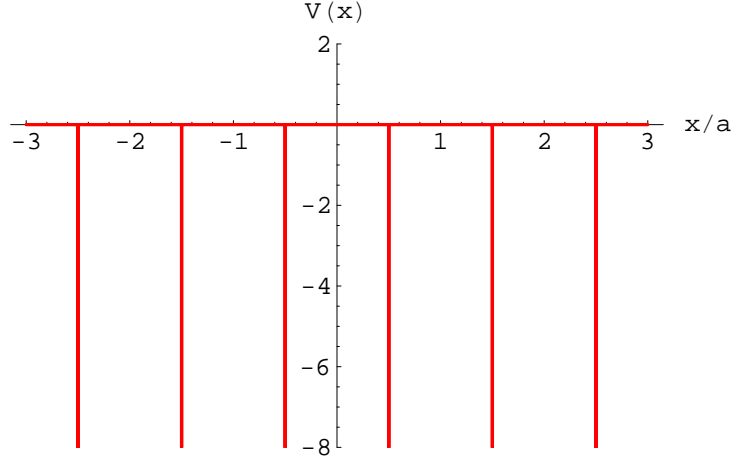


Figura 3.9: Representação esquemática do potencial do cristal de átomos delta unidimensionais.

Esse modelo de cristal formado por átomos delta unidimensionais está representado graficamente na Figura 3.9.

A utilização das Eqs. (3.63) e (3.64) para o modelo considerado fornece a primeira banda de energia, ou seja,

$$E = M_{1,1}^{(1,1)}(k) = \sum_{n'} e^{ikn'a} H_{1,1}^{(0,1;n',1)}, \quad (3.66)$$

em que, segundo a Eq. (3.57),

$$H_{1,1}^{(0,1;n',1)} = \left\langle \psi_1^{(1)} \left(x - \frac{a}{2} \right) \left| \hat{H} \right| \psi_1^{(1)} \left(x - n'a - \frac{a}{2} \right) \right\rangle \quad (3.67)$$

$$= E_D \delta_{n',0} + 2E_D \beta_{n'}, \quad (3.68)$$

com

$$\beta_{n'} = \sum_{n \neq n'} e^{-\alpha(|n|+|n-n'|)} = e^{-\alpha|n'|} \left(|n'| + \frac{2}{e^{2\alpha} - 1} \right). \quad (3.69)$$

Dessa forma, a expressão (3.66) fica

$$E = (1 + 2\beta_0) E_D + 4E_D \sum_{n'=1}^{\infty} \beta_{n'} \cos(kn'a), \quad (3.70)$$

pois $\beta_{-n'} = \beta_{n'}$.

A soma sobre n' na Eq. (3.70) exprime a contribuição de todos os vizinhos de um átomo. Por ser difícil de calcular exatamente, a soma é truncada nos cálculos numéricos. Isso significa que o cálculo é feito com $n' = 1, 2, \dots, n'_{\max}$. Quando α é pequeno, é necessário somar sobre uma quantidade razoável de vizinhos. Isso é ilustrado na Figura 3.10 para $\alpha = 1$. Ali é mostrada a evolução da banda quando n'_{\max} toma os valores 1, 3, 5 e 7.

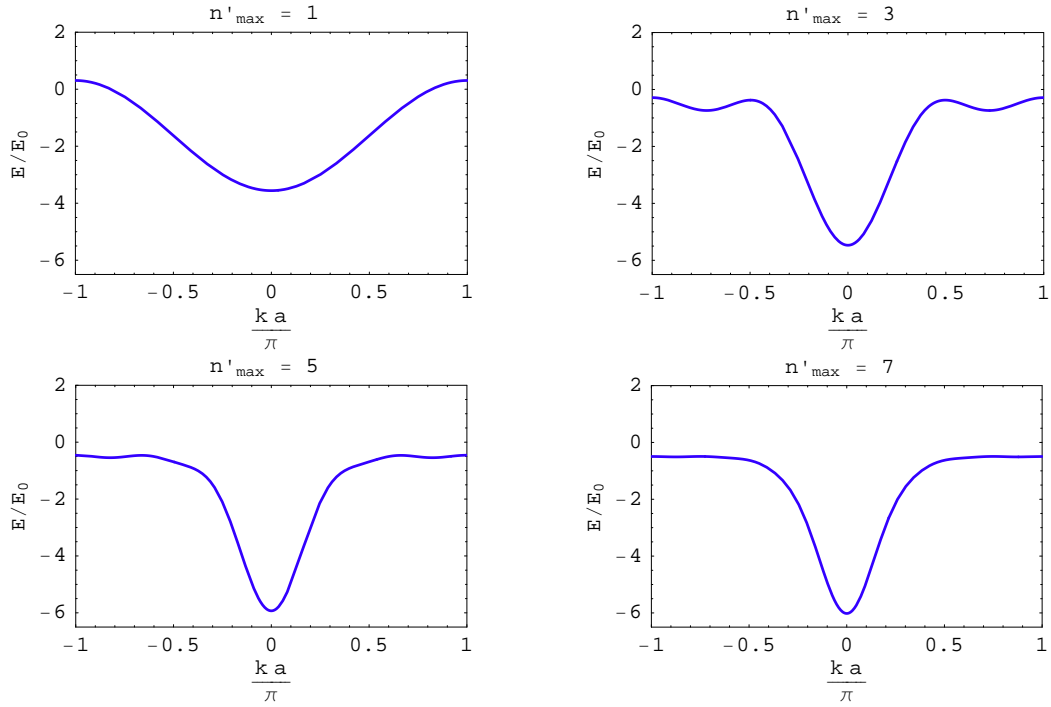


Figura 3.10: Primeira banda de energia obtida pelo método tight binding para $\alpha = 1$, considerando n'_{\max} . A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

Por outro lado, para valores grandes de α , que são aqueles para os quais o método tight binding é mais apropriado, basta considerar apenas os vizinhos mais próximos, ou seja, tomar $n'_{\max} = 1$. Esse é o caso quando $\alpha = 10$. De fato, a Fig. 3.11 mostra que não há diferenças apreciáveis entre os resultados para $n'_{\max} = 1$ e $n'_{\max} = 7$.

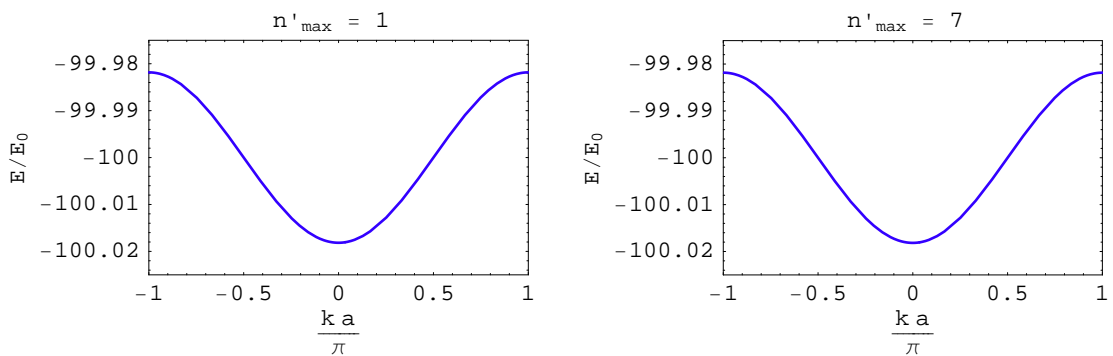


Figura 3.11: Primeira banda de energia obtida pelo método tight binding para $\alpha = 10$, considerando $n'_{\max} = 1$ e $n'_{\max} = 7$. A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

É interessante analisar como dependem de α a energia média e a largura da banda.

De acordo com a Eq. (3.70), o valor médio da energia é

$$\bar{E} = (1 + 2\beta_0) E_D = -\alpha^2 \left(1 + \frac{4}{e^{2\alpha} - 1}\right) E_0, \quad (3.71)$$

em que $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$. Essa lei é mostrada graficamente na Figura 3.12. Em particular, $\bar{E} \approx -1.626 E_0$ e $\bar{E} \approx -100 E_0$ para $\alpha = 1$ e $\alpha = 10$, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com as Figuras 3.10 e 3.11.

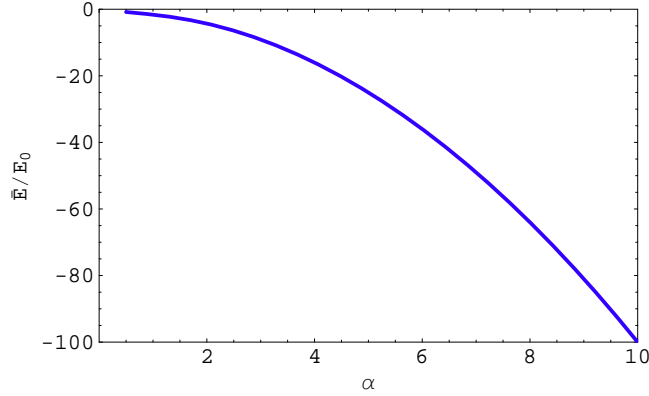


Figura 3.12: Energia média da primeira banda do cristal formado por átomos delta unidimensionais em função de α , de acordo com o método tight binding. A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

A largura ΔE da banda é determinada pelo segundo termo da Eq. (3.70). Nesse termo, várias funções oscilantes superpõem-se e faz-se necessário realizar os cálculos numéricos para determinar a amplitude da oscilação resultante. A Figura 3.13 mostra a dependência da largura com o valor de α . Para $\alpha = 1$ e $\alpha = 10$ obtém-se $\Delta E \approx 5.54 E_0$ e $\Delta E \approx 0.0363 E_0$, respectivamente. Esses valores estão em concordância com as Figuras 3.10 e 3.11.

Na Figura 3.13 pode-se observar a ΔE diminui quando α aumenta. Isso ocorre porque nesse processo os elétrons ficam mais ligados aos átomos e os valores de energia tendem ao nível do átomo isolado. Adicionalmente, para valores grandes de α a largura da banda é determinada pelos vizinhos mais próximos e fica

$$\Delta E \approx 8 |\beta_1 E_D| = 8\alpha^2 \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^{2\alpha} - 1} E_0 \approx 8\alpha^2 e^{-\alpha} E_0. \quad (3.72)$$

Essa aproximação explica o forte decaimento da largura na região de grandes valores de α . A Figura 3.13 permite comparar os resultados do cálculo numérico [linha contínua] e a expressão (3.72) [linha tracejada].

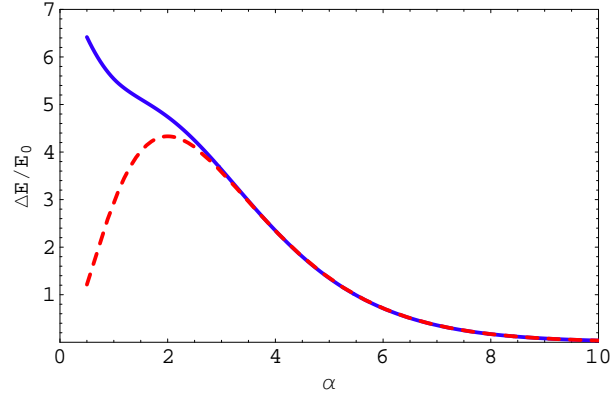


Figura 3.13: Largura da primeira banda do cristal formado por átomos delta unidimensionais em função de α , de acordo com o método tight binding. A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

3.5 Relação entre as funções de Wannier e os orbitais atômicos

Para calcular a função de Wannier da primeira banda do cristal formado por átomos delta unidimensionais, considera-se a função de onda dada pela Eq. (3.55). Nessa equação $s = j_s = 1$, $p_s = a/2$ e $\psi_1^{(1)}(x) = \psi_D(x)$. Portanto,

$$\begin{aligned}\psi_k(x) &= \sum_n e^{ikna} c_1^{(1)}(k) \psi_D\left(x - na - \frac{a}{2}\right) \\ &= c_1^{(1)}(k) \sum_n e^{ikna} \psi_D\left(x - na - \frac{a}{2}\right).\end{aligned}\quad (3.73)$$

Normalizando a função $\psi_k(x)$ à unidade na célula unitária, tem-se

$$1 = \int_0^a |\psi_k(x)|^2 dx = |c_1^{(1)}(k)|^2 \sum_n \int_0^a \left| \psi_D\left(x - na - \frac{a}{2}\right) \right|^2 dx. \quad (3.74)$$

Para calcular a integral é conveniente introduzir a variável $\bar{x} = x - na - a/2$. Assim, a expressão (3.74) fica

$$\begin{aligned}1 &= |c_1^{(1)}(k)|^2 \sum_n \int_{-na-\frac{a}{2}}^{-na+\frac{a}{2}} |\psi_D(\bar{x})|^2 d\bar{x} \\ &= |c_1^{(1)}(k)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_D(x)|^2 dx,\end{aligned}\quad (3.75)$$

e, levando em conta que $\psi_D(x)$ está normalizada, conclui-se que

$$|c_1^{(1)}(k)| = 1. \quad (3.76)$$

Para escrever a função de Wannier considera-se as Eqs. (2.26) e (3.73) e obtém-se

$$\begin{aligned} w(x) &= \sum_n \psi_D \left(x - na - \frac{a}{2} \right) \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ikna} c_1^{(1)}(k) dk \\ &= \sum_n C_{-n} \psi_D \left(x - na - \frac{a}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.77)$$

Aqui, de acordo com a expressão (2.2), tem-se

$$C_{-n} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ikna} c_1^{(1)}(k) dk \quad (3.78)$$

é um coeficiente de Fourier de $c_1^{(1)}(k)$.

Para determinar a função de Wannier mais localizada é preciso que o coeficiente C_{-n} se anule para todos os valores de n exceto para um. Convém denotar por m o valor de n para o qual o coeficiente de Fourier C_{-n} não se anula. Isso significa que

$$C_{-n} = C_{-m} \delta_{n,m}, \quad (3.79)$$

e a função de Wannier fica

$$w(x) = C_{-m} \psi_D \left(x - ma - \frac{a}{2} \right). \quad (3.80)$$

Nesse caso a função de Wannier tem a forma de um orbital atômico.

Não se perde generalidade ao supor que $m = 0$, pois valores diferentes de m produzem funções de Wannier da mesma banda. Portanto, a função de Wannier tem a forma

$$w(x) = C_0 \psi_D \left(x - \frac{a}{2} \right). \quad (3.81)$$

Para achar C_0 escreve-se a série de Fourier de $c_1^{(1)}(k)$, ou seja,

$$c_1^{(1)}(k) = \sum_n e^{ikna} C_n = C_0. \quad (3.82)$$

Então, de acordo com a Eq. (3.76) obtém-se $|C_0| = 1$. Para simplificar, $C_0 = 1$ e resulta

$$w(x) = \psi_D \left(x - \frac{a}{2} \right). \quad (3.83)$$

Conclui-se assim que a função de Wannier mais localizada para a primeira banda do cristal formado por átomos delta unidimensionais coincide com a função de onda atômica. Vale a pena lembrar que esse é um resultado aproximado, pois foi obtido através de método tight binding.

3.6 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo foi apresentado e aplicado o método tight binding para calcular estados eletrônicos numa dimensão. Determinou-se as funções de onda de uma molécula diatômica homonuclear e analisou-se a influência da superposição de orbitais atômicos na solução tight binding desse problema. Aplicou-se a aproximação tight binding num cristal unidimensional formado por átomos delta unidimensionais, afim de se obter as bandas de energia e as funções de Wannier. Foi visto que, quando é aplicado o método tight binding, a função de Wannier mais localizada para a primeira banda do cristal de átomos delta unidimensionais coincide com a função de onda atômica. No entanto, em cristais mais complexos, essas funções podem descrever tanto orbitais atômicos quanto ligações químicas [7, 22]. O cristal unidimensional estudado também é conhecido como modelo de Kronig-Penney, e será tratado, mediante uma outra técnica, no próximo capítulo.

Capítulo 4

Funções de Wannier no modelo Kronig-Penney

4.1 Introdução

Kronig e Penney [11] consideraram um potencial periódico composto por poços quânticos retangulares como ilustrado na Figura 4.1. Em seguida, passaram à condição limite

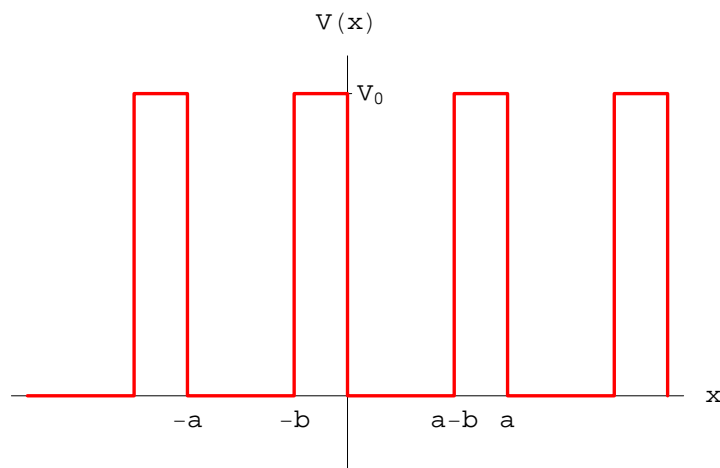


Figura 4.1: Gráfico do potencial formado por poços quânticos retangulares.

$V_0 \rightarrow +\infty$ e $b \rightarrow 0$, ou seja, quando a altura do potencial assume valores infinitamente grandes, as barreiras tornam-se infinitamente estreitas. Esse processo é feito de tal forma que a área $V_0 b$ permanece constante [11, 32]. Dessa maneira, o potencial toma a forma de uma soma de funções delta de Dirac, as quais ficam igualmente espaçadas pelo período a . Esse potencial limite é chamado de potencial de Kronig-Penney ou pente de Dirac.

Em 1991, Pedersen *et al.* [12] investigaram as funções de Wannier para o potencial de Kronig-Penney. Porém, eles consideraram $V_0 < 0$. Portanto, ao fazer o limite $V_0 \rightarrow -\infty$ com $|V_0|b$ constante, resulta o cristal de átomos delta unidimensionais estudado no Capítulo 3. Pedersen e seus colaboradores calcularam as funções de Wannier das quatro bandas inferiores, usando diferentes escolhas da fase das funções de Bloch. Em particular, mostraram que a escolha sugerida por Kohn [8] produz as funções de Wannier mais localizadas. Tais funções foram então denominadas funções de Wannier-Kohn.

No trabalho de Pedersen *et al.* [12], o Hamiltoniano para um elétron no potencial de Kronig-Penney é escrito na forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{\hbar^2 \alpha}{m_e a} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - x_n), \quad (4.1)$$

onde m_e é a massa do elétron livre e

$$x_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) a. \quad (4.2)$$

O parâmetro α é adimensional e caracteriza a intensidade da interação representada pelo potencial. Os cálculos numéricos foram apresentados para $\alpha = 1$ e $\alpha = 10$. Esses valores correspondem às interações fraca e forte, respectivamente. A Fig. 3.9 ilustra, de forma esquemática, o potencial considerado.

Em 2003, Bruno-Alfonso e Hai [17] apresentaram um procedimento para obter as funções de Wannier-Kohn de um potencial unidimensional com simetria de inversão. Da mesma maneira que Kohn [8], eles consideraram bandas simples isoladas. A fase das funções de Bloch que produz funções de Wannier de máxima localização foi escolhida a partir da simetria que as funções de Bloch das bordas das bandas de energia têm nos pontos de simetria do cristal.

Neste capítulo são calculadas e representadas graficamente as funções de Wannier de localização máxima para o modelo de Kronig-Penney. Esses cálculos são realizados mediante a teoria desenvolvida por Bruno-Alfonso e Hai [17]. E, afim de verificar os resultados obtidos, os parâmetros são os mesmos utilizados por Pedersen *et al.* [12].

4.2 Definição da Matriz de Transferência

O conceito de matriz de transferência auxilia na obtenção das funções de Bloch, e a forma da matriz depende do Hamiltoniano considerado. Afim de estabelecer a base

teórica para este e para os seguintes capítulos, considera-se o Hamiltoniano [17]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m^*(x)} \frac{d}{dx} + V(x), \quad (4.3)$$

onde $m^*(x)$ é a massa efetiva do elétron e $V(x)$ é o potencial efetivo. Essas são funções periódicas da posição x com período a . Supõe-se que $m^*(x)$ é seccionalmente contínua [25] e que $V(x) = V_s(x) + V_d(x)$, em que $V_s(x)$ é seccionalmente contínua e

$$V_d(x) = \frac{\hbar^2}{m_e a} \sum_{q,n} \alpha_q \delta(x - p_q - na). \quad (4.4)$$

Nessa soma, o índice n toma todos os valores inteiros e as posições p_q , com $0 \leq p_q < a$, formam um conjunto finito. Além disso, cada parâmetro α_q da interação pode ser positivo ou negativo e m_e é a massa do elétron livre [9, 23]. Esse potencial já foi trabalhado por outros pesquisadores e permite considerar mais de uma delta de Dirac por período [9, 23, 33].

As autofunções $\psi(x)$ de \hat{H} devem ser contínuas. Já para o potencial efetivo considerado, $\varphi(x) = am_e \psi'(x)/m^*(x)$ é seccionalmente contínua. De fato, partindo da Eq. (4.3) pode-se escrever

$$\varphi'(x) = \frac{2m_e a}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi(x). \quad (4.5)$$

Essa expressão permite verificar que $\varphi(x)$ é uma função contínua nos pontos em que $V(x)$ é limitada. Já nos pontos onde a função $V(x)$ é infinita, ou seja, nos pontos $x = p_q + na$, a função $\varphi(x)$ satisfaz a condição

$$\varphi(x^+) - \varphi(x^-) = 2\alpha_q \psi(x), \quad (4.6)$$

onde os índices $^+$ e $^-$ indicam limites laterais. Portanto, $\varphi(x)$ é descontínua nas posições das deltas de Dirac em que $\psi(x)$ não se anula. Para tais pontos é conveniente usar a expressão

$$\varphi(x) = \frac{\varphi(x^-) + \varphi(x^+)}{2}. \quad (4.7)$$

A matriz de transferência $T(E; x, x_0)$ depende da energia E e relaciona os valores $\psi(x_0)$ e $\varphi(x_0)$ com os valores $\psi(x)$ e $\varphi(x)$, quaisquer sejam as posições x_0 e x . Para defini-la, resolve-se a equação de Schrödinger, que é uma equação diferencial linear de segunda ordem. A solução geral para o autovalor E tem a forma

$$\psi(x) = C_1 \psi_{1,E}(x) + C_2 \psi_{2,E}(x), \quad (4.8)$$

em que $\psi_{1,E}(x)$ e $\psi_{2,E}(x)$ são linearmente independentes. Logo, pode-se escrever

$$\begin{pmatrix} \psi(x) \\ \varphi(x) \end{pmatrix} = \Lambda_E(x) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

em que

$$\Lambda_E(x) = \begin{pmatrix} \psi_{1,E}(x) & \psi_{2,E}(x) \\ \varphi_{1,E}(x) & \varphi_{2,E}(x) \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Igualmente, para qualquer outra posição

$$\begin{pmatrix} \psi(x_0) \\ \varphi(x_0) \end{pmatrix} = \Lambda_E(x_0) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Isso permite determinar C_1 e C_2 , e substituí-las em (4.9), para chegar em

$$\begin{pmatrix} \psi(x) \\ \varphi(x) \end{pmatrix} = T(E; x, x_0) \begin{pmatrix} \psi(x_0) \\ \varphi(x_0) \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

com

$$T(E; x, x_0) = \Lambda_E(x) \Lambda_E^{-1}(x_0). \quad (4.13)$$

Portanto, a partir da matriz de transferência $T(E; x, x_0)$ obtém-se as expressões de $\psi(x)$ e $\varphi(x)$, dados os valores de $\psi(x_0)$ e $\varphi(x_0)$.

Pode-se demonstrar que o determinante da matriz de $T(E; x, x_0)$ é igual a 1. Para fazer isso basta considerar Eq. (4.5) e obter

$$\frac{\partial}{\partial x} \det[\Lambda(x)] = \varphi_2'(x)\psi_1(x) - \varphi_1'(x)\psi_2(x) = 0, \quad (4.14)$$

ou seja, o determinante na matriz $\Lambda(x)$ não depende do valor de x . Dessa forma, obtém-se

$$\det [T(E; x, x_0)] = \det[\Lambda(x) \Lambda^{-1}(x_0)] = \frac{\det[\Lambda(x)]}{\det[\Lambda(x_0)]} = 1. \quad (4.15)$$

É importante notar que não pode existir nenhum x_0 tal que $\psi(x_0) = \varphi(x_0) = 0$, pois isso levaria numa autofunção $\psi(x)$ identicamente nula, o que não faz sentido em Mecânica Quântica.

4.3 Simetria de inversão das funções de Bloch

Como foi estabelecido na seção anterior, as funções $V(x)$ e $m^*(x)$ são periódicas com período a , ou seja, $V(x+a) = V(x)$ e $m^*(x+a) = m^*(x)$, para qualquer x . Além

disso, no restante deste capítulo supõe-se que essas funções são pares, ou seja, $V(-x) = V(x)$ e $m^*(-x) = m^*(x)$ para todo x . Portanto, trata-se de um elétron num cristal unidimensional com simetria de inversão em $x = 0$.

É fácil verificar que a posição $x = a/2$ também é um centro de simetria de inversão. De fato, o potencial satisfaz

$$\begin{aligned} V\left(\frac{a}{2} - x\right) &= V\left(-\left(x - \frac{a}{2}\right)\right) = V\left(x - \frac{a}{2}\right) \\ &= V\left(x - \frac{a}{2} + a\right) = V\left(x + \frac{a}{2}\right) = V\left(\frac{a}{2} + x\right), \end{aligned} \quad (4.16)$$

e, analogamente,

$$m^*\left(\frac{a}{2} - x\right) = m^*\left(\frac{a}{2} + x\right). \quad (4.17)$$

Para analisar a simetria das funções de Bloch em relação aos centros de simetria de inversão do cristal, convém considerar o operador \hat{I}_{x_0} . Considerando uma posição fixa x_0 , o operador \hat{I}_{x_0} transforma o argumento de qualquer função $f(x)$ no valor simétrico em relação a x_0 , ou seja, em $x_0 + (x_0 - x) = 2x_0 - x$. Assim, o operador de inversão em relação a x_0 é definido por

$$\hat{I}_{x_0}f(x) = f(2x_0 - x). \quad (4.18)$$

Conseqüentemente, esse operador tem a propriedade

$$\hat{I}_{x_0}^2f(x) = f(x), \quad (4.19)$$

ou seja, duas inversões consecutivas em relação ao mesmo ponto produzem a própria função.

Os autovalores de \hat{I}_{x_0} são -1 e 1 . De fato, se fosse

$$\hat{I}_{x_0}f(x) = \lambda f(x), \quad (4.20)$$

então, de acordo com (4.19) teria-se $\lambda^2 = 1$. As autofunções de \hat{I}_{x_0} para $\lambda = 1$ satisfazem $\hat{I}_{x_0}^2f(x) = f(x)$ e são chamadas pares em x_0 , enquanto as que correspondem a $\lambda = -1$ obedecem $\hat{I}_{x_0}^2f(x) = -f(x)$ e são chamadas ímpares em x_0 .

Se uma função de Bloch $\psi_k(x)$ é par no centro de inversão $x = 0$, então para todo x tem-se

$$\psi_k(x + a) = e^{ika}\psi_k(x), \quad (4.21)$$

$$\psi_k(-x) = \psi_k(x), \quad (4.22)$$

$$\varphi_k(x + a) = e^{ika}\varphi_k(x), \quad (4.23)$$

$$\varphi_k(-x) = -\varphi_k(x), \quad (4.24)$$

com $\varphi_k(x) = am_e \psi'_k(x)/m^*(x)$. Portanto, $\varphi_k(0) = 0$ e, substituindo x por $-a/2$, obtém-se

$$\psi_k(b) = e^{ika} \psi_k(-b), \quad (4.25)$$

$$\psi_k(-b) = \psi_k(b), \quad (4.26)$$

$$\varphi_k(b) = e^{ika} \varphi_k(-b), \quad (4.27)$$

$$\varphi_k(-b) = -\varphi_k(b), \quad (4.28)$$

em que $b = a/2$. Conseqüentemente, chega-se no sistema de equações

$$\begin{cases} \psi_k(b) [e^{ika} - 1] = 0, \\ \varphi_k(b) [e^{ika} + 1] = 0, \end{cases} \quad (4.29)$$

em que é suficiente considerar $-\pi/a < k \leq \pi/a$, ou seja, a primeira zona de Brillouin.

Como $\psi_k(b)$ e $\varphi_k(b)$ não podem ser simultaneamente nulas, chega-se em dois casos: (i) $k = 0$, $\varphi_0(b) = 0$ e $\psi_0(b) \neq 0$ ou (ii) $k = \pi/a$, $\psi_{\pi/a}(b) = 0$ e $\varphi_{\pi/a}(b) \neq 0$. Para simplificar a linguagem, são usados os símbolos Γ e X para denotar os pontos $k = 0$ e $k = \pi/a$ da primeira zona de Brillouin, respectivamente.

No caso (i) tem-se $k = 0$ e, portanto, $\psi_0(x+a) = \psi_0(x)$ e $\psi_0(-x) = \psi_0(x)$. Assim, em analogia com (4.16), obtém-se

$$\psi_0(b-x) = \psi_0(b+x), \quad (4.30)$$

ou seja, $\psi_0(x)$ é par em $x = b = a/2$. Essas funções de Bloch, que correspondem ao ponto Γ e são pares em $x = 0$ e $x = b$ são classificadas como tipo Γ_1 . Elas são determinadas pelas equações

$$\varphi_0(0) = \varphi_0(b) = 0. \quad (4.31)$$

Por outro lado, no caso (ii) em que $k = \pi/a$, valem $\psi_{\pi/a}(x+a) = -\psi_{\pi/a}(x)$ e $\psi_{\pi/a}(-x) = \psi_{\pi/a}(x)$. Novamente de forma similar à expressão (4.16), obtém-se

$$\psi_{\pi/a}(b-x) = -\psi_{\pi/a}(b+x), \quad (4.32)$$

ou seja, $\psi_{\pi/a}(x)$ é ímpar em $x = b = a/2$. Assim, as funções que correspondem ao ponto X e são pares em $x = 0$ e ímpares em $x = b$, são classificadas como tipo X_1 . Elas satisfazem

$$\varphi_{\pi/a}(0) = \psi_{\pi/a}(b) = 0. \quad (4.33)$$

Agora, se uma função de Bloch $\psi_k(x)$ é ímpar no centro de inversão $x = 0$, então

$$\psi_k(x + a) = e^{ika}\psi_k(x), \quad (4.34)$$

$$\psi_k(-x) = -\psi_k(x), \quad (4.35)$$

$$\varphi_k(x + a) = e^{ika}\varphi_k(x), \quad (4.36)$$

$$\varphi_k(-x) = \varphi_k(x), \quad (4.37)$$

para todo x . Portanto, $\psi_k(0) = 0$ e, substituindo x por $-a/2$, obtém-se

$$\psi_k(b) = e^{ika}\psi_k(-b), \quad (4.38)$$

$$\psi_k(-b) = -\psi_k(b), \quad (4.39)$$

$$\varphi_k(b) = e^{ika}\varphi_k(-b), \quad (4.40)$$

$$\varphi_k(-b) = \varphi_k(b). \quad (4.41)$$

Dessa forma chega-se no sistema de equações lineares

$$\begin{cases} \psi_k(b) [e^{ika} + 1] = 0, \\ \varphi_k(b) [e^{ika} - 1] = 0, \end{cases} \quad (4.42)$$

com $-\pi/a < k \leq \pi/a$.

Aqui, novamente, $\psi_k(b)$ e $\varphi_k(b)$ não podem ser simultaneamente nulas. Portanto, há dois casos: (i) $k = 0$, $\psi_0(b) = 0$ e $\varphi_0(b) \neq 0$ ou (ii) $k = \pi/a$, $\varphi_{\pi/a}(b) = 0$ e $\psi_{\pi/a}(b) \neq 0$.

Sendo que no caso (i) tem-se $k = 0$, valem $\psi_0(x + a) = \psi_0(x)$ e $\psi_0(-x) = -\psi_0(x)$. Portanto, em analogia com (4.16), obtém-se

$$\psi_0(b - x) = -\psi_0(b + x), \quad (4.43)$$

ou seja, $\psi_0(x)$ é ímpar em $x = b$. Essas funções de Bloch, que correspondem ao ponto Γ e são ímpares em $x = 0$ e $x = b$ são classificadas como tipo Γ_2 . Elas são determinadas pelas equações

$$\psi_0(0) = \psi_0(b) = 0. \quad (4.44)$$

No caso (ii), $k = \pi/a$ valem $\psi_{\pi/a}(x + a) = -\psi_{\pi/a}(x)$ e $\psi_{\pi/a}(-x) = -\psi_{\pi/a}(x)$. Similarmente à expressão (4.16), obtém-se

$$\psi_{\pi/a}(b - x) = \psi_{\pi/a}(b + x), \quad (4.45)$$

ou seja, $\psi_{\pi/a}(x)$ é par em $x = b$. Assim, as funções que correspondem ao ponto X e são ímpares em $x = 0$ e pares em $x = b$, são classificadas como tipo X_2 . Elas satisfazem

$$\psi_{\pi/a}(0) = \varphi_{\pi/a}(b) = 0. \quad (4.46)$$

As condições que determinam as funções de Bloch dos tipos Γ_1 , X_1 , Γ_2 e X_2 envolvem os valores de $\psi_k(0)$, $\psi_k(b)$, $\varphi_k(0)$ e $\varphi_k(b)$. Portanto, para calcular as energias correspondentes é conveniente definir a matriz de transferência $S(E) = T(E; b, 0)$. Essa matriz relaciona os valores de $\psi(x)$ e $\varphi(x)$ em $x = 0$ com os correspondentes em $x = b$. A partir da Eq. (4.12) tem-se

$$\begin{pmatrix} \psi_k(b) \\ \varphi_k(b) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}(E) & S_{12}(E) \\ S_{21}(E) & S_{22}(E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

Para determinar as energias que correspondem ao tipo de simetria Γ_1 basta substituir (4.31) na Eq. (4.47), isto é,

$$\begin{pmatrix} \psi_0(b) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}(E) & S_{12}(E) \\ S_{21}(E) & S_{22}(E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_0(0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

Logo, chega-se em

$$S_{21}(E) \psi_{j,0}(0) = 0. \quad (4.49)$$

Sabendo que $\psi_0(0)$ e $\varphi_0(0)$ não se anulam simultaneamente, como visto na Seção 4.2, tem-se

$$S_{21}(E) = 0. \quad (4.50)$$

Resolvendo essa equação obtém-se os valores de energia que correspondem às funções de Bloch com simetria do tipo Γ_1 .

Para calcular a energia das funções de Bloch de tipo X_1 utiliza-se a Eq.(4.47), mas levando em conta as condições (4.33). Dessa maneira chega-se na equação:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_{\pi/a}(b) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}(E) & S_{12}(E) \\ S_{21}(E) & S_{22}(E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\pi/a}(0) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.51)$$

e, levando em conta que $\psi_{\pi/a}(0)$ e $\varphi_{\pi/a}(0)$ não se anulam simultaneamente, obtém-se

$$S_{11}(E) = 0. \quad (4.52)$$

Analogamente, para os tipos de simetria Γ_2 e X_2 utiliza-se (4.44) e (4.46), e resultam as equações

$$S_{12}(E) = 0 \quad (4.53)$$

e

$$S_{22}(E) = 0, \quad (4.54)$$

respectivamente.

Resolvendo as Eqs. (4.50), (4.52), (4.53) e (4.54) determina-se a seqüência de tipos de simetria que as bordas de bandas têm à medida que a energia aumenta. Os possíveis tipos de bandas são Γ_1 - X_1 , Γ_2 - X_2 , Γ_1 - X_2 e Γ_2 - X_1 , e a ordem em que eles ocorrem depende dos parâmetros que caracterizam o cristal.

4.4 As bandas de energia

Para obter as bandas de energia é conveniente considerar a matriz de transferência $M(E) = T(E; b, -b)$ em que $b = a/2$. Levando em consideração a condição de Bloch da Eq. (2.16), tem-se

$$\begin{pmatrix} \psi_k(b) \\ \varphi_k(b) \end{pmatrix} = M(E) \begin{pmatrix} \psi_k(-b) \\ \varphi_k(-b) \end{pmatrix} = e^{ika} \begin{pmatrix} \psi_k(-b) \\ \varphi_k(-b) \end{pmatrix}, \quad (4.55)$$

portanto,

$$\begin{pmatrix} M_{11} - e^{ika} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} - e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_k(-b) \\ \varphi_k(-b) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.56)$$

Como já foi visto, $\psi_k(-b)$ e $\varphi_k(-b)$ não podem se anular simultaneamente. Conseqüentemente, os valores de energia permitidos para cada vetor de onda k satisfazem

$$\cos(ka) = \mu(E), \quad (4.57)$$

em que $\mu(E)$ é metade do traço de $M(E)$, ou seja,

$$\mu(E) = \frac{M_{11}(E) + M_{22}(E)}{2}. \quad (4.58)$$

O gráfico da função $\mu(E)$, que é chamado de gráfico de Kramers [8], tem a forma ilustrada nas Figuras 4.2 e 4.6. Isto é, $\mu(E)$ toma valores muito maiores que 1 quando $E \rightarrow -\infty$, e decresce quando E aumenta até atingir um valor mínimo menor ou igual a -1 . A partir daí a função oscila indefinidamente, tendo máximos maiores ou iguais que 1 e mínimos menores ou iguais que -1 . Assim, para cada valor (real) do vetor de onda k , há uma seqüência de valores $E_{j,k}$ com $j = 1, 2, 3, \dots$, que satisfazem a Eq. (4.57). Ao fixar j e variar k obtém-se a j -ésima banda de energias permitidas. Em cada uma dessas bandas

é necessário que $|\mu(E)| \leq 1$. Ao mesmo tempo, as bandas são separadas por intervalos que contêm zeros de $\mu'(E)$ e nos quais $|\mu(E)| \geq 1$. Esses intervalos são chamados gaps. Vale a pena destacar que, quando $\mu'(E) = 0$ e $|\mu(E)| = 1$, ocorre um gap nulo na energia E . Nessa energia duas bandas ficam coladas.

A relação de dispersão $E_{j,k}$ de cada banda apresenta várias propriedades importantes que podem ser visualizadas nas Figuras 4.3 e 4.7. Primeiramente, as bandas têm simetria de inversão em $k = 0$, ou seja,

$$E_{j,-k} = E_{j,k}. \quad (4.59)$$

Também, as bordas das bandas de energia (máximos e mínimos) ocorrem nos pontos Γ e X , e $E_{j,k}$ é monótona entre esses pontos. A função $E_{j,k}$ depende suavemente de k quando uma banda está isolada das outras. Adicionalmente, as bandas têm a periodicidade

$$E_{j,k+2\pi/a} = E_{j,k}. \quad (4.60)$$

As bandas de energia podem ser classificadas de acordo com os tipos de simetria das funções de Bloch nas bordas das bandas. Para fazê-lo convém escrever a matriz de transferência $M(E)$ em termos dos elementos da matriz $S(E)$. Define-se então a matriz auxiliar $R(E) = T(E; -b, 0)$. Por simetria pode-se provar que [17]

$$R(E) = \begin{pmatrix} S_{11} & -S_{12} \\ -S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}. \quad (4.61)$$

Dessa maneira, tem-se

$$\begin{aligned} M(E) &= T(E; b, -b) = T(E; b, 0) T(E; 0, -b) = S(E) R^{-1}(E) \\ &= \begin{pmatrix} S_{11}S_{22} + S_{21}S_{12} & 2S_{11}S_{12} \\ 2S_{22}S_{21} & S_{11}S_{22} + S_{21}S_{12} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Conseqüentemente,

$$\mu(E) = S_{11}S_{22} + S_{21}S_{12} = 1 + 2S_{21}S_{12} = 2S_{11}S_{22} - 1, \quad (4.63)$$

pois,

$$\det[S(E)] = S_{11}S_{22} - S_{12}S_{21} = 1. \quad (4.64)$$

No ponto Γ tem-se $\mu(E) = 1$, portanto, $S_{21}S_{12} = 0$. Isso significa que as funções de Bloch em Γ são de tipo Γ_1 ou Γ_2 . Analogamente, verifica-se que as funções de Bloch em X são de tipo X_1 ou X_2 . Como cada banda tem uma borda em Γ outra em X , há quatro tipos de

banda, segundo a simetria das funções de Bloch: Γ_1-X_1 , Γ_2-X_2 , Γ_1-X_2 e Γ_2-X_1 . Essa classificação é útil na hora de escolher a fase das funções de Bloch que produzem funções de Wannier-Kohn [17].

4.5 Normalização e fase das funções de Bloch

As funções de Bloch são normalizadas à unidade numa célula unitária. Conseqüentemente, de acordo com a Eq. (B.12) do Apêndice B, tem-se

$$\text{Im} [\psi_{j,k}^*(x_0) \varphi_{j,k}(x_0)] = -\frac{m_e a}{\hbar^2 \mu'(E_{j,k})} \text{sen}(ka), \quad (4.65)$$

para qualquer x .

Para as bandas da classe Γ_1-X_1 convém expressar $\varphi_k(0)$ em termos de $\psi_k(0)$. Para isso leva-se em conta a condição de Bloch

$$\begin{pmatrix} \psi_k(b) \\ \varphi_k(b) \end{pmatrix} = e^{ika} \begin{pmatrix} \psi_k(-b) \\ \varphi_k(-b) \end{pmatrix}. \quad (4.66)$$

Utilizando a expressão (4.47) e a matriz $R(E) = T(E; -b, 0)$ tem-se

$$S(E_k) \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix} = e^{ika} R(E_k) \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix}, \quad (4.67)$$

e

$$R^{-1}(E_k) S(E_k) \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix} = e^{ika} \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix}. \quad (4.68)$$

Substituindo (4.61) em (4.68) e utilizando a Eq. (4.63), obtém-se

$$\begin{pmatrix} \cos(ka) & 2S_{12}S_{22} \\ 2S_{21}S_{11} & \cos(ka) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix} = e^{ika} \begin{pmatrix} \psi_k(0) \\ \varphi_k(0) \end{pmatrix}, \quad (4.69)$$

e conseqüentemente,

$$\varphi_k(0) = \frac{i \text{sen}(ka)}{2S_{12}S_{22}} \psi_k(0). \quad (4.70)$$

Então, substituindo (4.70) em (4.65) chega-se em

$$|\psi_k(0)| = \sqrt{-\frac{S_{12}S_{22}}{\beta_k}}, \quad (4.71)$$

em que $\beta_k = \hbar^2 \mu'(E_k)/(2m_e a)$. Isso permite escolher $\psi_k(0) = |\psi_k(0)| > 0$ para todo vetor de onda k .

De maneira análoga, para bandas do tipo Γ_2-X_2 escreve-se $\psi_k(0)$ em termos de $\varphi_k(0)$. Assim, da Eq. (4.69) obtém-se

$$\psi_k(0) = \frac{i \operatorname{sen}(ka)}{2S_{21}S_{11}}\varphi_k(0), \quad (4.72)$$

e substituindo na Eq. (4.65) chega-se em

$$|\varphi_k(0)| = \sqrt{\frac{S_{21}S_{11}}{\beta_k}}. \quad (4.73)$$

Então escolhe-se $\varphi_k(0) = |\varphi_k(0)| > 0$ para todo k .

Banda	$\psi_k(0)$	$\varphi_k(0)$
Γ_1-X_1	$\sqrt{-\frac{S_{12}S_{22}}{\beta_k}}$	$\frac{\alpha_k\psi_k(0)}{S_{12}S_{22}}$
Γ_2-X_2	$\frac{\alpha_k\varphi_k(0)}{S_{21}S_{11}}$	$\sqrt{\frac{S_{21}S_{11}}{\beta_k}}$
Banda	$\psi_k(b)$	$\varphi_k(b)$
Γ_1-X_2	$\sqrt{-\frac{S_{11}S_{12}}{\beta_k}}$	$\frac{\alpha_k\psi_k(b)}{S_{11}S_{12}}$
Γ_2-X_1	$\frac{\alpha_k\varphi_k(b)}{S_{22}S_{21}}$	$\sqrt{\frac{S_{22}S_{21}}{\beta_k}}$

Tabela 4.1: Escolha de fase das funções de Bloch normalizadas, em que $\alpha_k = i \operatorname{sen}(ka)/2$ e $\beta_k = \hbar^2 \mu'(E_k)/(2m_e a)$.

Para as bandas tipo Γ_1-X_2 escreve-se $\varphi_k(b)$ em termos de $\psi_k(b)$, ou seja,

$$\varphi_k(b) = \frac{i \operatorname{sen}(ka)}{2S_{11}S_{12}}\psi_k(b), \quad (4.74)$$

e, de maneira semelhante aos casos anteriores fica

$$\psi_k(b) = |\psi_k(b)| = \sqrt{-\frac{S_{11}S_{12}}{\beta_k}} > 0. \quad (4.75)$$

Por último, para as bandas Γ_2-X_1 tem-se $\psi_k(b)$ em termos de $\varphi_k(b)$ e tem-se

$$\psi_k(b) = \frac{i \operatorname{sen}(ka)}{2S_{22}S_{21}}\varphi_k(b), \quad (4.76)$$

e

$$\varphi_k(b) = |\varphi_k(b)| = \sqrt{\frac{S_{22}S_{21}}{\beta_k}} > 0. \quad (4.77)$$

A escolha de fase e a normalização das funções de Bloch para cada tipo de banda é determinada pelos valores na Tabela 4.1. Pode-se demonstrar que as funções de Bloch resultantes têm a propriedade

$$\psi_{j,-k}(x) = \psi_{j,k}^*(x). \quad (4.78)$$

Como consequência disso, as funções de Wannier correspondentes são reais. De fato,

$$\begin{aligned} w_j^*(x) &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}^*(x) dk = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,-k}(x) dk \\ &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}(x) dk = w_j(x). \end{aligned} \quad (4.79)$$

As condições da Tabela 4.1 também estabelecem propriedades de simetria para as funções de Bloch. Para as bandas de tipo Γ_1-X_1 , Γ_2-X_2 , Γ_1-X_2 e Γ_2-X_1 , essas funções obedecem

$$\psi_{-k}(x) = \psi_k(-x), \quad (4.80)$$

$$\psi_{-k}(x) = -\psi_k(-x), \quad (4.81)$$

$$\psi_{-k}(x) = \psi_k(a-x) \quad (4.82)$$

e

$$\psi_{-k}(x) = -\psi_k(a-x), \quad (4.83)$$

respectivamente.

4.6 Simetria das funções de Wannier

As condições de simetria das funções de Bloch determinam a simetria das funções de Wannier-Kohn. Assim, para as bandas de tipo Γ_1-X_1 , Γ_2-X_2 , Γ_1-X_2 e Γ_2-X_1 , as equações (2.26) e de (4.80) a (4.83) permitem obter $w(-x) = w(x)$, $w(-x) = -w(x)$, $w(a-x) = w(x)$ e $w(a-x) = -w(x)$, respectivamente. Isso significa que as funções de Wannier das bandas Γ_1-X_1 e Γ_2-X_2 são pares e ímpares em $x = 0$, respectivamente. Por outro lado, para bandas de tipo Γ_1-X_2 e Γ_2-X_1 , as funções de Wannier são pares e ímpares em $x = b$, respectivamente. Essas conclusões estão resumidas na Tabela 4.2.

Banda	$w(x)$
Γ_1-X_1	par em $x = 0$
Γ_2-X_2	ímpar em $x = 0$
Γ_1-X_2	par em $x = b$
Γ_2-X_1	ímpar em $x = b$

Tabela 4.2: Simetria das funções de Wannier-Kohn.

4.7 Resultados Numéricos

Nesta seção são calculadas e representadas graficamente as bandas de energia e as funções de Wannier-Kohn do modelo de Kronig-Penney estudado por Pedersen *et al.* [12]. Para isso, é conveniente obter a matriz $S(E)$ e a função $\mu(E)$ definidas na Seção 4.4.

Considera-se o Hamiltoniano da Eq. (4.1) em que $m^*(x) = m_e$ para todo x . Portanto, para todo x entre $-b$ e b vale a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\psi''(x) = E\psi(x). \quad (4.84)$$

A solução geral dessa equação diferencial é

$$\psi(x) = C_1 \sin(qx) + C_2 \cos(qx), \quad (4.85)$$

e, conseqüentemente,

$$\varphi(x) = qa C_1 \cos(qx) - qa C_2 \sin(qx), \quad (4.86)$$

onde $x \in (-b, b)$, $\varphi(x) = a\psi'(x)$ e $q = \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Comparando com a Eq. (4.8), identifica-se as soluções linearmente independentes

$$\psi_{1,E}(x) = \sin(qx) \text{ e } \psi_{2,E}(x) = \cos(qx). \quad (4.87)$$

Assim, pode-se usar (4.12) e (4.13) para obter matrizes de transferência entre quaisquer dois pontos no intervalo $(-b, b)$.

Para obter a matriz de transferência de 0 até b , age-se em duas etapas. Primeiro são determinados os limites de $\psi(x)$ e $\varphi(x)$ quando x tende a b por valores menores que b . Utilizando as Eqs. (4.12) e (4.13) obtém-se

$$\begin{pmatrix} \psi(b^-) \\ \varphi(b^-) \end{pmatrix} = T(E; b^-, 0) \begin{pmatrix} \psi(0) \\ \varphi(0) \end{pmatrix}, \quad (4.88)$$

em que

$$\begin{aligned} T(E; b^-, 0) &= \begin{pmatrix} \text{sen}(qb) & \cos(qb) \\ qa \cos(qb) & -qa \text{sen}(qb) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ qa & 0 \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(qb) & \frac{1}{qa} \text{sen}(qb) \\ -qa \text{sen}(qb) & \cos(qb) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.89)$$

Em seguida, são consideradas as Eqs. (4.6) e (4.7) para o ponto de singularidade $x = b$ e resultam as equações

$$\begin{aligned} \varphi(b^+) - \varphi(b^-) &= -2\alpha\psi(b), \\ \varphi(b^+) + \varphi(b^-) &= 2\varphi(b). \end{aligned} \quad (4.90)$$

Daí obtém-se

$$\begin{pmatrix} \psi(b) \\ \varphi(b) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi(b^-) \\ \varphi(b^-) - \alpha\psi(b^-) \end{pmatrix} = T(E; b, b^-) \begin{pmatrix} \psi(b^-) \\ \varphi(b^-) \end{pmatrix}, \quad (4.91)$$

onde

$$T(E; b, b^-) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\alpha & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.92)$$

Combinando (4.89) e (4.92) obtém-se

$$\begin{aligned} S(E) &= T(E; b, 0) = T(E; b, b^-) T(E; b^-, 0) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\alpha & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(qb) & \frac{1}{qa} \text{sen}(qb) \\ -qa \text{sen}(qb) & \cos(qb) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(qb) & \frac{1}{qa} \text{sen}(qb) \\ -\alpha \cos(qb) - qa \text{sen}(qb) & -\frac{\alpha}{qa} \text{sen}(qb) + \cos(qb) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.93)$$

Para determinar a energia dos estados de tipo Γ_1 , Γ_2 , X_1 e X_2 , basta encontrar os zeros de $S_{21}(E)$, $S_{12}(E)$, $S_{11}(E)$ e $S_{22}(E)$, respectivamente. Vale a pena notar que para valores negativos de E o valor de q é um número imaginário puro. Portanto, afim de facilitar a resolução das equações, convém considerar

$$q = \begin{cases} |q|, & \text{se } E \geq 0 \\ i|q|, & \text{se } E < 0. \end{cases} \quad (4.94)$$

e introduzir a variável auxiliar $\xi = |q|b = |q|a/2$.

Em termos de ξ , as Eqs. (4.50), (4.52), (4.53) e (4.54) ficam $g_1(\xi) = 0$, $g_2(\xi) = 0$, $h_1(\xi) = 0$ e $h_2(\xi) = 0$, respectivamente, com

$$g_1(\xi) = \begin{cases} -\alpha \cos(\xi) - 2\xi \operatorname{sen}(\xi), & \text{se } \xi \geq 0, \\ -\alpha \cosh(\xi) + 2\xi \operatorname{senh}(\xi), & \text{se } \xi < 0, \end{cases} \quad (4.95)$$

$$g_2(\xi) = \begin{cases} \frac{\operatorname{sen}(\xi)}{2\xi}, & \text{se } \xi > 0, \\ \frac{1}{2}, & \text{se } \xi = 0, \\ \frac{\operatorname{senh}(\xi)}{2\xi}, & \text{se } \xi < 0, \end{cases} \quad (4.96)$$

$$h_1(\xi) = \begin{cases} \cos(\xi), & \text{se } \xi \geq 0, \\ \cosh(\xi), & \text{se } \xi < 0, \end{cases} \quad (4.97)$$

e

$$h_2(\xi) = \begin{cases} -\frac{\alpha}{2\xi} \operatorname{sen}(\xi) + \cos(\xi), & \text{se } \xi > 0, \\ 1 - \frac{\alpha}{2}, & \text{se } \xi = 0, \\ -\frac{\alpha}{2\xi} \operatorname{senh}(\xi) + \cosh(\xi), & \text{se } \xi < 0. \end{cases} \quad (4.98)$$

Os zeros de $g_2(\xi)$ e $h_1(\xi)$ são determinados analiticamente. As soluções são, respectivamente, $\xi = n\pi - \pi/2$ e $\xi = n\pi$, em que n é inteiro e estritamente positivo. Elas correspondem a funções de Bloch de tipo Γ_2 e X_1 . Por outro lado, para calcular os zeros de $g_1(\xi)$ e $h_2(\xi)$, é necessário implementar um cálculo numérico. No entanto, pela simplicidade das equações, é possível fazer uma resolução gráfica. Para isso, basta separar a parte linear $\eta(\xi) = 2\xi/\alpha$ da parte trigonométrica. Com isso, a energia das funções de Bloch de tipo Γ_1 e X_2 satisfaz $\eta(\xi) = \vartheta_1(\xi)$ e $\eta(\xi) = \vartheta_2(\xi)$, respectivamente. Aqui as novas funções são

$$\vartheta_1(\xi) = \begin{cases} -\operatorname{cotg}(\xi), & \text{se } \xi > 0, \\ \operatorname{cotgh}(\xi), & \text{se } \xi < 0, \end{cases} \quad (4.99)$$

e

$$\vartheta_2(\xi) = \begin{cases} \operatorname{tg}(\xi), & \text{se } \xi = 0, \\ 1 - \frac{2}{\alpha}, & \text{se } \xi > 0, \\ \operatorname{tgh}(\xi), & \text{se } \xi < 0. \end{cases} \quad (4.100)$$

Uma vez calculados os zeros dos elementos da matriz $S(E)$, é possível classificar as bandas. Para isso basta colocar os zeros em ordem crescente de energia e formar pares com os tipos de simetria correspondentes. Por exemplo, quando a coleção ordenada de zeros corresponde a $\Gamma_1, X_2, X_1, \Gamma_2, \Gamma_1, X_1, \dots$, então a classificação das três bandas inferiores é $\Gamma_1-X_2, \Gamma_2-X_1$ e Γ_1-X_1 .

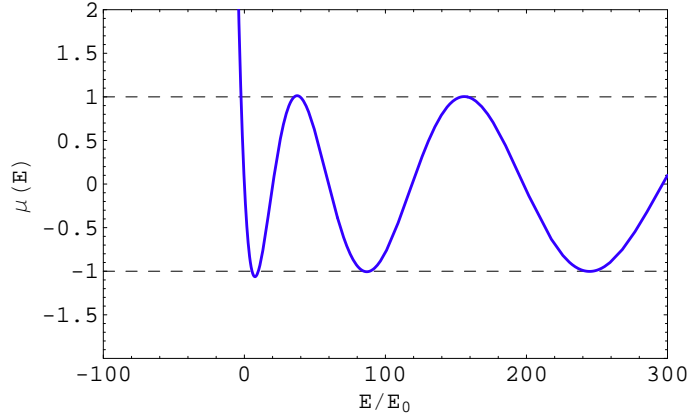


Figura 4.2: Gráfico de Kramers para o potencial de Kronig-Penney com $\alpha = 1$.

Para obter a relação entre a energia e o vetor de onda é necessário resolver a Eq. (4.57), em que $\mu(E)$ é calculada a partir de $S(E)$ mediante a Eq. (4.93). O resultado é

$$\cos(ka) = \mu(E) = \cos(qa) - \frac{\alpha}{qa} \text{sen}(qa), \quad (4.101)$$

mas, para facilitar a representação gráfica, convém usar novamente a variável auxiliar $\xi = E/(2\sqrt{E_0|E|})$, em que $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$. Essa variável é definida a partir da Eq. (4.94) e satisfaz $E = 4E_0\xi|\xi|$. Portanto, a função $\mu(E)$ fica

$$\mu(E) = \begin{cases} \cos(2\xi) - \frac{\alpha}{2\xi} \text{sen}(2\xi), & \text{se } \xi > 0 \\ 1 - \alpha, & \text{se } \xi = 0 \\ \cosh(2\xi) - \frac{\alpha}{2\xi} \text{senh}(2\xi), & \text{se } \xi < 0. \end{cases} \quad (4.102)$$

4.7.1 Funções de Wannier-Kohn para interação fraca

Nesta seção são calculadas bandas de energia e funções de Wannier-Kohn do modelo de Kronig-Penney, com $\alpha = 1$. Esse valor corresponde ao caso de interação fraca considerado por Perderson *et. al* [12].

A Figura 4.2 mostra o gráfico de Kramers obtido a partir da Eq. (4.101). Então, conhecida a função $\mu(E)$, são calculadas as bandas de energia mediante resolução numérica da Eq. (4.57). O resultado para $\alpha = 1$ é mostrado na Figura 4.3. Ali também é mostrada a simetria das funções de Bloch nos extremos de cada banda. Para fazer essa identificação, as soluções analíticas de $g_2(\xi) = 0$ e $h_1(\xi) = 0$ são mostradas na Figura 4.4. Também, estão representados os gráficos de $\eta(\xi) = 2\xi/\alpha$ (reta) e $\vartheta_1(\xi)$ (curva pontilhada). As suas intersecções correspondem às funções de Bloch de tipo Γ_1 . A energia dos estados de tipo X_2 são obtidas pela intersecção da mesma reta com o gráfico de $\vartheta_2(\xi)$ (curva contínua).

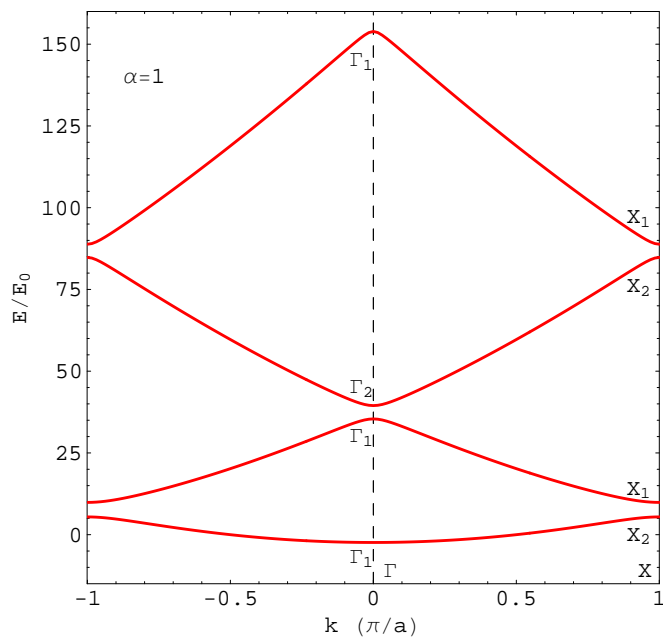


Figura 4.3: Estrutura de bandas do modelo de Kronig-Penney para $\alpha = 1$. Os símbolos Γ_1 , Γ_2 , X_1 e X_2 indicam o tipo de função de Bloch em cada extremo de banda.

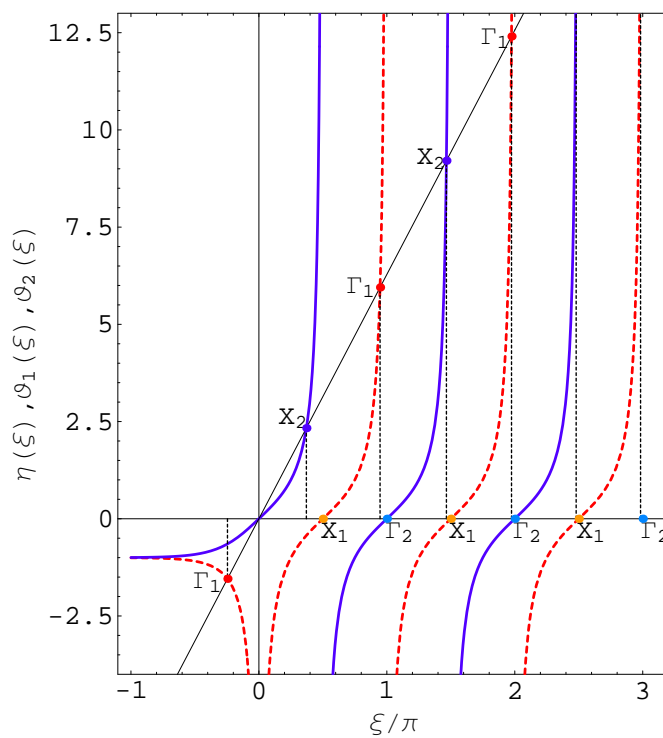


Figura 4.4: Determinação gráfica da energia das funções de Bloch de tipo Γ_1 e X_2 para o potencial de Kronig-Penney com $\alpha = 1$.

Usando a Figura 4.4 é fácil classificar as bandas de acordo com a simetria dos estados de Bloch nos seus extremos. Em ordem crescente do índice das bandas obtém-se a classificação Γ_1-X_2 , Γ_1-X_1 , Γ_2-X_2 , Γ_1-X_1 , Γ_2-X_2 , \dots , Γ_1-X_1 , Γ_2-X_2 , \dots . Então, fazendo uso da Tabela 4.1, pode-se escolher a fase das funções de Bloch que produz as funções de Wannier-Kohn.

Como a primeira banda é da classe Γ_1-X_2 , a Tabela 4.2 indica que a função de Wannier-Kohn correspondente é par em $x = b$. Também, a classe das bandas superiores alterna entre Γ_1-X_1 e Γ_2-X_2 . Logo, as bandas de índice par, que são da classe Γ_1-X_1 , têm funções Wannier-Kohn pares em $x = 0$. Já as bandas de índice ímpar, com exceção da primeira, são da classe Γ_2-X_2 e a função de Wannier-Kohn é ímpar em relação a $x = 0$. A boa localização e as propriedades de simetria das funções de Wannier mencionadas podem ser visualizadas na Figura 4.5.

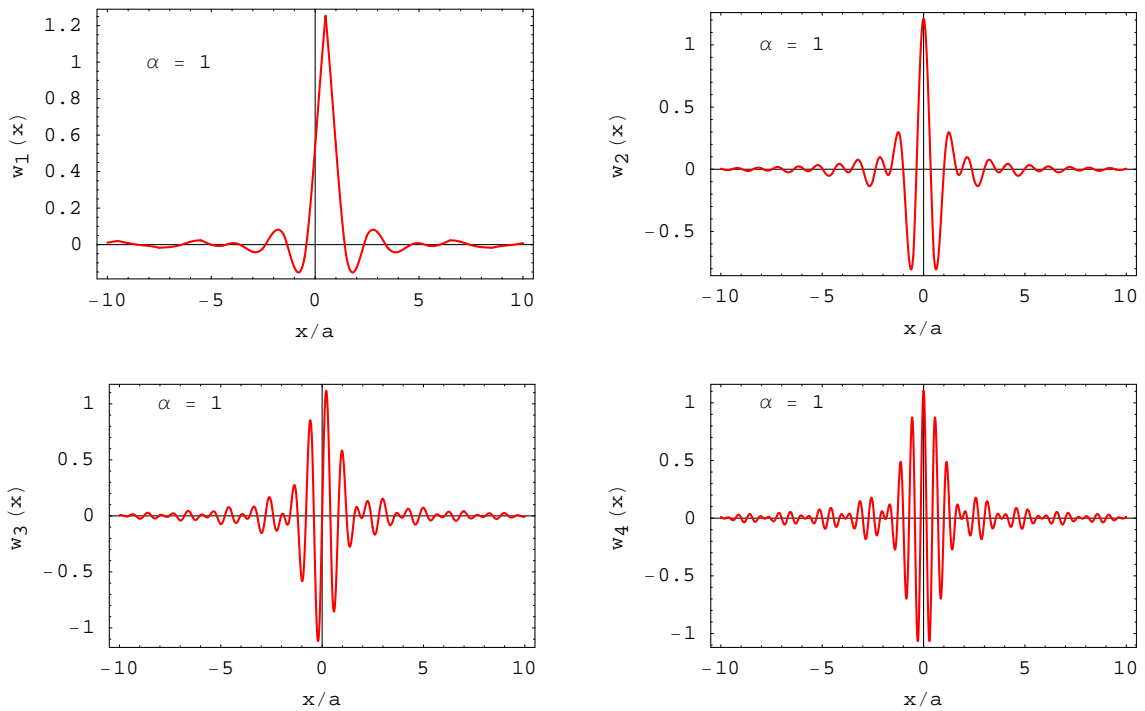


Figura 4.5: Funções de Wannier-Kohn, em unidades de $1/\sqrt{a}$, das quatro bandas inferiores para o modelo de Kronig-Penney com $\alpha = 1$.

Comparando a Figura 4.5 com a Figura 5 do trabalho de Pedersen *et al.* [12], as funções de Wannier-Kohn das duas bandas inferiores foram reproduzidas. Por outro lado, as funções de Wannier-Kohn das bandas terceira e quarta têm apenas uma diferença de sinal.

4.7.2 Funções de Wannier-Kohn para interação forte

Para estudar o caso de interação forte, usa-se $\alpha = 10$. A Figura 4.6 mostra o gráfico de Kramers de $\mu(E)$ obtido a partir da Eq. (4.101). A partir daí, é de esperar-se que a primeira banda seja essencialmente plana. Isso é verificado na Figura 4.7, na qual são mostradas também as bandas da segunda à quarta.

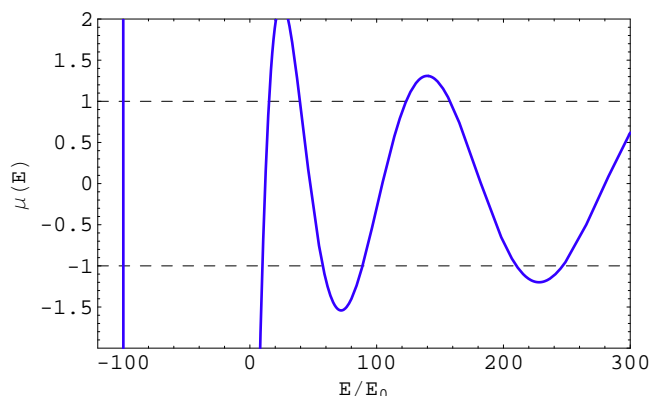


Figura 4.6: Gráfico de Kramers para o potencial de Kronig-Penney com $\alpha = 10$.

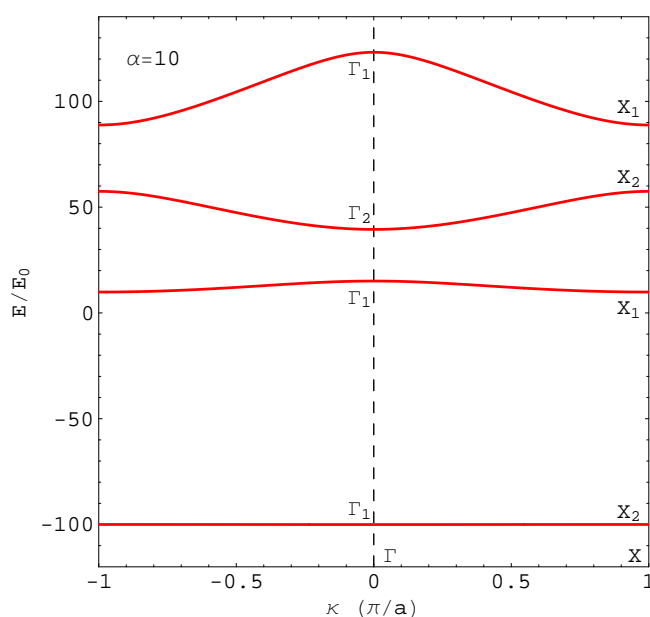


Figura 4.7: Estrutura de bandas do modelo de Kronig-Penney para $\alpha = 10$. Os símbolos Γ_1 , Γ_2 , X_1 e X_2 indicam o tipo de função de Bloch em cada extremo de banda.

Na Figura 4.8 são apresentadas as resoluções gráficas para as funções de Bloch dos tipos Γ_1 e X_2 . Também são mostradas as soluções para os tipos Γ_2 e X_1 . Isso permite concluir que a classificação das bandas de energia é a mesma para $\alpha = 10$ do que para

$\alpha = 1$. Logo, a simetria das funções de Wannier-Kohn também coincide, o que pode ser verificado na Figura 4.9.

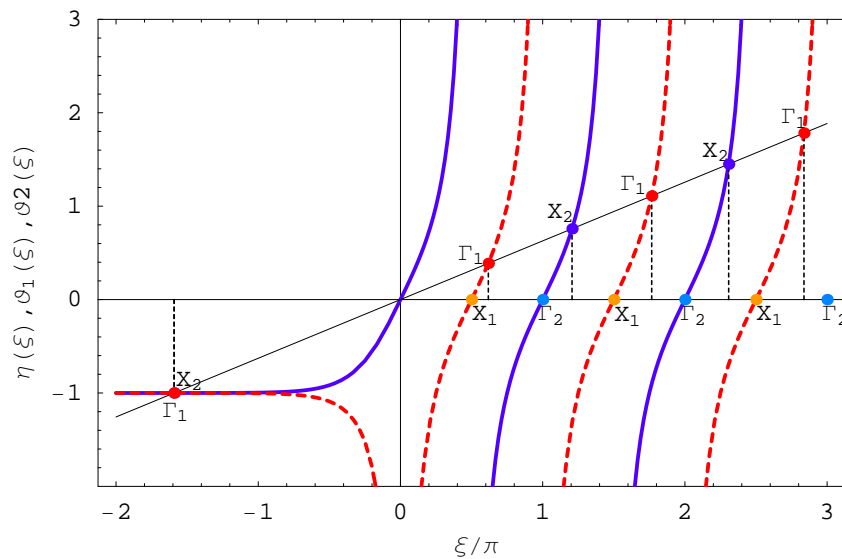


Figura 4.8: Determinação gráfica da energia das funções de Bloch de tipo Γ_1 e X_2 para o potencial de Kronig-Penney com $\alpha = 10$.

Ao comparar a Figura 4.9 com a Figura 6 de Pedersen *et al.* [12], conclui-se que há excelente acordo. Apenas uma diferença de sinal para a terceira e a quarta bandas pode ser notada.

É importante notar, mediante comparação entre as Figuras 4.5 e 4.9, que as funções de Wannier-Kohn no caso de interação forte ($\alpha = 10$) são mais localizadas do que para a interação fraca ($\alpha = 1$). O caso da interação forte é discutido em maiores detalhes na seção que segue.

4.8 Análise do método tight binding para o modelo de Kronig-Penney

Neste capítulo foi aplicada a técnica da matriz de transferência para calcular as bandas de energia, as funções de Bloch e as funções de Wannier-Kohn, para o modelo de Kronig-Penney. Por outro lado, o mesmo problema foi resolvido no capítulo anterior, só que usado o método tight binding. Nesta seção é apresentada uma comparação entre os dois métodos. Como o método da matriz de transferência não inclui aproximações, além das

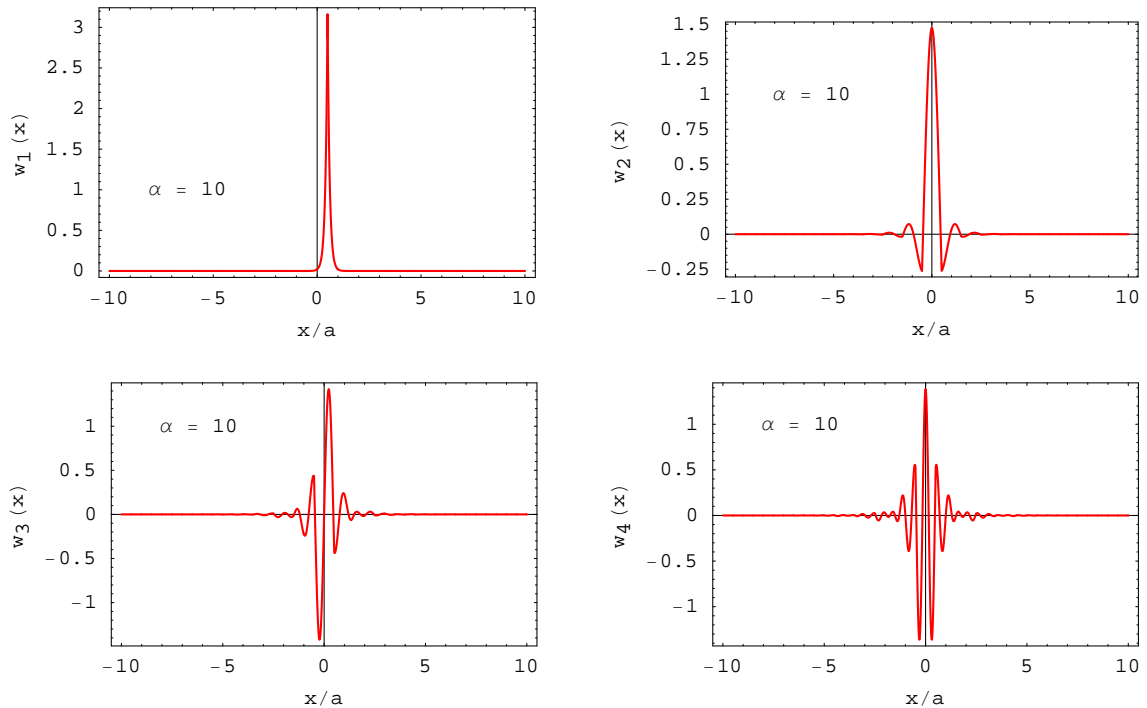


Figura 4.9: Funções de Wannier-Kohn, em unidades de $1/\sqrt{a}$ das quatro bandas inferiores, para o modelo de Kronig-Penney com $\alpha = 10$.

envolvidas no cálculo numérico, os seus resultados serão chamados de solução exata.

A Fig. 4.10 apresenta a primeira banda de energia do modelo Kronig-Penney tomando $\alpha = 1$. A curva tracejada representa a forma exata da primeira banda, enquanto a linha contínua foi obtida mediante o método tight binding. A grande diferença entre os resultados justifica-se pelas discussões do Capítulo 3. De fato, para $\alpha = 1$ a superposição dos orbitais atômicos é apreciável e a precisão do método tight binding fica comprometida.

Para $\alpha = 10$, a Fig. 4.11 apresenta a primeira banda de energia do modelo Kronig-Penney. A curva tracejada representa a forma exata da primeira banda, e a linha contínua representa a primeira banda obtida através da aproximação tight binding. Nota-se que os resultados são praticamente indistinguíveis, como previsto no Capítulo 3.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 apresenta-se a energia média e a largura da primeira banda de energia do modelo de Kronig-Penney como funções de α . As curvas tracejadas são os resultados da técnica da matriz de transferência, e as linhas contínuas correspondem à aproximação tight binding. Como esperado, os resultados do método tight binding são bem melhores para valores grandes de α .

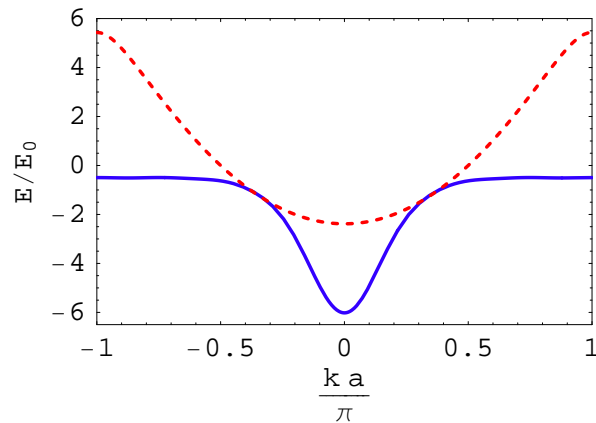


Figura 4.10: Comparação entre os resultados da técnica da matriz de transferência (curva tracejada) e do método tight binding (curva contínua) para a primeira banda do modelo de Kronig-Penney com $\alpha = 1$. A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

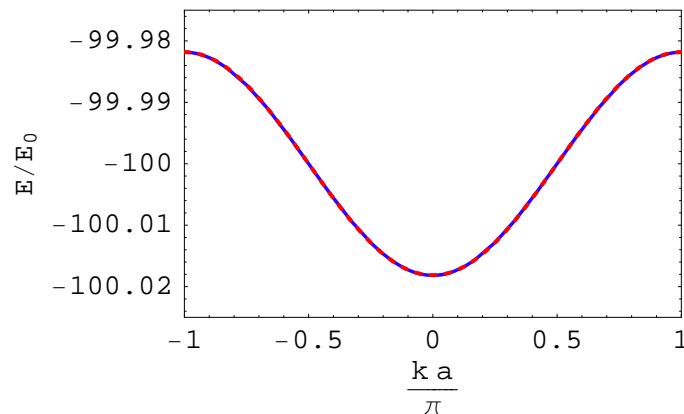


Figura 4.11: Comparação entre os resultados da técnica da matriz de transferência (curva tracejada) e do método tight binding (curva contínua) para a primeira banda do modelo de Kronig-Penney com $\alpha = 1$. A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

De acordo com a Eq. (3.83), as funções de Wannier-Kohn do modelo Kronig-Penney devem imitar o orbital atômico para valores grandes de α . A Fig. 4.15 mostra que existem grandes diferenças entre a solução exata e a aproximação tight binding para $\alpha = 1$. Por outro lado, para $\alpha = 10$, a Fig. 4.14 mostra que a função de Wannier-Kohn é praticamente indistinguível da função de onda do átomo delta unidimensional.

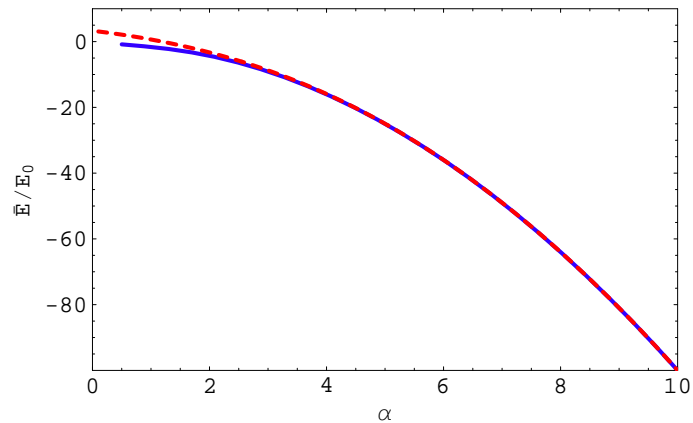


Figura 4.12: Comparação entre a energia média da primeira banda obtida pela matriz de transferência (curva tracejada) e pelo método tight binding (linha contínua). A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

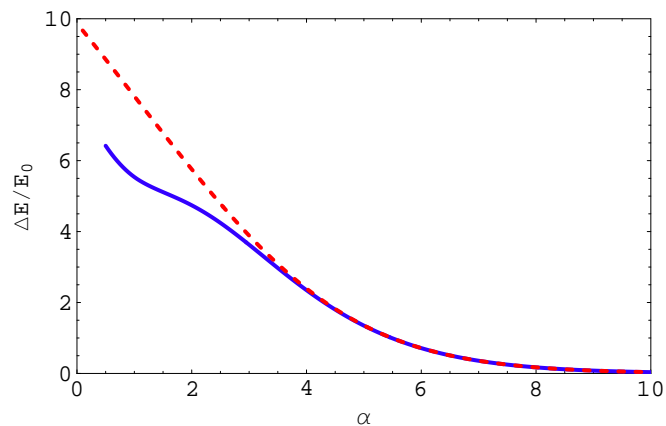


Figura 4.13: Comparação entre a largura da primeira banda obtida pela matriz de transferência (curva tracejada) e pelo método tight binding (linha contínua). A energia está dada em unidades de $E_0 = \hbar^2/(2ma^2)$.

4.9 Conclusões do Capítulo

Pedersen *et al.* [12] traçaram os gráficos das funções de Wannier para várias escolhas da fase das funções de Bloch e obtiveram as funções de Wannier-Kohn. Neste capítulo as funções de Wannier-Kohn foram obtidas mediante o procedimento de Bruno-Alfonso e Hai [17]. Para isso foi necessário fazer um tratamento especial da matriz de transferência nos pontos de singularidade do potencial. Foram reproduzidos os resultados nas Figuras 5 e 6 do trabalho de Pedersen *et al.* [12], onde aparecem as funções de Wannier-Kohn das quatro primeiras bandas para $\alpha = 1$ e para $\alpha = 10$, respectivamente.

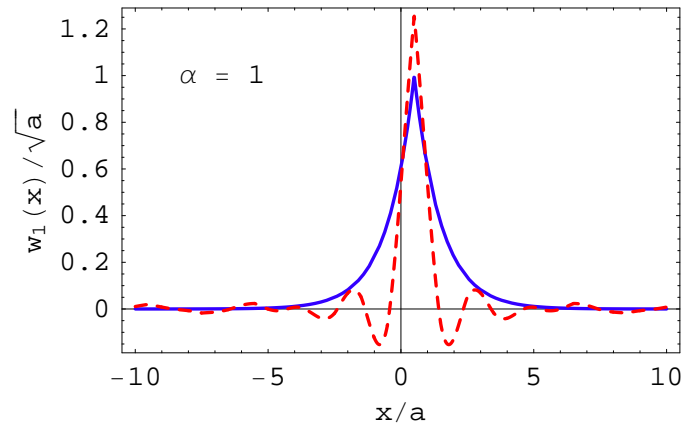


Figura 4.14: Comparação entre a função de Wannier da primeira banda (tracejada) com a função de onda atômica da primeira banda (contínua) para $\alpha = 1$.

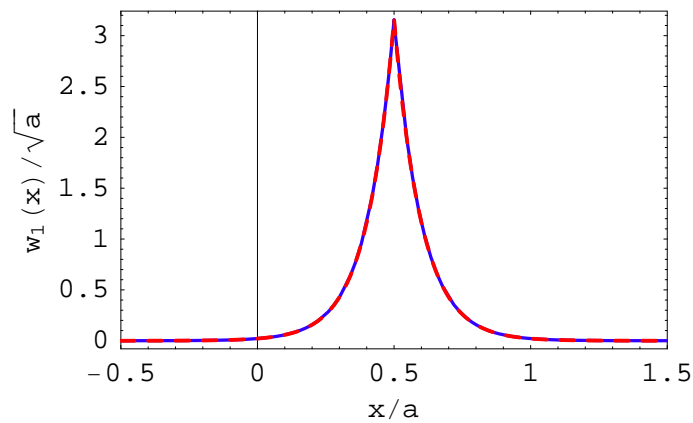


Figura 4.15: Comparação entre a função de Wannier da primeira banda (tracejada) com a função de onda atômica da primeira banda (contínua) para $\alpha = 10$.

Mediante a teoria apresentada neste capítulo, é possível abordar outros potenciais com mais de uma delta de Dirac por período, desde que haja simetria de inversão [33]. Também seria interessante analisar o caso em que o potencial de deltas represente repulsão, ou seja, $\alpha < 0$. Esse caso foi discutido por Smirnov e Usvyat [34].

Neste capítulo foi discutido um procedimento para calcular as funções de Wannier de localização máxima [12, 17]. Tal procedimento é válido unicamente para cristais com simetria de inversão. No próximo capítulo será estabelecido um método para tratar cristais sem simetria de inversão.

Capítulo 5

Funções de Wannier de bandas isoladas em cristais unidimensionais

5.1 Introdução

Em 1959, Kohn mostrou que em um cristal unidimensional com simetria de inversão as funções de Bloch podem ser escolhidas de modo que as funções de Wannier sejam reais, simétricas ou anti-simétricas e exponencialmente localizadas [8]. Eilenberger, em 1964, estendeu a teoria de Kohn para trabalhar com cristais unidimensionais sem simetria de inversão [9]. Contudo, aspectos importantes sobre o assunto, tais como o estabelecimento de um procedimento para calcular as funções de Wannier mais localizadas e detalhes do comportamento assintótico, permaneceram sem solução. Marzari e Vanderbilt [7], em 1997, estabeleceram um procedimento geral para obter as funções de Wannier de localização máxima. Esse procedimento foi aplicado com sucesso em cristais tridimensionais, tanto para bandas simples quanto para bandas compostas, ou seja, bandas com energias degeneradas. No entanto, esses autores trabalharam com uma minimização numérica da variância total das funções de Wannier. He e Vanderbilt [16], em 2001, encontraram um decaimento em forma de lei de potência, além do decaimento exponencial previsto por Kohn [8]. Em 2006, Prodan analisou as funções de Bloch para cadeias lineares de moléculas [35], e chamou a atenção para a existência de funções de Wannier com decaimento exponencial reduzido em cristais unidimensionais.

Neste capítulo é apresentado um procedimento simples para obter funções de Wannier de localização máxima para cristais unidimensionais sem simetria de inversão. O

comportamento assintótico das funções de Wannier também é analisado com detalhes.

Na Seção 5.2 apresentam-se os parâmetros das funções de Wannier: o centro, o desvio padrão e a variância das mesmas. A localização das funções de Wannier é medida pela variância da distribuição de probabilidades correspondente. Além disso, determina-se a mudança de fase que deve ser aplicada nas funções de Bloch, afim de obter funções de Wannier de localização máxima. Ainda nessa seção, explica-se por que é possível se limitar a trabalhar com funções de Wannier reais. Na seção Seção 5.3, as funções de Bloch são obtidas utilizando a técnica da matriz de transferência. Na Seção 5.4, a fase dessas funções é determinada mediante analogia com a teoria de Kohn [8, 17]. Essa primeira etapa gera duas classes de funções de Wannier. A segunda etapa, cujo objetivo é obter as funções de Wannier de localização máxima, é explicada na Seção 5.5. O caso particular onde ocorre simetria de inversão no cristal é discutido na Seção 5.7. Na Seção 5.6 trabalha-se com o comportamento assintótico das funções de Wannier. Analisa-se o decaimento exponencial e o decaimento em forma de lei de potência. E, por fim, na Seção 5.8 destacam-se os resultados mais importantes do capítulo.

5.2 Parâmetros das Funções de Wannier

Para um cristal unidimensional de período a ao longo do eixo x , as funções de Bloch $\psi_{j,k}(x)$ satisfazem as Eqs. (2.17) e (2.16) e também a condição de periodicidade (2.22). Vale a pena lembrar que a função de onda $\tilde{\psi}_{j,k}(x) = e^{i\phi_j(k)} \psi_{j,k}(x)$ descreve o mesmo estado localizado que $\psi_{j,k}(x)$. Além disso, de acordo com a Eq. (2.22), a mudança de fase $\phi_j(k)$ deve satisfazer

$$\phi_j(k + 2\pi/a) - \phi_j(k) = 2r_j\pi, \quad (5.1)$$

com r_j sendo um número inteiro. Nessas condições, a função de Wannier \tilde{w}_j da Eq. (2.28) não é única [7, 8]. Por isso, dadas as funções de Bloch $\psi_{j,k}(x)$ para todo k da primeira zona de Brillouin, pode-se procurar a função $\phi_j(k)$ que produz funções de Wannier de localização máxima [7].

Na literatura são encontrados diversos critérios para se determinar a localização de uma função de Wannier [34]. Dentre eles, escolhe-se aqui o critério que utiliza a variância da distribuição de probabilidades $|w_j(x)|^2$ [7]. O centro e a variância de $|w_j(x)|^2$ são

$$x_j = \int_{-\infty}^{\infty} x |w_j(x)|^2 dx, \quad (5.2)$$

e

$$\sigma_j^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_j)^2 |w_j(x)|^2 dx, \quad (5.3)$$

respectivamente. Além disso, σ_j é o desvio padrão de $|w_j(x)|^2$. Para simplificar o texto, x_j , σ_j^2 e σ_j são tratados como parâmetros da função de Wannier $w_j(x)$.

Através das Eqs. (2.26) e (5.2), calcula-se o centro de $w_j(x)$ em termos das funções de Bloch [36, 37]

$$x_j = \langle X_j \rangle = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} X_j(k) dk, \quad (5.4)$$

onde

$$X_j(k) = i \int_0^a u_{j,k}^*(x) \frac{\partial u_{j,k}}{\partial k}(x) dx \quad (5.5)$$

e $u_{j,k}(x)$ é a parte periódica de $\psi_{j,k}(x)$ e está definida em (2.18). A partir das condições de normalização e periodicidade das funções de Bloch, mostra-se que $X_j(k)$ é real e $X_j(k + 2\pi/a) = X_j(k)$. A variância de $w_j(x)$ também pode ser escrita em termos das funções de Bloch, pela substituição da Eq. (2.26) na Eq. (5.3). Isso leva a [7]

$$\sigma_j^2 = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \int_0^a \left| \frac{\partial u_{j,k}}{\partial k}(x) \right|^2 dx dk - x_j^2. \quad (5.6)$$

5.2.1 A minimização da variância

Supõe-se que, para determinada banda j , tem-se as funções de Bloch com derivada contínua em k . Um procedimento, para obter funções de Bloch com essa característica, será estabelecido na próxima seção. Com uma mudança de fase $\phi_j(k)$ aplicada nas funções de Bloch, de acordo com as Eqs. (2.27) e (5.1), obtém-se novas funções de Bloch denotadas por $\tilde{\psi}_{j,k}(x)$. Para que as novas funções de Bloch tenham derivada contínua em k , $\phi_j'(k)$ também deve ser contínua. As novas funções de Bloch obtidas pela Eq. (2.27), segundo a Eq. (2.28), levam à uma nova função de Wannier $\tilde{w}_j(x)$.

O centro \tilde{x}_j e a variância $\tilde{\sigma}_j^2$ de $\tilde{w}_j(x)$ são funcionais de $\phi_j(k)$. De fato, a partir da Eq. (5.5), obtém-se:

$$\tilde{X}_j(k) = X_j(k) - \phi_j'(k). \quad (5.7)$$

Portanto, substituindo essa expressão na Eq. (5.4), e levando em conta a Eq. (5.1), o centro de $\tilde{w}_j(x)$ é

$$\tilde{x}_j = x_j - r_j a. \quad (5.8)$$

Sabendo que r_j é um número inteiro, nota-se que a mudança de fase pode alterar o centro da função de Wannier. Contudo, o centro só poderá se deslocar em um múltiplo inteiro

do período [36]. Além disso, utilizando as Eqs. (5.6) e (5.7), tem-se que a variância de $\tilde{w}_j(x)$ é

$$\tilde{\sigma}_j^2 = \sigma_j^2 + x_j^2 - \tilde{x}_j^2 + \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} ([\phi_j'(k)]^2 - 2X_j(k)\phi_j'(k)) dk. \quad (5.9)$$

Por um lado, vale a pena notar que $\tilde{\sigma}_j^2$ não tem valor máximo. Isso acontece, devido ao termo $[\phi_j'(k)]^2$ na integral. Por outro lado, espera-se que $\tilde{\sigma}_j^2$ tenha um valor mínimo.

A mudança de fase $\phi_j(k)$ que minimiza $\tilde{\sigma}_j^2$ é obtida utilizando Cálculo Variacional [24]. Seja $\delta\phi_j(k)$, uma variação da função $\phi_j(k)$. De acordo com a Eq. (5.1), essa variação deve satisfazer

$$\delta\phi_j(-\pi/a) = \delta\phi_j(\pi/a). \quad (5.10)$$

Assim, a variação de primeira ordem de $\tilde{\sigma}_j^2$ é dada por

$$\begin{aligned} \delta(\tilde{\sigma}_j^2) &= \frac{a}{\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} [\phi_j'(k) - X_j(k)] \delta\phi_j'(k) dk \\ &= -\frac{a}{\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} [\phi_j''(k) - X_j'(k)] \delta\phi_j(k) dk, \end{aligned} \quad (5.11)$$

em que a última linha é justificada utilizando a Eq. (5.10) e integração por partes. Agora, quando $\tilde{\sigma}_j^2$ atinge um valor mínimo, a variação $\delta(\tilde{\sigma}_j^2)$ é nula [24]. Isso leva à equação diferencial [24, 37]

$$\phi_j''(k) = X_j'(k). \quad (5.12)$$

Levando em conta a Eq. (5.1) para $k = -\pi/a$ e a Eq. (5.4), a solução é

$$\phi_j^{\text{ML}}(k) = \phi_j^{\text{ML}}(0) + r_j a.k + \int_0^k [X_j(\bar{k}) - x_j] d\bar{k}. \quad (5.13)$$

Aqui ML indica que $\phi_j^{\text{ML}}(k)$ é a mudança de fase que produz uma função de Wannier de máxima localização, a qual é denotada por $\tilde{w}_j^{\text{ML}}(x)$.

A função $\tilde{X}_j(k)$ correspondente às funções de Wannier de variância mínima é obtida a partir das Eqs. (5.7) e (5.13), e representada por $\tilde{X}_j^{\text{ML}}(k) = x_j - r_j a = \tilde{x}_j^{\text{ML}}$. Além disso, a variância mínima, obtida a partir das Eqs. (5.9) e (5.13), é

$$\begin{aligned} \min(\tilde{\sigma}_j^2) &= \sigma_j^2 + x_j^2 - \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} X_j^2(k) dk \\ &= \sigma_j^2 + \langle X_j \rangle^2 - \langle X_j^2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Assim, é fácil notar que o valor mínimo da variância é igual ou menor que variância da função de Wannier original, e não depende de $\phi_j^{\text{ML}}(0)$ ou r_j na Eq. (5.13). Por esse motivo, os valores de $\phi_j^{\text{ML}}(k)$ e r_j podem ser escolhidos da maneira que for mais conveniente.

5.2.2 Funções de Wannier reais

Aqui discute-se a possibilidade de se tratar apenas com funções de Wannier reais para obter funções de Wannier de localização máxima. Por um lado, de acordo com a Eq. (2.28), as funções de Wannier de localização máxima podem ser escritas como

$$\tilde{w}_j^{\text{ML}}(x) = \frac{a}{2\pi} \int_0^{\pi/a} \left(\tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x) + \tilde{\psi}_{j,-k}^{\text{ML}}(x) \right) dk, \quad (5.15)$$

onde $\tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x) = e^{i\phi_j^{\text{ML}}(k)} \psi_{j,k}(x)$. Por outro lado, pode-se demonstrar que $\psi_{j,-k}(x)$ e $\psi_{j,k}^*(x)$ são linearmente dependentes. Logo, existe uma diferença de fase real $\beta_j(k)$ entre essas duas funções, ou seja,

$$\psi_{j,-k}(x) = e^{i\beta_j(k)} \psi_{j,k}^*(x). \quad (5.16)$$

Aplicada na Eq. (5.5), tem-se

$$X_j(-k) = X_j(k) + \beta'_j(k). \quad (5.17)$$

Combinando esse resultado com a Eq. (5.13), obtém-se

$$\tilde{\psi}_{j,-k}^{\text{ML}}(x) = e^{2is_j} \left[\tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x) \right]^*, \quad (5.18)$$

onde $s_j = \phi_j^{\text{ML}}(0) + \frac{1}{2}\beta_j(0)$. Portanto, pode-se reescrever a Eq. (5.15) como

$$\tilde{w}_j^{\text{ML}}(x) = \frac{a}{2\pi} e^{is_j} \int_0^{\pi/a} \left(e^{-is_j} \tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x) + e^{is_j} \left[\tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x) \right]^* \right) dk. \quad (5.19)$$

Isso significa que a função de Wannier de localização máxima é igual a uma função real multiplicada por e^{is_j} . Como esse fator independente de x não tem significado físico, pode-se adotar $s_j = 0$. Assim obtém-se $\phi_j^{\text{ML}}(0) = -\frac{1}{2}\beta_j(0)$ e

$$\tilde{w}_j^{\text{ML}}(x) = \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi/a} \text{Re} \left[\tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x) \right] dk. \quad (5.20)$$

Sabendo que a função de Wannier de localização máxima pertence ao conjunto das funções de Wannier reais, pode-se restringir o estudo às funções de Bloch que produzem funções de Wannier reais. Ou seja, as funções de Bloch terão a propriedade de simetria

$$\psi_{j,-k}(x) = \psi_{j,k}^*(x). \quad (5.21)$$

Essa é a Eq. (5.16) com $\beta_j(k) = -2t_j\pi$, em que t_j é um número inteiro. A partir disso, obtém-se $\phi_j^{\text{ML}}(0) = t_j\pi$, que é substituído na Eq. (5.13) para obter

$$\phi_j^{\text{ML}}(k) = t_j\pi + r_j ak + \int_0^k [X_j(\bar{k}) - x_j] d\bar{k}. \quad (5.22)$$

Vale a pena ressaltar que trabalhar com funções de Wannier reais é conveniente tanto na realização de cálculos numéricos quanto na representação gráfica das mesmas.

Deve-se notar que a mudança de fase $t_j\pi + r_jak$, que consiste dos dois primeiros termos do membro direito da Eq. (5.22), transforma $w_j(x)$ em $(-1)^{t_j} w_j(x + r_ja)$. Então, ignorando o fator $(-1)^j$ o qual pode produzir mudanças de sinal sem significado físico, esses termos não afetam o conjunto das funções de Wannier da j -ésima banda. Sem perder generalidade, pode-se usar $t_j = 0$ e escolher r_j como a parte inteira de $x_j/a + 1/2$. Dessa forma, obter-se-á $-a/2 < \tilde{x}_j^{\text{ML}} \leq a/2$, isto é, o centro das funções de Wannier de localização máxima estará na célula de Wigner-Seitz [36]. Por outro lado, o terceiro termo na Eq. (5.13) preserva o centro e minimiza a variância da função de Wannier.

5.3 Bandas de energia e funções de Bloch

Considerando o Hamiltoniano da Eq. (4.3) vale lembrar que as autofunções $\psi(x)$ de \hat{H} devem ser contínuas. Para o potencial efetivo considerado, $\varphi(x) = am_e \psi'(x)/m^*(x)$ é seccionalmente contínua [25]. De fato, $\varphi(x)$ é contínua, exceto para os pontos $x = p_q + na$, onde a condição $\varphi(x^+) - \varphi(x^-) = 2\alpha_q\psi(x)$ é aplicada [9]. Como na Seção 4.2 aplica-se a Eq. (4.7).

5.3.1 A matriz de transferência

Sejam $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ as duas funções reais, linearmente independentes, autofunções de \hat{H} para o autovalor E , usadas para definir a matriz de transferência $T(E; x, x_0)$ na Seção 4.2. Sem perder generalidade, pode-se supor que [8, 9]

$$\Lambda(x_0) = \begin{pmatrix} \psi_1(x_0) & \psi_2(x_0) \\ \varphi_1(x_0) & \varphi_2(x_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.23)$$

Conseqüentemente, a Eq. (4.13) fica

$$T(E; x, x_0) = \begin{pmatrix} \psi_1(x) & \psi_2(x) \\ \varphi_1(x) & \varphi_2(x) \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

Pode-se provar que para valores reais de E , $T(E; x, x_0)$ é real e infinitamente diferenciável como função de E .

Para obter as bandas de energia e as funções de Bloch considera-se a matriz de transferência $M(E, x_0) = T(E; x_0 + a, x_0)$. Convém notar que na Seção 4.4 foi usado

$x_0 = -b = -a/2$. Aqui, no entanto, é útil deixar livre o valor de x_0 . Quando a condição de Bloch da Eq. (2.16) é levada em consideração, tem-se

$$M(E, x_0) \begin{pmatrix} \psi_k(x_0) \\ \varphi_k(x_0) \end{pmatrix} = e^{ika} \begin{pmatrix} \psi_k(x_0) \\ \varphi_k(x_0) \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

Sabendo que $\psi_k(x_0)$ e $\varphi_k(x_0)$ não se anulam simultaneamente, essa expressão leva à equação $\cos(ka) = \mu(E, x_0)$, onde

$$\mu(E, x_0) = \frac{M_{11}(E, x_0) + M_{22}(E, x_0)}{2}. \quad (5.26)$$

Logo, $\mu(E, x_0)$ é a metade do traço de $M(E, x_0)$.

5.3.2 Propriedades do traço da matriz de transferência

É importante ressaltar que a função $\mu(E, x_0)$ não depende da posição inicial x_0 . Para mostrar isso, escreve-se a matriz de transferência para uma outra posição inicial x_0° , e tem-se

$$\begin{aligned} M(E, x_0^\circ) &= T(E; x_0^\circ + a, x_0^\circ) \\ &= T(E; x_0^\circ + a, x_0 + a)T(E; x_0 + a, x_0)T(E; x_0, x_0^\circ) \\ &= T(E; x_0^\circ, x_0)M(E, x_0)T^{-1}(E; x_0^\circ, x_0). \end{aligned} \quad (5.27)$$

De fato, $T(E; x_0, x_0^\circ) = T^{-1}(E; x_0^\circ, x_0)$ e $T(E; x_0^\circ + a, x_0 + a) = T(E; x_0^\circ, x_0)$, devido à periodicidade do cristal. De acordo com a Eq. (5.27), $M(E, x_0)$ e $M(E, x_0^\circ)$ são matrizes similares. Portanto, elas têm o mesmo traço [38]. Logo, $\mu(E, x_0) = \mu(E, x_0^\circ) = \mu(E)$ e a equação que determina as energias permitidas é

$$\mu(E) = \cos(ka). \quad (5.28)$$

Supõe-se que a função $\mu(E)$ para valores reais de E seja infinitamente diferenciável para todo k . Além do mais, esta função apresenta algumas propriedades que valem a pena detalhar [8]. Essas propriedades são:

$$\mu(E) \rightarrow +\infty \text{ quando } E \rightarrow -\infty, \quad (5.29)$$

$$\text{se } \mu'(E) = 0 \text{ então } E = E_l', \quad (5.30)$$

onde E'_l é real e cresce com os valores de $l = 1, 2, \dots$,

$$|\mu_l| \geq 1, \quad (5.31)$$

onde $\mu_l = \mu(E'_l)$,

$$\text{sinal}(\mu_l) = (-1)^j, \quad (5.32)$$

e

$$\text{sinal}(\mu_l'') = (-1)^{l+1}, \quad (5.33)$$

onde $\mu_l'' = \mu''(E'_l)$. A maioria dessas propriedades podem ser observadas na Fig. 5.1, onde o gráfico de Kramers de $\mu(E)$ é apresentado.

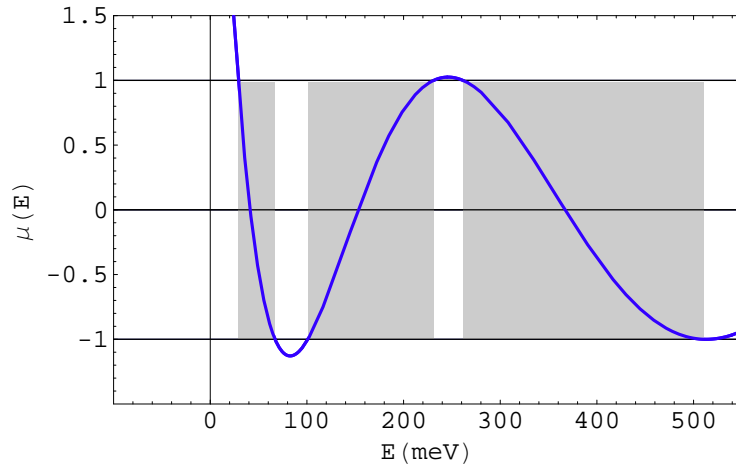


Figura 5.1: Gráfico de Kramers da função $\mu(E)$. Os retângulos em cinza indicam as três bandas inferiores. Os valores numéricos correspondem à estrutura SR2 do Capítulo 6.

De acordo com a Eq. (5.28), para cada valor real de k , a energia E deve satisfazer $|\mu(E)| \leq 1$. Isso justifica a existência de bandas de energia permitidas, as quais têm as propriedades apresentadas na Seção 4.4.

5.3.3 As funções de Bloch

De acordo com a Eq. (4.12), as Funções de Bloch são determinadas por

$$\psi_{j,k}(x) = \psi_{j,k}(x_0)T_{11}(E_{j,k}; x, x_0) + \varphi_{j,k}(x_0)T_{12}(E_{j,k}; x, x_0), \quad (5.34)$$

onde $\psi_{j,k}(x_0)$ e $\varphi_{j,k}(x_0)$ satisfazem Eq. (5.25) e a condição de normalização (no Apêndice B). Se $M_{12}(E_{j,k}, x_0) \neq 0$ então a Eq. (5.25) leva a

$$\varphi_{j,k}(x_0) = \frac{e^{ika} - M_{11}(E_{j,k}, x_0)}{M_{12}(E_{j,k}, x_0)} \psi_{j,k}(x_0). \quad (5.35)$$

De acordo com a Eq. (B.13), tem-se [8, 9, 17]

$$|\psi_{j,k}(x_0)| = \sqrt{-\frac{m_e a M_{12}(E_{j,k}, x_0)}{\hbar^2 \mu'(E_{j,k})}}, \quad (5.36)$$

desde que $\mu'(E_{j,k}) \neq 0$. Dessa maneira a fase de $\psi_{j,k}(x_0)$ ainda permanece indeterminada, ela só será estabelecida na Seção 5.4.

De maneira similar, quando $M_{21}(E_{j,k}, x_0) \neq 0$, a Eq. (5.25) leva a

$$\psi_{j,k}(x_0) = \frac{e^{ika} - M_{22}(E_{j,k}, x_0)}{M_{21}(E_{j,k}, x_0)} \varphi_{j,k}(x_0), \quad (5.37)$$

e usando a Eq. (B.14) tem-se [17]

$$|\varphi_{j,k}(x_0)| = \sqrt{\frac{m_e a M_{21}(E_{j,k}, x_0)}{\hbar^2 \mu'(E_{j,k})}}, \quad (5.38)$$

desde que $\mu'(E_{j,k}) \neq 0$.

5.3.4 Propriedades dos elementos da diagonal secundária da matriz de transferência

Os elementos da diagonal secundária da matriz de transferência $M(E, x_0)$, ou seja, $M_{12}(E, x_0) = \psi_{2,E}(x_0 + a)$ e $M_{21}(E, x_0) = \varphi_{1,E}(x_0 + a)$ têm um papel fundamental no cálculo das funções de Bloch. Algumas das suas propriedades podem ser observadas nas Figuras 5.2 e 5.3. Em ambas as figuras os retângulos em cinza representam as três bandas inferiores, e os valores numéricos utilizados para os gráficos correspondem à estrutura cristalina SR2, do Capítulo 6. Pode-se notar nessas figuras que os elementos da diagonal secundária não se anulam dentro das bandas de energia.

Nas seções que seguem será necessário considerar as propriedades:

$$M_{12}(E, x_0) \rightarrow +\infty \text{ quando } E \rightarrow -\infty, \quad (5.39)$$

$$M_{21}(E, x_0) \rightarrow +\infty \text{ quando } E \rightarrow -\infty, \quad (5.40)$$

$$\text{se } M_{12}(E, x_0) = 0 \text{ então } E = \bar{E}_l, \quad (5.41)$$

onde \bar{E}_l é real [8, 9] e aumenta à medida que $l = 1, 2, \dots$,

$$|\bar{\mu}_l| \geq 1, \quad (5.42)$$

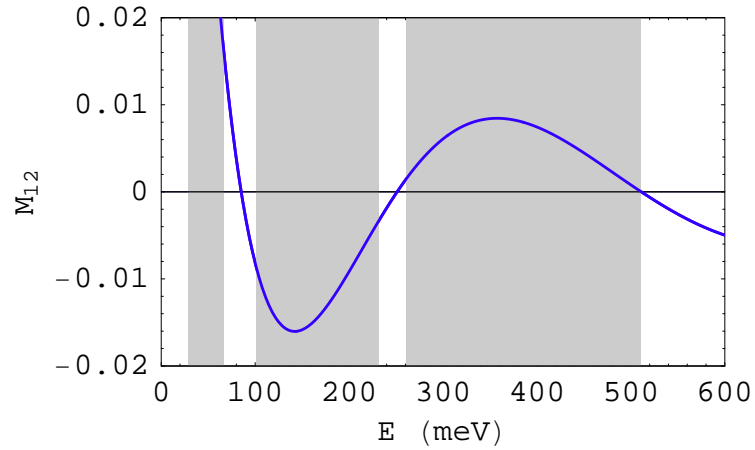


Figura 5.2: $M_{12}(E, x_0)$ em função de E para $x_0 = 50 \text{ \AA}$.

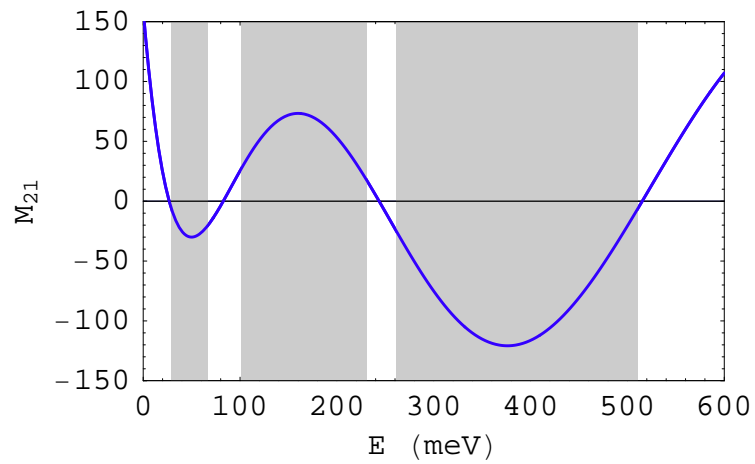


Figura 5.3: $M_{21}(E, x_0)$ em função de E para $x_0 = 50 \text{ \AA}$.

com $\bar{\mu}_l = \mu(\bar{E}_l)$,

$$\text{se } M_{21}(E, x_0) = 0 \text{ então } E = \tilde{E}_l, \quad (5.43)$$

onde \tilde{E}_l é real e aumenta à medida que $l = 0, 1, 2, \dots$,

$$|\tilde{\mu}_l| \geq 1, \quad (5.44)$$

onde $\tilde{\mu}_l = \mu(\tilde{E}_l)$,

$$M_{12}(E, x_0) = M_{21}(E, x_0) = 0$$

se, e somente se

$$|\mu(E)| = 1 \text{ e } \mu'(E) = 0, \quad (5.45)$$

note que, nesse caso, E é um nível degenerado de energia e corresponde a um gap nulo,

$$\text{sinal} \left[\frac{\partial M_{12}}{\partial E}(\bar{E}_l, x_0) \right] = \text{sinal}(\bar{\mu}_l) = (-1)^l, \quad (5.46)$$

e

$$\text{sinal} \left[\frac{\partial M_{21}}{\partial E}(\tilde{E}_l, x_0) \right] = -\text{sinal}(\tilde{\mu}_l) = (-1)^{l+1}. \quad (5.47)$$

5.4 Primeira etapa do cálculo das funções de Wannier de localização máxima

Nesta seção é pré-fixada a fase das funções de Bloch. Tais funções devem ser contínuas e diferenciáveis para todo vetor de onda real k . No caso de cristais unidimensionais com simetria de inversão, Kohn escolheu $x = 0$ como centro de inversão do cristal [8]. Conseqüentemente, $x = a/2$ também é um centro de inversão. Assim, dependendo da classe da banda [17], pode-se escolher $\psi_{j,k}(x_0) > 0$ ou $\varphi_{j,k}(x_0) > 0$ para todo real k , com $x_0 = 0$ ou igual a $x_0 = a/2$. Neste trabalho a mesma idéia é utilizada, mas x_0 não necessita ser um centro de simetria de inversão.

A Eq. (5.45) garante que nem $\mu'(E) = 0$ nem $M_{12}(E, x_0)$ e $M_{21}(E, x_0)$ se anulam simultaneamente para uma banda simples isolada. Para obter $\psi_{j,k}(x)$ como uma função contínua e diferenciável em k , é conveniente usar as Eqs. (5.35) e (5.36) ou as Eqs. (5.37) e (5.38) para a j -ésima banda. Para o primeiro caso, precisa-se que a condição $M_{12}(E_{j,k}, x_0) \neq 0$ seja satisfeita para todo k . Assim, de acordo com a Eq. (5.42), basta escolher x_0 tal que as bordas das bandas ($E_{j,0}$ e $E_{j,\pi/a}$) não sejam zeros de $M_{12}(E, x_0)$. No segundo caso, é a condição $M_{21}(E_{j,k}, x_0) \neq 0$ que deve ser satisfeita para todo k . Analogamente, e de acordo com a Eq. (5.43), pode-se dizer que é suficiente escolher x_0 tal que $M_{21}(E, x_0)$ não se anule nas bordas das bandas.

Considerar-se-á, aqui, o primeiro caso. Utilizando a Eq. (5.36), tem-se que $\psi_{j,k}(x_0) \neq 0$ para todo real k . Então, a fase das funções de Bloch pode ser estabelecida pela escolha

$$\psi_{j,k}(x_0) = |\psi_{j,k}(x_0)| > 0, \quad (5.48)$$

para todo real k . As funções de Wannier resultantes são denominadas como funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo. Aqui, os valores de $|\psi_{j,k}(x_0)|$ e $\varphi_{j,k}(x_0)$ são obtidos a partir das Eqs. (5.36) e (5.35), respectivamente. A escolha na Eq. (5.48) produz funções de

Bloch normalizadas sobre a célula unitária e diferenciáveis para todo k . Isso acontece porque $T(E; x, x_0)$, $M(E, x_0)$ e $\mu'(E)$ são funções contínuas e diferenciáveis de E , e E depende de k com derivadas contínuas.

À respeito da periodicidade das funções de Bloch em relação a variável k , pode-se dizer inicialmente que $\psi_{j,k+2\pi/a}(x_0) = \psi_{j,k}(x_0)$ e $\varphi_{j,k+2\pi/a}(x_0) = \varphi_{j,k}(x_0)$. Essas relações são obtidas combinando as Eqs. (4.60), (5.35) e (5.36). Além disso, pode-se utilizar as Eqs. (4.60) e (5.34) para chegar na Eq. (2.22). As funções de Bloch também satisfazem $\psi_{j,-k}(x_0) = \psi_{j,k}^*(x_0)$ e $\varphi_{j,-k}(x_0) = \varphi_{j,k}^*(x_0)$. Isso acontece devido às Eqs. (4.59), (5.35) e (5.36), e porque $M(E, x_0)$ é real para todo E real. Além do mais, esse fato explica porque as funções de Bloch na Eq. (5.34) satisfazem a Eq. (5.21). Portanto, de acordo com a Seção 5.2, as funções de Wannier de ψ -positiva são funções de Wannier reais.

Tratando com o segundo caso, a Eq. (5.38) garante que $\varphi_{j,k}(x_0) \neq 0$ para todo k real. Assim a fase das funções de Bloch podem ser estabelecidas de modo que

$$\varphi_{j,k}(x_0) = |\varphi_{j,k}(x_0)| > 0, \quad (5.49)$$

para todo real k . Nesse caso, as funções de Wannier aqui obtidas são denominadas funções de Wannier de $\varphi_k(x_0)$ positivo. Assim, $\psi_{j,k}(x_0)$ é obtida através da Eq. (5.37) e, conseqüentemente, também podem ser obtidas as funções de Bloch com as propriedades descritas na Seção 5.2.

Uma vez obtidas $\psi_{j,k}(x_0)$ e $\varphi_{j,k}(x_0)$, as funções de Bloch e a função de Wannier são calculadas usando as Eqs. (5.34) e (2.26), respectivamente. Além disso, as Eqs. (5.4) e (5.6) podem ser usadas para determinar o centro x_j e o desvio padrão σ_j de $w_j(x)$. É necessário destacar, que essa etapa raramente produz uma função de Wannier de máxima localização.

5.5 Segunda etapa do cálculo das funções de Wannier de localização máxima

Para otimizar a localização da funções de Wannier, a fase das funções de Bloch deve ser mudada em $\phi_j^{\text{ML}}(k)$. Essa mudança é dada pela Eq. (5.13), com r_j sendo a parte inteira de $x_j/a + 1/2$ e $\phi_j^{\text{ML}}(0) = 0$. As funções de Bloch resultantes são denotadas por $\tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x)$ e a função de Wannier de localização máxima é calculada pela Eq. (5.15). Além

disso, o centro da função de Wannier de localização máxima satisfaz $-a/2 < \tilde{x}_j^{\text{ML}} \leq a/2$ e sua variância é obtida através da Eq. (5.14). Deve-se realçar que a função de Wannier obtida nesta etapa não depende da posição inicial x_0 escolhida. Essa questão é discutida no Apêndice C.

5.6 Comportamento assintótico das funções de Wannier

Kohn [8] e Eilenberger [9] provaram que as funções de Wannier para cristais unidimensionais podem ser exponencialmente localizadas. Para analisar essa questão, considera-se as funções de Bloch como funções analíticas em k , com k complexo. Note que até este ponto do texto, k e E foram considerados variáveis reais. Para o desenvolvimento da teoria sobre comportamento assintótico das funções de Wannier, ambas as variáveis serão consideradas como números complexos.

5.6.1 Continuidade e analiticidade das bandas de energia

Primeiro deve-se tratar da continuidade da matriz de transferência $T(E; x, x_0)$ no plano complexo E . A função de E resultante é inteira [8, 9], desde que $m^*(x)$ seja constante e $V_d(x) = 0$. Supõe-se que essa propriedade permaneça para o Hamiltoniano da Eq. (4.3). Dessa maneira, os elementos da matriz de transferência primitiva $M(E, x_0)$ e a função $\mu(E)$ também serão funções inteiras sobre todo o plano E . De acordo com a Eq. (5.30), os zeros de $\mu'(E)$ ocorrem nos pontos E'_l . Esses pontos são zeros simples que correspondem aos pontos de máximo e mínimo no gráfico de Kramers [8]. Além disso, para bandas isoladas tem-se que $|\mu_l| > 1$. Portanto, E'_l pertence ao l -ésimo gap de energia. Quando $m^*(x)$ é constante e $V_d(x) = 0$, tem sido demonstrado que $\mu'(E)$ não tem outros zeros [8, 9]. Novamente supõe que isso ocorra para o Hamiltoniano na Eq. (4.3).

Agora, para estudar a analiticidade das bandas de energia, considera-se a Eq. (5.28) para valores complexos de k e E . Para obter as bandas de energia, deve-se trabalhar com a inversa plurívoca de $\mu(E)$. Sabendo que os zeros de $\mu'(E)$ são zeros simples, os valores de μ_l são pontos de ramificação de primeira ordem da função $E(\mu)$. Para valores ímpares de l , o corte de ramificação liga μ_l a $-\infty$ sobre o eixo real do plano μ (com $\mu_l < -1$). Por sua vez, para valores pares de l , o corte de ramificação liga μ_l a $+\infty$ sobre o mesmo

eixo (com $\mu_l > 1$). O intervalo de energia da j -ésima banda é produzido pelo ramo $E_j(\mu)$ com $-1 \leq \mu \leq 1$. De fato, os pontos E'_l dividem o eixo real E em uma seqüência de intervalos de energia, onde cada intervalo é produzido por um ramo diferente de $E_j(\mu)$. Portanto, os intervalos $E \leq E'_1$ e $E'_1 \leq E \leq E'_2$ são produzidos pelos ramos $E_1(\mu)$ e $E_2(\mu)$, respectivamente. Além disso, cada ramo corresponde a uma folha de Riemann [25, 39]. A j -ésima e a $(j+1)$ -ésima folhas são ligadas ao longo do corte de ramificação em μ_j . Então, as bandas para k complexo, são dadas por $E_{j,k} = E_j[\cos(ka)]$. Pode-se notar também que tais bandas satisfazem as Eqs. (4.59) e (4.60).

Considerando a variável k complexa, cada banda $E_{j,k}$ é analítica para todo k , exceto para esses valores de k que correspondem aos pontos de ramificação e aos cortes de ramificação de $E_j(\mu)$. Para $j = 1$, o ponto de ramificação é denotado por μ_1 . Já para $j \geq 2$, os pontos de ramificação são μ_{j-1} e μ_j . Para encontrar os valores de k correspondentes a μ_l deve-se lembrar da Eq. (5.32) e que $k = k_1 + ik_2$, onde k_1 e k_2 são números reais. Portanto, as Eqs. (B.2) e (B.3) tornam-se

$$\cos(k_1 a) = (-1)^l \quad (5.50)$$

e

$$\cosh(k_2 a) = |\mu_l|. \quad (5.51)$$

Isso leva aos pontos de ramificação [8]

$$k_{l,\nu,\pm} = \left(2\nu + \frac{1 - (-1)^l}{2} \right) \frac{\pi}{a} \pm i h_l, \quad (5.52)$$

onde ν é um número inteiro, e

$$h_l = \frac{1}{a} \cosh^{-1}(|\mu_l|) = \frac{1}{a} \ln \left(|\mu_l| + \sqrt{\mu_l^2 - 1} \right). \quad (5.53)$$

Cada corte de ramificação de $E(k)$ liga os pontos $k_{l,\nu,\pm}$ a $k_{l,\nu,\pm} \pm i\infty$. Os pontos de ramificação de $E_{1,k}$ são $k_{1,\nu,\pm}$. Já para $j \geq 2$, os pontos de ramificação de $E_{j,k}$ são $k_{j-1,\nu,\pm}$ e $k_{j,\nu,\pm}$.

5.6.2 Continuidade e analiticidade das funções de Bloch

As funções de Bloch para k complexo são obtidas por meio das expressões da seção anterior. Aqui trabalha-se com funções de Bloch que satisfazem $\psi_{j,k}(x_0) > 0$ para todo

k . Como apresentado na Seção 5.4, tem-se

$$\psi_{j,k}(x) = \sqrt{-\frac{m_e a M_{12}(E_{j,k}, x_0)}{\hbar^2 \mu'(E_{j,k})}} \left[T_{11}(E_{j,k}; x, x_0) + T_{12}(E_{j,k}; x, x_0) \frac{e^{ika} - M_{11}(E_{j,k}, x_0)}{M_{12}(E_{j,k}, x_0)} \right], \quad (5.54)$$

para k real. Nesta seção usa-se a Eq. (5.54) para valores complexos de k . A expressão mostra que $\psi_{j,k}(x)$ tem os pontos e cortes de ramificação de $E_{j,k}$ devido aos zeros de $\mu'(E_{j,k})$. E ainda, as funções de Bloch podem apresentar propriedades de ramificação adicionais, devido aos zeros de $M_{12}(E_{j,k}, x_0)$.

Os zeros de $\mu'(E_{j,k})$ ocorrem nos pontos de ramificação $k_{l,\nu,\pm}$ de $E_{j,k}$. Aqui, $l = 1$ para $j = 1$ enquanto que l toma valores $j - 1$ e j quando $j \geq 2$. Na vizinhança do ponto $k_{l,\nu,\pm}$, tem-se $\mu(E_{j,k}) \approx \mu_l + \frac{1}{2}\mu_l''(E_{j,k} - E_l')^2$ e $\mu'(E_{j,k}) \approx \mu_l''(E_{j,k} - E_l')$. A partir daí, obtém-se

$$\begin{aligned} [\mu'(E_{j,k})]^2 &\approx 2\mu_l''[\mu(E_{j,k}) - \mu_l] \\ &= 2\mu_l''[\cos(ka) - \cos(k_{l,\nu,\pm}a)] \\ &\approx -2\mu_l'' \text{sen}(k_{l,\nu,\pm}a)(k - k_{l,\nu,\pm}) \\ &= 2|\mu_l''| \text{senh}(h_l a) [\pm ia(k - k_{l,\nu,\pm})], \end{aligned} \quad (5.55)$$

onde foram utilizadas as Eqs. (5.28), (5.33) e (5.52). Nota-se também que $\mu'(E_{j,k})$ tem um ponto de ramificação de primeira ordem em cada $k_{l,\nu,\pm}$. O correspondente corte de ramificação liga $k_{l,\nu,\pm}$ a $k_{l,\nu,\pm} \pm i\infty$. Além disso, de acordo com o gráfico de Kramers, obtém-se

$$\mu'(E_{j,k}) \approx (-1)^j \sqrt{2|\mu_l''| \text{senh}(h_l a) [\pm ia(k - k_{l,\nu,\pm})]} \quad (5.56)$$

para $k \approx k_{l,\nu,\pm}$.

Considerando a Eq. (5.41), $M_{12}(E, x_0)$ se anula em $E = \bar{E}_l$, com $l = 1, 2, \dots$. Então, partindo das Eqs. (B.2), (B.3), (5.42) e (5.46), os números de onda complexos correspondentes à energia \bar{E}_l são

$$\bar{k}_{l,\nu,\pm} = \left(2\nu + \frac{1 - (-1)^l}{2} \right) \frac{\pi}{a} \pm i \bar{h}_l, \quad (5.57)$$

com

$$\bar{h}_l = \frac{1}{a} \ln \left(|\bar{\mu}_l| + \sqrt{\bar{\mu}_l^2 - 1} \right). \quad (5.58)$$

Deve-se notar que $|\bar{\mu}_l| \leq |\mu_l|$, porque $|\mu_l|$ é o valor máximo de $\mu(E)$ no l -ésimo gap. Conseqüentemente, $\bar{h}_l \leq h_l$ para todo l . Além disso, a Eq. (5.57) leva em

$$\exp(ik_{l,\nu,-}a) = \exp(-ik_{l,\nu,+}a). \quad (5.59)$$

Nos valores de k em que $M_{12}(E_{j,k}, x_0)$ se anula a função $\psi_{j,k}(x)$ também pode apresentar pontos de ramificação. Contudo, as energias reais produzidas pela primeira banda, considerando k complexo, pertencem ao intervalo $E \leq E'_1$. Pode-se concluir que o zero \bar{E}_1 afeta $\psi_{1,k}(x)$ quando $\bar{E}_1 \leq E'_1$. Para as bandas superiores as energias reais da j -ésima banda complexa em k satisfazem $E'_{j-1} \leq E \leq E'_j$. Portanto, pontos de ramificação adicionais ocorrem em $\psi_{j,k}(x)$ quando $E'_{j-1} \leq \bar{E}_{j-1}$ ou $\bar{E}_j \leq E'_j$.

Agora pode-se analisar a influência dos termos $M_{12}(E_{j,k}, x_0)$ e $\exp(ika) - M_{11}(E_{j,k}, x_0)$ na Eq. (5.54). Para fazer isso deve-se considerar $k \approx \bar{k}_{l,\nu,\pm}$ e que \bar{E}_l está na j -ésima banda complexa. De acordo com o Apêndice D e a Eq. (5.59), tem-se $\exp(i\bar{k}_{l,\nu,+}a) = M_{11}(\bar{E}_l, x_0)$ ou $\exp(i\bar{k}_{l,\nu,-}a) = M_{11}(\bar{E}_l, x_0)$, dependendo se $|M_{11}(\bar{E}_l, x_0)| < 1$ ou $|M_{11}(\bar{E}_l, x_0)| > 1$, respectivamente. Isso acontece porque $|\exp(i\bar{k}_{l,\nu,\pm}a)| = \exp(\mp\bar{h}_l a)$. A seguir são discutidos os casos em que $\bar{E}_l \neq E'_l$.

Dessa forma, tem-se

$$E_{j,k} - \bar{E}_l \approx \left. \frac{dE_{j,k}}{dk} \right|_{k=\bar{k}_{l,\nu,\pm}} (k - \bar{k}_{l,\nu,\pm}) \quad (5.60)$$

para $k \approx \bar{k}_{l,\nu,\pm}$. Então, de acordo com as Eqs. (B.4), (5.46) e (5.57), obtém-se

$$\begin{aligned} M_{12}(E_{j,k}, x_0) &\approx \frac{\partial M_{12}}{\partial E}(\bar{E}_l, x_0) [E_{j,k} - \bar{E}_l] \\ &\approx -\frac{\sinh(\bar{h}_l a)}{\mu'(\bar{E}_l)} \left| \frac{\partial M_{12}}{\partial E}(\bar{E}_l, x_0) \right| [\pm ia(k - \bar{k}_{l,\nu,\pm})], \end{aligned} \quad (5.61)$$

para $k \approx \bar{k}_{l,\nu,\pm}$. Além disso, se $\exp(i\bar{k}_{l,\nu,+}a) = M_{11}(\bar{E}_l, x_0)$ então

$$e^{ika} - M_{11}(E_{j,k}, x_0) \approx (-1)^l [ia(k - \bar{k}_{l,\nu,+})] \left[e^{-\bar{h}_l a} + \frac{\sinh(\bar{h}_l a) \frac{\partial M_{11}}{\partial E}(\bar{E}_l, x_0)}{\mu'(\bar{E}_l)} \right] \quad (5.62)$$

para $k \approx \bar{k}_{l,\nu,+}$, e

$$e^{ika} - M_{11}(E_{j,k}, x_0) \approx 2i \operatorname{sen}(\bar{k}_{l,\nu,-}a) = 2(-1)^l \sinh(\bar{h}_l a). \quad (5.63)$$

para $k \approx \bar{k}_{l,\nu,-}$. Já, se $\exp(i\bar{k}_{l,\nu,-}a) = M_{11}(\bar{E}_l, x_0)$ então

$$e^{ika} - M_{11}(E_{j,k}, x_0) \approx (-1)^l [-ia(k - \bar{k}_{l,\nu,-})] \left[-e^{\bar{h}_l a} + \frac{\sinh(\bar{h}_l a) \frac{\partial M_{11}}{\partial E}(\bar{E}_l, x_0)}{\mu'(\bar{E}_l)} \right] \quad (5.64)$$

para $k \approx \bar{k}_{l,\nu,-}$, e

$$e^{ika} - M_{11}(E_{j,k}, x_0) \approx 2i \operatorname{sen}(\bar{k}_{l,\nu,+}a) = 2(-1)^{l+1} \sinh(\bar{h}_l a). \quad (5.65)$$

para $k \approx \bar{k}_{l,\nu,+}$.

5.6.3 Comportamento assintótico das funções de Wannier da primeira etapa

Nesta seção é obtida uma expressão para $w_1(x \pm ma)$ quando m é um número inteiro e $m \rightarrow +\infty$. Para determinar essa expressão, aproxima-se a integral na Eq. (2.26) por uma integral no plano complexo k [16]. Isso envolve a representação integral da função Gamma [40] que está dada no Apêndice E.

De acordo com a Eq. (2.22), a Eq. (2.26) é convenientemente escrita como

$$w_j(x) = \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} \psi_{j,k}(x) dk = \frac{a}{2\pi} \int_{\Omega} \psi_{j,k}(x) dk, \quad (5.66)$$

onde Ω é o caminho de integração de 0 a $2\pi/a$ sobre o plano complexo k , e $\psi_{j,k}(x)$ é analítica na região fechada por Ω e pelo eixo real k [16]. Para obter o comportamento assintótico das funções de Wannier, a principal vantagem do procedimento vem da Eq. (2.16). De fato,

$$|\psi_{j,k}(x \pm ma)| = e^{\mp \text{Im}(k)ma} |\psi_{j,k}(x)|, \quad (5.67)$$

sendo m inteiro e positivo. Aqui os sinais \pm e \mp são usados para expressar que os sinais nos membros esquerdo e direito são diferentes. O comportamento da função de Bloch para o lado direito (lado esquerdo) corresponde ao sinal $+$ ($-$) em $x \pm ma$. Para analisar o comportamento assintótico para o lado direito (lado esquerdo) da função de Wannier escolhe-se Ω na região $\text{Im}(k) > 0$ ($\text{Im}(k) < 0$). Isso é mostrado na Fig. 5.4. Então, obtém-se o decaimento exponencial de $|\psi_{j,k}(x \pm ma)|$, quando m cresce com coeficiente $|\text{Im}(k)|$.

No caso da primeira banda, considera-se os casos (1) $\bar{E}_1 > E'_1$ e (2) $\bar{E}_1 < E'_1$. Para simplificar, Ω é escolhida na região $0 \leq \text{Re}(k) \leq 2\pi/a$. Deve ser destacado que $\psi_{1,k}(x)$ é analítica para k nessa região, exceto nos pontos de ramificação $k_{1,0,\pm} = \pi/a \pm ih_1$ e, no caso 2, $\bar{k}_{1,0,\pm} = \pi/a \pm i\bar{h}_1$.

Caso $\bar{E}_1 > E'_1$

Nesse caso, \bar{E}_1 está fora do primeiro ramo de $E(k)$, em que k é complexo. Por esse motivo os pontos de ramificação que têm relevância sobre a função de onda, são os pontos $k_{1,0,\pm} = \pi/a \pm ih_1$. Para determinar o comportamento assintótico para o lado direito das funções de Wannier, usa-se o contorno contínuo na Fig. 5.4. Deve-se notar que, de acordo

com a Eq. (2.22), os segmentos verticais se cancelam na Eq. (5.66). Portanto, para valores muito grandes de m , a principal contribuição para $w_1(x + ma)$ vem das vizinhanças de $k_{1,0,+}$. Além do mais, pela mesma razão, o caminho de integração Ω pode ser simplificado para apenas o contorno da Fig. 5.5. No caminho de integração simplificado, as linhas verticais estendem-se até o infinito.

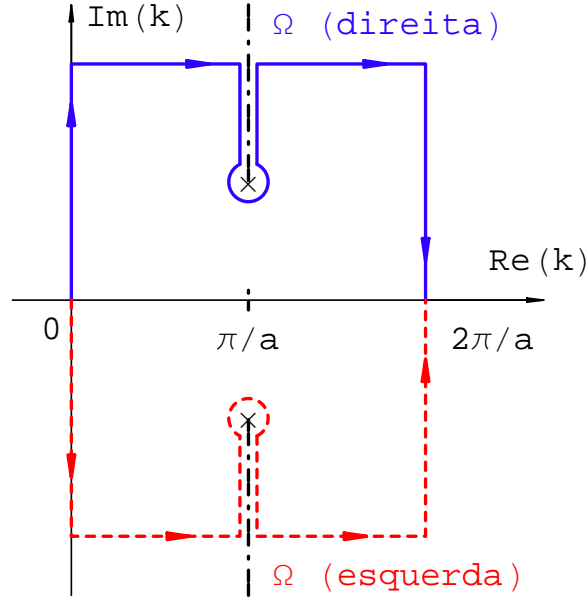


Figura 5.4: Pontos de ramificação (\times), cortes de ramificação (linhas ponto-tracejadas) e o caminho de integração Ω na Eq. (5.66). As linhas contínua e tracejada são usadas para o comportamento assintótico da direita e da esquerda, respectivamente.

Agora, de acordo com as Eqs. (5.54) e (5.56), tem-se

$$\psi_{1,k}(x + ma) \approx A_{1,\pm}(x) \exp(ikma) [\pm ia(k - k_{1,0,\pm})]^{-1/4}, \quad (5.68)$$

onde $k \approx k_{1,0,\pm}$, $-a/2 \leq x \leq a/2$ e $A_{1,\pm}(x)$ são funções reais. Para grandes valores de m , faz-se a substituição $t = -ima(k - k_{1,0,+})$. Então, o caminho de integração Ω representado em linha contínua na Fig. 5.5 transforma-se no contorno de Hankel apresentado no Apêndice E. Além disso, a Eq. (E.1) é usada para chegar a [16, 40]

$$w_1(x + ma) \approx \frac{A_{1,+}(x)}{\Gamma[\frac{1}{4}]} (-1)^m \exp(-h_1 am) m^{-3/4}. \quad (5.69)$$

Para calcular $w_1(x - ma)$, usa-se o caminho de integração tracejado na Fig. 5.4. Esse caminho de integração pode ser simplificado como mostra a Fig. 5.5, e para integrar,

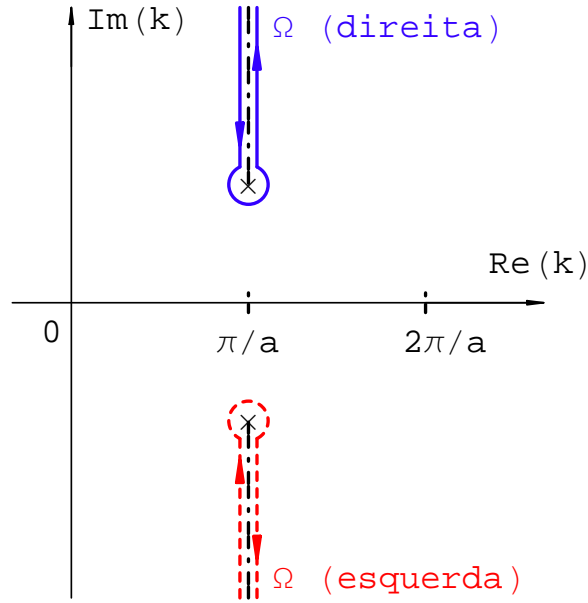


Figura 5.5: Figura anterior com os caminhos de integração simplificados.

aplica-se a substituição $t = ima(k - k_{1,0,-})$. Essa transformação simplifica o caminho de integração Ω para o inverso do contorno de Hankel apresentado no Apêndice E. Assim obtém-se

$$w_1(x - ma) \approx \frac{A_{1,-}(x)}{\Gamma[\frac{1}{4}]} (-1)^m \exp(-h_1 am) m^{-3/4}. \quad (5.70)$$

Nota-se que, neste caso, as funções de Wannier são exponencialmente localizadas [8], e apresentam um decaimento em forma de lei de potência [16]. Além disso, ambos os tipos de decaimento são isotrópicos. Esse tipo de resultado foi publicado por He e Vanderbilt [16] para funções de Wannier de localização máxima em cristais unidimensionais com simetria de inversão.

Caso $\bar{E}_1 < E'_1$

Neste caso, a atenção deve estar voltada para os pontos de ramificação $\bar{k}_{1,0,\pm}$. Isso porque os pontos $k_{1,0,\pm}$ estão mais distantes do eixo real k , e a contribuição desses para a integral pode ser desprezada. Então, usa-se o caminho de integração na Fig. 5.4 com os pontos de ramificação $\bar{k}_{1,0,\pm}$ e com os segmentos horizontais mais próximos ao eixo real k do que o valor de h_j .

É conveniente considerar os subcasos: (2a) $|M_{11}(\bar{E}_j, x_0)| < 1$ e (2b) $|M_{11}(\bar{E}_j, x_0)| > 1$.

Para simplificar, são apresentados aqui os detalhes para o caso 2a. Se $k \approx \bar{k}_{1,0,+} = \pi/a + i\bar{h}_1$ então as Eqs. (5.54), (5.61) e (5.62) levam a

$$\psi_{1,k}(x + ma) \approx B_{1,+}(x) \exp(ikma) [-i(k - \bar{k}_{1,0,-})]^{1/2}. \quad (5.71)$$

Já quando $k \approx \bar{k}_{1,0,-} = \pi/a - i\bar{h}_1$ usa-se as Eqs. (5.54), (5.61) e (5.63) para obter

$$\psi_{1,k}(x - ma) \approx B_{1,-}(x) \exp(ikma) [-i(k - \bar{k}_{1,0,-})]^{-1/2}. \quad (5.72)$$

Aqui $B_{1,\pm}(x)$ são funções reais e $-a/2 \leq x \leq a/2$. Então, para grandes valores de m , a integral ao longo de Ω dá

$$w_1(x + ma) \approx \frac{B_{1,+}(x)}{\Gamma[-\frac{1}{2}]} (-1)^m \exp(-\bar{h}_1 am) m^{-3/2} \quad (5.73)$$

e

$$w_1(x - ma) \approx \frac{B_{1,-}(x)}{\Gamma[\frac{1}{2}]} (-1)^m \exp(-\bar{h}_1 am) m^{-1/2}. \quad (5.74)$$

Analogamente, o caso 2b leva a

$$w_1(x + ma) \approx \frac{C_{1,+}(x)}{\Gamma[\frac{1}{2}]} (-1)^m \exp(-\bar{h}_1 am) m^{-1/2} \quad (5.75)$$

e

$$w_1(x - ma) \approx \frac{C_{1,-}(x)}{\Gamma[-\frac{1}{2}]} (-1)^m \exp(-\bar{h}_1 am) m^{-3/2}, \quad (5.76)$$

onde $C_{1,\pm}(x)$ são funções reais e $-a/2 \leq x \leq a/2$.

O decaimento exponencial ocorre com coeficiente \bar{h}_1 , que é menor que h_1 . Essa redução no coeficiente de decaimento exponencial já tem sido comentada por Prodan [35]. Adicionalmente, o decaimento em lei de potência é anisotrópico. Essas características são ilustradas no Capítulo 6, através de cálculos numéricos.

5.6.4 Localização exponencial e decaimento em forma de lei de potência

Obteve-se na subseção anterior, o comportamento assintótico das funções de Wannier para $\psi_k(x_0) > 0$ da primeira banda. No caso 1, o decaimento exponencial e o decaimento em lei de potência são isotrópicos [16]. Já no caso 2, tem-se um decaimento exponencial reduzido [35] e uma anisotropia no coeficiente de decaimento em lei de potência. Para

unificar esses resultados, o comportamento de $w_1(x \pm ma)$ para valores positivos de m , pode ser escrito como

$$|w_1(x \pm ma)| \approx G_{\pm}(x) \exp(-\eta_1 m) m^{-\alpha_{1,\pm}}, \quad (5.77)$$

onde $G_{\pm}(x)$ são funções positivas e $-a/2 < x \leq a/2$. No caso 1, tem-se $\eta_1 = h_1 a$ e $\alpha_{\pm} = 3/4$. Já para o caso 2, tem-se $\eta_1 = \bar{h}_1 a$. E além disso, no caso (2a) α_+ é $3/2$ e α_- é $1/2$, já no caso (2b) α_1 é $1/2$ e α_1 é $3/2$.

Para estudar a localização das funções de Wannier usa-se a probabilidade

$$P_m = \int_{-a/2}^{a/2} |w_1(x + ma)|^2 dx \quad (5.78)$$

de encontrar o elétron com $(m - \frac{1}{2})a \leq x \leq (m + \frac{1}{2})a$. Para $m = 0$ esse intervalo é a célula de Wigner-Seitz do cristal. Para simplificar a linguagem, no Capítulo 6 usa-se o termo m -ésima célula de Wigner-Seitz para indicar o intervalo $(m - \frac{1}{2})a \leq x \leq (m + \frac{1}{2})a$. Além disso, supõe-se uma posição inicial x_0 que leva à função de Wannier centrada em x_1 , com $-a/2 < x_1 \leq a/2$. Então, de acordo com (5.77), para grandes valores positivos de m tem-se

$$P_{\pm m} \approx \exp(-2\eta m) m^{-2\alpha_{\pm}} \int_{-a/2}^{a/2} G_{\pm}^2(x) dx, \quad (5.79)$$

e

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{P_{\pm m}}{P_{\pm(m+1)}} \right) \approx \eta + \alpha_{\pm} \ln \left(1 + \frac{1}{m} \right). \quad (5.80)$$

Será utilizada essa expressão para checar os valores de η e α_{\pm} nos cálculos numéricos.

Nesta seção tem-se trabalhado com as funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo da primeira banda. Para bandas superiores ($j \geq 2$), a mesma idéia pode ser aplicada, mas devem ser considerados os pontos de ramificação correspondentes a energias nos dois gaps vizinhos. Além disso, o comportamento assintótico é determinado pelo decaimento exponencial mais lento. Se $\bar{E}_{j-1} < E'_{j-1}$ e $E'_j < \bar{E}_j$ então o coeficiente de decaimento exponencial η será o menor entre $h_{j-1} a$ e $h_j a$. Isso está de acordo com a teoria de Kohn [8, 17, 16]. Já em outros casos, η poderá ser $h_{j-1} a$, $h_j a$, $\bar{h}_{j-1} a$ ou $\bar{h}_j a$. Embora a teoria exposta corresponda a funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo, idéias análogas valem ao tratar com funções de Wannier para $\varphi_k(x_0)$ positivo. Nesse caso, as energias \bar{E}_l corresponderiam aos zeros de $M_{21}(E_{j,k}, x_0)$.

5.7 Análise do caso em que há simetria de inversão

A teoria desenvolvida neste capítulo aplica-se em cristais unidimensionais com ou sem simetria de inversão. Se $m^*(x)$ e $V(x)$ são simétricos em relação ao ponto $x = x_s$, isto é, $m^*(x_s - x) = m^*(x_s + x)$ e $V(x_s - x) = V(x_s + x)$, então o cristal tem simetria de inversão nesse ponto. Devido a essa simetria, as funções de Bloch obtidas na primeira etapa têm a propriedade [9]

$$\psi_{j,-k}(x_s - x) = \exp[i \gamma_j(k)] \psi_{j,k}(x_s + x), \quad (5.81)$$

onde $\gamma_j(k)$ é real e satisfaz $\gamma_j(k + 2\pi/a) - \gamma_j(k) = 2\rho_j \pi$ e $\gamma_j(-k) + \gamma_j(k) = 2\tau_j \pi$, com ρ_j e τ_j sendo números inteiros. Então, usando as Eqs. (5.5) e (5.4), obtém-se

$$X_j(k) = x_s + \frac{1}{2} \gamma'_j(k) \quad (5.82)$$

e $x_j = x_s + \rho_j a/2$, respectivamente. Deve-se notar que, neste caso, o centro x_j de $w_j(x)$ é ponto de simetria de inversão do cristal.

Agora, para obter a função de Wannier de localização máxima deve-se passar pela segunda etapa. A mudança de fase que leva à função de Wannier de variância mínima é dada pela Eq. (5.13), isto é,

$$\phi_j^{\text{ML}}(k) = t_j \pi + r_j a k + \frac{\gamma_j(k) - \tau_j \pi - \rho_j a k}{2}. \quad (5.83)$$

Então, de acordo com a Eq. (5.81), encontra-se

$$\tilde{\psi}_{j,-k}^{\text{ML}}(\tilde{x}_j^{\text{ML}} - x) = (-1)^{\tau_j} \tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(\tilde{x}_j^{\text{ML}} + x), \quad (5.84)$$

onde $\tilde{x}_j^{\text{ML}} = x_j - r_j a$ é o centro de $\tilde{w}_j^{\text{ML}}(x)$. O cristal unidimensional tem simetria de inversão em relação a esse ponto. E ainda, de acordo com as Eqs. (2.28) e (5.84),

$$\tilde{w}_j^{\text{ML}}(\tilde{x}_j - x) = (-1)^{\tau_j} \tilde{w}_j^{\text{ML}}(\tilde{x}_j + x), \quad (5.85)$$

isto é, a função de Wannier de localização máxima é real e simétrica ou anti-simétrica em relação ao ponto \tilde{x}_j , para τ_j par ou ímpar, respectivamente. Portanto, a função de Wannier de localização máxima é uma função de Wannier-Kohn [8, 9, 12, 17].

É interessante notar que em cristais unidimensionais com simetria de inversão as funções de Wannier de localização máxima podem ser escolhidas como uma função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo ou como uma função de Wannier para $\varphi_k(x_0)$ positivo.

Dessa forma, o mesmo pode-se pensar quando se procura as funções de Wannier para cristais sem simetria de inversão. Se a resposta for positiva, as funções de Wannier poderão ser obtidas mediante escolha apropriada da posição inicial x_0 . Essa escolha substituiria a segunda etapa.

5.8 Conclusões do Capítulo

Trabalhou-se nesse capítulo com funções de Bloch e funções de Wannier para bandas isoladas de cristais unidimensionais com ou sem simetria de inversão. Primeiro, obteve-se uma mudança de fase que aplicada nas funções de Bloch produz funções de Wannier de localização máxima. Foi mostrado também que procurando pelas funções de Wannier de localização máxima é possível limitar-se a trabalhar com funções de Wannier reais.

Antes da otimização da fase, as funções de Bloch são obtidas pela técnica da matriz de transferência e pela condição de Bloch. Estendendo as idéias de Kohn [8], a fase das funções de Bloch é estabelecida pela condição de que a função de onda ou sua derivada deve ser positiva numa posição fixa x_0 , para todo vetor de onda. Portanto, duas denominações de função de Wannier são obtidas: as funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo e as funções de Wannier para $\varphi_k(x_0)$ positivo. Na segunda etapa, a fase é mudada para obter funções de Wannier de localização máxima. Além disso, mostrou-se que (i) as funções de Wannier de localização máxima não dependem de x_0 , e (ii) nos cristais centro-simétricos as funções de Wannier de localização máxima são as funções de Wannier-Kohn [8, 12, 17].

Também foi determinado o comportamento assintótico das funções de Wannier. As funções de Wannier de localização máxima mostraram o coeficiente de decaimento exponencial esperado [16]. Contudo, as funções de Wannier sem localização máxima mostraram um coeficiente de decaimento exponencial reduzido e anisotropia em seu decaimento em lei de potência. Isso é explicado pela existência de pontos de ramificação adicionais nas funções de Bloch sobre o plano complexo k . No próximo capítulo a teoria desenvolvida aqui é utilizada para estudar funções de Wannier em super-redes de materiais semicondutores.

Capítulo 6

Funções de Wannier em super-redes de GaAs e (Ga,Al)As

6.1 Introdução

Super-redes de semicondutores são constituídas por finas camadas de diferentes semicondutores depositadas alternadamente [15, 41]. A estrutura eletrônica das super-redes não depende só do material utilizado como também da espessura das camadas. Como a espessura de cada camada pode ser controlada com alta precisão, é possível controlar a estrutura eletrônica das super-redes no processo de fabricação. Isso faz delas uma importante ferramenta para diversas aplicações tecnológicas, incluindo diodos semicondutores, moduladores eletro-ópticos e infra-vermelhos [41].

Nesta seção são apresentados resultados numéricos para estados eletrônicos de condução em duas super-redes de materiais semicondutores. A primeira, que é denotada por SR1, é uma super-rede GaAs - Ga_{0,9}Al_{0,1}As com simetria de inversão. A segunda é uma super-rede GaAs - Ga_{0,97}Al_{0,03}As - Ga_{0,9}Al_{0,1}As sem simetria de inversão, que é denotada por SR2 [14]. Para cada super-rede são considerados dois valores da posição inicial x_0 para as funções de Bloch. Isso é feito para analisar a influência de x_0 sobre localização e sobre o comportamento assintótico da função de Wannier.

Os cálculos são feitos mediante a aproximação de massa-efetiva. Nesse caso o movimento transversal é livre e, para simplificar, o problema usa-se $k_y = k_z = 0$. Portanto, os estados eletrônicos podem ser descritos pelo Hamiltoniano da Eq. (4.3).

6.2 Parâmetros das super-redes estudadas

São consideradas as super-redes SR1 e SR2. A célula unitária de SR1 é da forma AB , onde A é uma camada de GaAs e B é uma camada de $\text{Ga}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{As}$. As duas camadas têm espessura de 30Å . Nesse caso o cristal tem período $a = 60\text{Å}$ e apresenta simetria de inversão. Já a célula unitária de SR2 é da forma ACB , em que C é uma camada de $\text{Ga}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{As}$ com espessura de 40Å . Portanto, SR2 tem período de $a = 100\text{Å}$ e não tem simetria de inversão. Para as duas super-redes, a posição $x = 0$ é escolhida na face esquerda de uma camada A . Vale ressaltar que as espessuras e composições consideradas são acessíveis experimentalmente e adequadas para a modelagem apresentada.

De acordo com a teoria de massa efetiva, a função de onda do elétron na super-rede é um produto de uma função envolvente com uma função que tem a periodicidade da rede cristalina do semiconductor, e a função envolvente satisfaz uma equação de Schrödinger com o Hamiltoniano da expressão 4.3. Em cada camada composta pela liga $\text{Ga}_{1-c}\text{Al}_c\text{As}$, os valores do potencial efetivo $V(x)$ e da massa efetiva $m^*(x)$ dependem da concentração de Alumínio, denotada por c . Nos cálculos numéricos deste Capítulo são utilizados os valores de $V(x)$ e $m^*(x)$ fornecidos por Adashi [14] em 1984: a massa efetiva na l -ésima camada, em que a concentração de Al é c_l é $m_l^*(x)$ com $m_l^*/m_e = m_l = 0.067 + 0.083c_l$, e o potencial efetivo é $V_l = 748.2c_l\text{ meV}$. A célula unitária primitiva e o potencial efetivo das super-redes SR1 e SR2 estão esquematizados na Figura 6.1 (a) e (b), respectivamente.

6.3 Matriz de transferência nas super-redes

A simplicidade das funções $m^*(x)$ e $V(x)$ nas super-redes permite trabalhar com diferentes valores para a posição inicial x_0 . Contudo, é complicado e desnecessário escrever a expressão geral da matriz de transferência $M(E, x_0)$. Por um lado, usando a Eq. (4.12) para as posições arbitrárias x_1 , x_2 e x_3 , tem-se

$$T(E; x_3, x_1) = T(E; x_3, x_2) T(E; x_2, x_1). \quad (6.1)$$

Por outro lado, quando x_1 e x_2 estão na l -ésima camada e, $x_2 = x_1 + \Delta x$, tem-se que

$$T(E; x_2, x_1) = \begin{pmatrix} \cos(q_l \Delta x) & \frac{m_l}{a q_l} \text{sen}(q_l \Delta x) \\ -\frac{a q_l}{m_l} \text{sen}(q_l \Delta x) & \cos(q_l \Delta x) \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

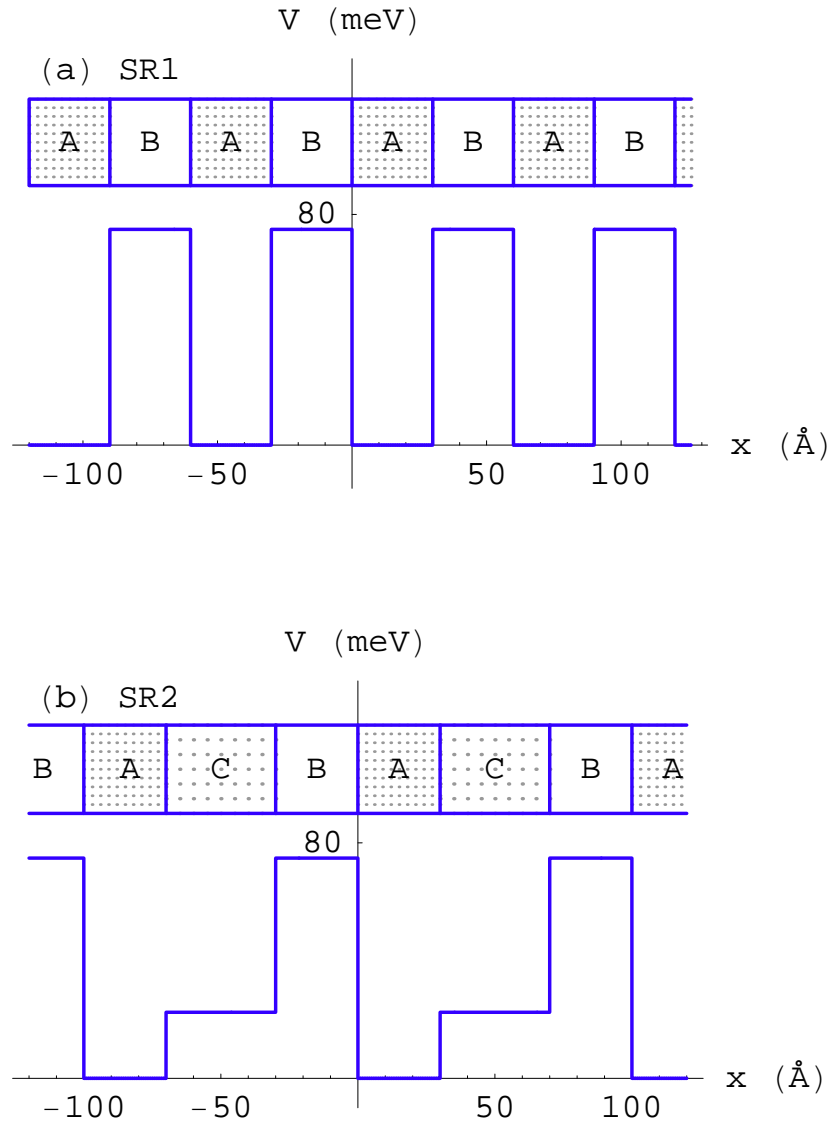


Figura 6.1: Representação do potencial efetivo, acompanhado da correspondente super-rede: (a) SR1 e (b) SR2.

onde $q_l = \sqrt{2m_e m_l (E - V_l) / \hbar^2}$. Com esses elementos é simples calcular $M(E, x_0)$ para qualquer x_0 em cada uma das super-redes consideradas.

As bandas de energia foram calculadas usando 400 valores de k regularmente espaçados na primeira zona de Brillouin. Além disso, partindo da Eq. (2.26), as funções de Wannier foram obtidas pela integração numérica das funções de Bloch. Detalhes sobre o cálculo numérico estão no Apêndice F.

6.4 Super-rede com simetria de inversão

Nesta seção são analisadas e representadas graficamente funções de Wannier da primeira banda para a super-rede SR1. De acordo com a Figura 6.1(a), essa estrutura apresenta simetria de inversão. As bordas da primeira banda são $E_{1,0} \approx 35.46$ meV e $E_{1,\pi/a} \approx 155.2$ meV, respectivamente. Já, as bordas da segunda banda são $E_{2,\pi/a} \approx 213.8$ meV e $E_{2,0} \approx 626.6$ meV, respectivamente. Os valores de $E_{1,\pi/a}$ e $E_{2,\pi/a}$ podem ser observados na Fig. 6.2. Além disso, o primeiro gap está no intervalo de energia $E_{1,\pi/a} \leq E \leq E_{2,\pi/a}$ e a derivada de $\mu(E)$ anula-se em $E'_1 \approx 183.1$ meV. A Fig. 6.2 também mostra \bar{E}_1 , que é primeiro zero de $M_{12}(E, x_0)$, em função da posição inicial x_0 , com $0 \leq x_0 \leq a$. Devido a periodicidade do cristal, \bar{E}_1 é uma função periódica de x_0 com período a . Na figura mostra-se que \bar{E}_1 oscila entre as bordas do primeiro gap. Por um lado, $\bar{E}_1 = E_{1,\pi/a}$ se, e somente se $x_0 = 45$ Å. Então, $M_{12}(E_{1,0}, x_0) M_{12}(E_{1,\pi/a}, x_0) \neq 0$ para todos os valores de x_0 diferentes de 45 Å. Para esses, de acordo com a Seção 5.4 é possível trabalhar com funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo. Por outro lado, $\bar{E}_1 = E_{2,\pi/a}$ quando $x_0 = 15$ Å.

A seguir, são representadas e analisadas funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo da primeira banda. Primeiramente, são usadas as Eqs. (5.4) e (5.6) para obter o centro e a variância das mesmas em termos de x_0 . Os resultados para a estrutura SR1 são mostrados na Fig. 6.3.

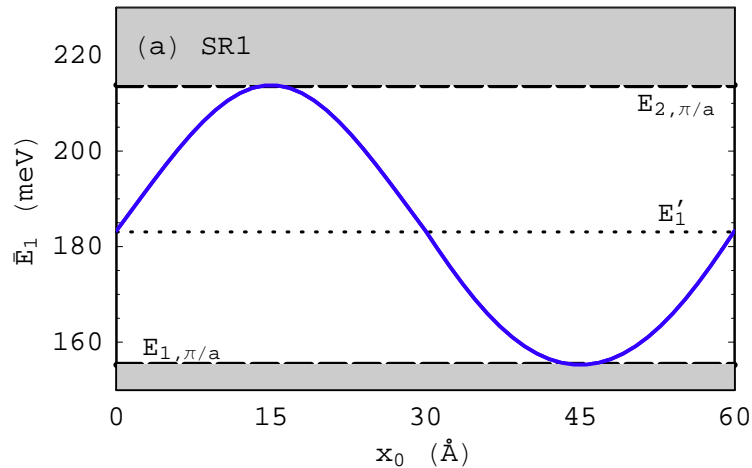


Figura 6.2: Primeira raiz \bar{E}_1 de $M_{12}(E, x_0) = 0$ em função de x_0 na super-rede SR1.

Nota-se que o centro x_1 é seccionalmente constante e apresenta uma descontinuidade em $x_0 = 45$ Å, ou seja, no centro da camada B. A variação de x_1 nesse ponto é a o período do cristal. Além disso, o centro tem a propriedade $x_1(x_0 + a) = x_1(x_0) + a$. Por outro

lado, o desvio padrão σ_1 é periódico em x_0 com período a , ou seja, $\sigma_1(x_0 + a) = \sigma_1(x_0)$ e tende a infinito quando x_0 tende a 45 \AA . É interessante notar na Figura 6.3 que o mínimo de σ_1 é aproximadamente $26,91 \text{ \AA}$ e ocorre em $x_0 = 15 \text{ \AA}$, ou seja, no centro da camada A. Esse é um centro de simetria do cristal e ao escolher $\psi_k(x_0)$ positivo é obtida a função de Wannier-Kohn [8, 17]. Isso justifica que a posição inicial $x_0 = 15 \text{ \AA}$ corresponde uma função de Wannier de localização máxima.

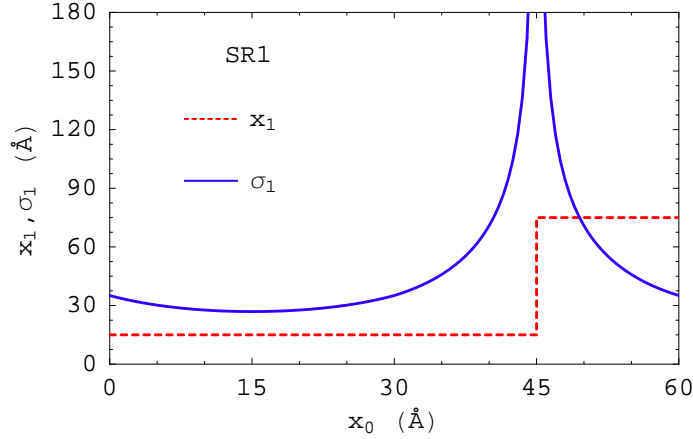


Figura 6.3: Centro (linha tracejada) e desvio padrão (linha contínua) da função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo da primeira banda, em função da posição inicial x_0 na super-rede SR1.

Para calcular e representar as funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo são escolhidas as posições iniciais $x_0 = 20 \text{ \AA}$ e $x_0 = 40 \text{ \AA}$. Essa escolha é feita a partir das Figuras 6.2 e 6.3. Primeiro, nota-se na Fig. 6.3 que essas escolhas produzem funções de Wannier centradas em $x_1 = 15 \text{ \AA}$. Portanto, tem-se $-a/2 < x_1 \leq a/2$. Além disso, para $x_0 = 20 \text{ \AA}$, tem-se $\bar{E}_1 \approx 209.3 \text{ meV} > E'_1$ e $\sigma_1 \simeq 27.69 \text{ \AA}$. Já para $x_0 = 40 \text{ \AA}$, tem-se $\bar{E}_1 \approx 158.6 \text{ meV} < E'_1$ e $\sigma_1 \approx 70.83 \text{ \AA}$. Portanto, as escolhas $x_0 = 20 \text{ \AA}$ e $x_0 = 40 \text{ \AA}$ produzem os comportamentos assintóticos discutidos nos casos 1 e 2 da Seção 5.6, respectivamente.

As funções de Wannier da primeira banda para a estrutura SR1 estão mostradas na Fig. 6.4. As funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo, que são obtidas pela primeira etapa (ver Seção 5.4), para $x_0 = 20 \text{ \AA}$ e $x_0 = 40 \text{ \AA}$ são as linhas tracejadas nos painéis (a) e (b), respectivamente. Além disso, a linha contínua representa a função de Wannier de localização máxima obtida pela segunda etapa (ver Seção 5.5). Em acordo com o Apêndice C, a função de Wannier de localização máxima é a mesma para os dois valores da posição inicial x_0 . Observa-se que todas as funções de Wannier são bastante localizadas em torno

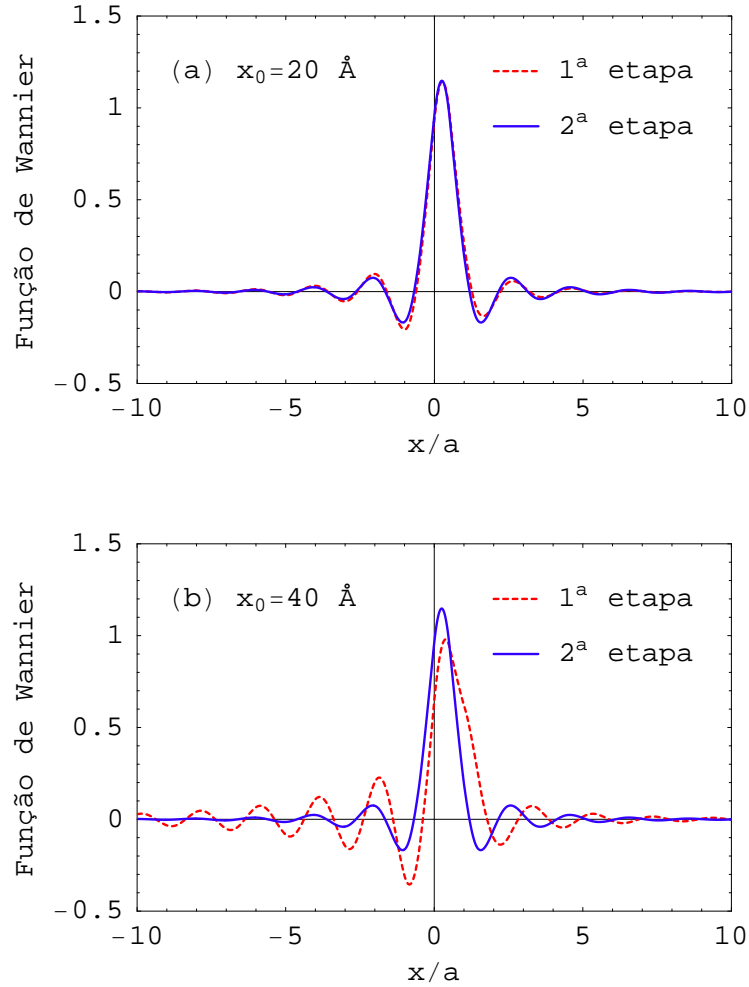


Figura 6.4: Funções de Wannier, em unidades de $1/\sqrt{a}$, da primeira banda para a estrutura SR1 que tem período $a = 60 \text{ \AA}$. A posição inicial x_0 é 20 \AA e 40 \AA nos painéis (a) e (b), respectivamente. A linha pontilhada (contínua) é a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo (função de Wannier de localização máxima).

de seu centro comum $x_1 = 15 \text{ \AA}$. De fato, os desvios padrão das funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 20 \text{ \AA}$ e $x_0 = 40 \text{ \AA}$, são $\sigma_1 \approx 27.69 \text{ \AA}$ e $\sigma_1 \approx 70.83 \text{ \AA}$, respectivamente. Já o desvio padrão da função de Wannier de localização máxima é $\tilde{\sigma}_1^{\text{ML}} \approx 26.91 \text{ \AA}$. Deve-se notar que a função de Wannier de localização máxima na estrutura SR1, que possui simetria de inversão, é a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo em que $x_0 = 15 \text{ \AA}$, é um ponto de simetria do cristal. Essa é uma função de Wannier-Kohn [8, 17].

A localização exponencial das funções de Wannier pode ser observada na Fig. 6.5, onde o logaritmo natural da probabilidade P_m está mostrado em função do índice m . De fato, $\ln(P_m)$ varia quase linearmente com m , para grandes valores de $|m|$. Aqui deve-se

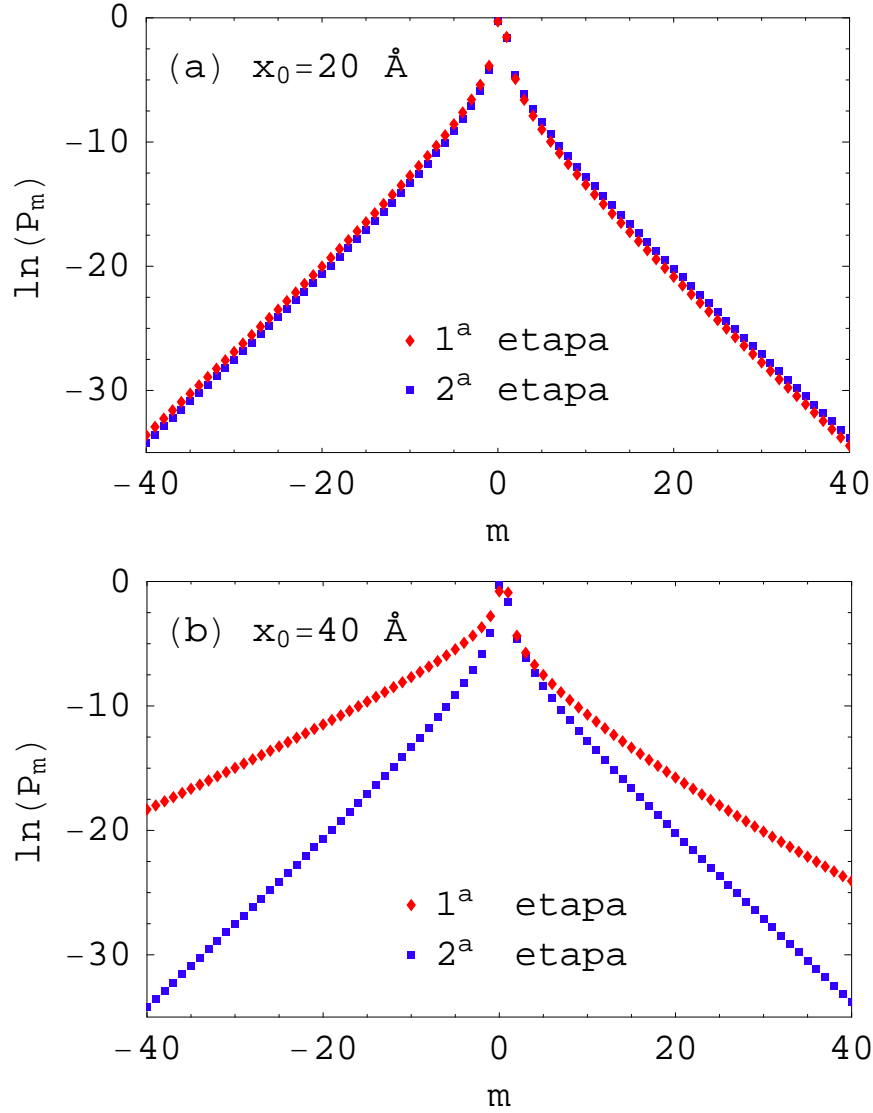


Figura 6.5: Probabilidade P_m de um elétron ser encontrado na região $(m - \frac{1}{2})a \leq x \leq (m + \frac{1}{2})a$ em função de m . O estado é a função de Wannier da primeira banda na super-rede SR1. A posição inicial é 20 \AA e 40 \AA nos painéis (a) e (b), respectivamente. A linha tracejada (contínua) é a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo (função de Wannier de localização máxima).

lembrar que P_m é definida pela Eq. (5.78) e fornece a probabilidade de um elétron ser encontrado em $(m - \frac{1}{2})a \leq x \leq (m + \frac{1}{2})a$. Os diamantes correspondem à função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 20 \text{ \AA}$ e $x_0 = 40 \text{ \AA}$, respectivamente. Observando que as inclinações são maiores para $x_0 = 20 \text{ \AA}$ do que para $x_0 = 40 \text{ \AA}$, nota-se que a primeira leva a uma função de Wannier mais localizada. Isso está de acordo com a Fig. 6.4. Além disso, a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$ mostra um certo grau de anisotropia. De fato, o lado direito é mais inclinado que o lado esquerdo. Os quadrados

correspondem à função de Wannier de localização máxima.

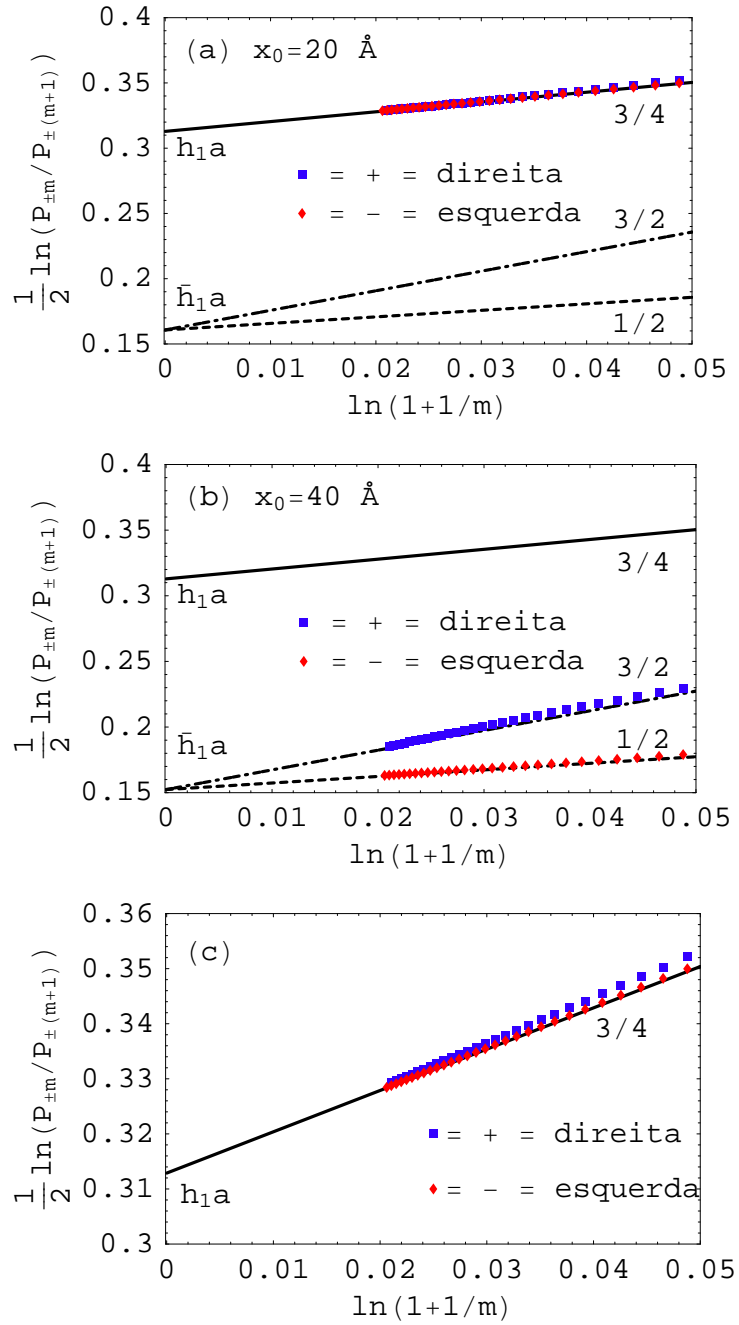


Figura 6.6: Metade do logaritmo natural da razão entre a probabilidade para um elétron ser encontrado na $\pm m$ -ésima e na $\pm(m+1)$ -ésima célula, em função de $\ln(1+1/m)$. O estado é a função de Wannier da primeira banda da estrutura SR1. O painel (a) [(b)] corresponde a função de Wannier de ψ -positiva com $x_0 = 20\text{\AA}$ [$x_0 = 40\text{\AA}$]. O painel (c) é para a função de Wannier de localização máxima. Os quadrados (diamantes) são para o sinal + (–) e mostram o comportamento assintótico das funções de Wannier para a direita (esquerda). A inclinação das linhas tracejada, contínua e ponto-tracejada são, respectivamente, 1/2, 3/4 e 3/2.

Para uma análise quantitativa do comportamento assintótico das funções de Wannier mediante a Eq. (5.80), mostra-se na Fig. 6.6 a metade de $\ln(P_{\pm m}/P_{\pm(m+1)})$ em função de $\ln(1+1/m)$. Os diamantes (quadrados) correspondem ao sinal $- (+)$, e mostram o comportamento das funções de Wannier para a esquerda (direita). Claramente, os resultados estão de acordo com a Eq. (5.80). Além disso, os valores do coeficiente exponencial e do expoente da lei de potência no decaimento das funções de Wannier podem ser estimados a partir da figura. O painel 6.6 (a) mostra os resultados para a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 20 \text{ \AA}$. Observa-se um comportamento assintótico isotrópico com inclinação $\alpha_{\pm} = 3/4$. Esse é o resultado esperado. De fato, sendo $\bar{E}_1 > E'_1$, isso corresponde às Eqs. (5.69) e (5.70) na Seção 5.6. O coeficiente de decaimento exponencial é dado pela Eq. (5.53), e obtém-se $\eta_1 = h_1 a \approx 0.3129$.

Mais interessante é o comportamento da função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$ na Figura 6.6(b). Nesse caso observa-se uma redução do coeficiente exponencial [35] e uma anisotropia no decaimento em lei de potência com expoentes $\alpha_+ = 3/2$ (para a direita) e $\alpha_- = 1/2$ (para a esquerda). O novo coeficiente exponencial é dado pela Eq. (5.58) e tem-se $\eta_1 = \bar{h}_1 a \approx 0.1524$. Os resultados para a função de Wannier de localização máxima são mostrados no painel 6.6(c). Ela é a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 15 \text{ \AA}$, sendo que $\bar{E}_1 \approx 213.8 \text{ meV} > E'_1$. Portanto, ela apresenta o mesmo tipo de comportamento assintótico que as funções de Wannier no painel 6.6(a). Esse resultado já era esperado [16].

6.5 Super-rede sem simetria de inversão

Nesta seção é apresentado um estudo análogo ao da Seção 6.4, mas para a super-rede SR2. De acordo com a Figura 6.1(b), SR2 não tem simetria de inversão. As bordas da primeira banda de energia são $E_{1,0} \approx 28.81 \text{ meV}$ e $E_{1,\pi/a} \approx 66.99 \text{ meV}$, respectivamente. As bordas da segunda banda são $E_{2,\pi/a} \approx 101.1 \text{ meV}$ e $E_{2,0} \approx 231.2 \text{ meV}$, respectivamente. Além disso, o primeiro gap está no intervalo de energia $E_{1,\pi/a} \leq E \leq E_{2,\pi/a}$ e $E'_1 \approx 82.68 \text{ meV}$. A Fig. 6.7 mostra \bar{E}_1 em função da posição inicial x_0 , com $0 \leq x_0 \leq a$. Novamente, \bar{E}_1 é uma função periódica em x_0 , de período a . Deve-se notar que \bar{E}_1 oscila entre as bordas do primeiro gap. Por um lado, $\bar{E}_1 = E_{1,\pi/a}$ se, e somente se $x_0 \approx 79.52 \text{ \AA}$. Então, para todos os valores de x_0 , exceto em $x_0 \approx 79.52 \text{ \AA}$ tem-se

$M_{12}(E_{1,0}, x_0) M_{12}(E_{1,\pi/a}, x_0) \neq 0$. Por outro lado, $\bar{E}_1 = E_{2,\pi/a}$ quando $x_0 \approx 29.57 \text{ \AA}$.

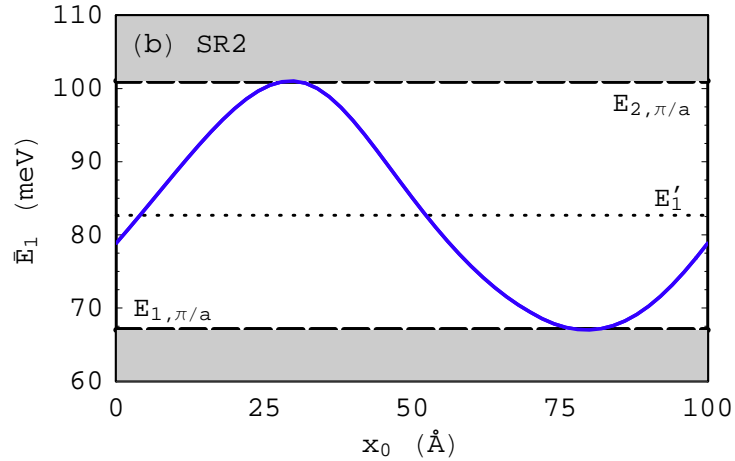


Figura 6.7: Primeira raiz \bar{E}_1 de $M_{12}(E, x_0) = 0$ em função da posição inicial x_0 na super-rede SR2.

Assim como foi feito para a estrutura SR1, serão analisados os parâmetros x_j e σ_j das funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo. Nota-se que o centro x_1 é seccionalmente constante e apresenta uma descontinuidade em $x_0 \approx 79.52 \text{ \AA}$. A variação de x_1 nesse ponto é a , ou seja, o período do cristal. O centro tem a propriedade $x_1(x_0 + a) = x_1(x_0) + a$. O desvio padrão σ_1 é periódico em x_0 com período a , ou seja, $\sigma_1(x_0 + a) = \sigma_1(x_0)$ e tende a infinito quando x_0 tende a 79.52 \AA . Na Figura 6.8, o mínimo de σ_1 é aproximadamente 35.46 \AA e ocorre em $x_0 = 29.57 \text{ \AA}$. Neste caso, para calcular e representar as funções de

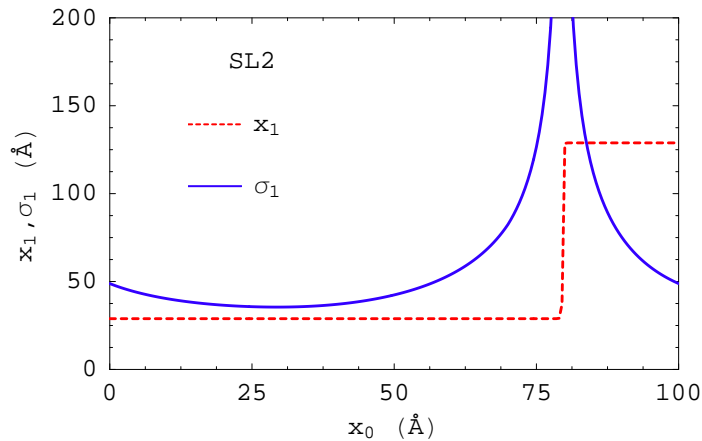


Figura 6.8: Centro (linha tracejada) e desvio padrão (linha contínua) da função de Wannier, para $\psi_k(x_0)$ positivo, da primeira banda em função da posição inicial x_0 na super-rede SR2.

Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo são escolhidas as posições iniciais $x_0 = 40 \text{ \AA}$ e $x_0 = 70 \text{ \AA}$. Essa escolha é feita a partir das Figuras 6.7 e 6.8. Na Fig. 6.8 nota-se que essas escolhas produzem funções de Wannier centradas em $x_1 = 28.87 \text{ \AA}$. Portanto, tem-se $-a/2 < x_1 \leq a/2$. Além disso, para $x_0 = 40 \text{ \AA}$, tem-se $\bar{E}_1 \approx 95.67 \text{ meV} > E'_1$ e $\sigma_1 \approx 37.07 \text{ \AA}$. Já para $x_0 = 70 \text{ \AA}$, tem-se $\bar{E}_1 \approx 69.43 \text{ meV} < E'_1$ e $\sigma_1 \approx 82.47 \text{ \AA}$. Portanto, as escolhas $x_0 = 40 \text{ \AA}$ e $x_0 = 70 \text{ \AA}$ produzem os comportamentos assintóticos discutidos nos casos 1 e 2 da Seção 5.6, respectivamente.

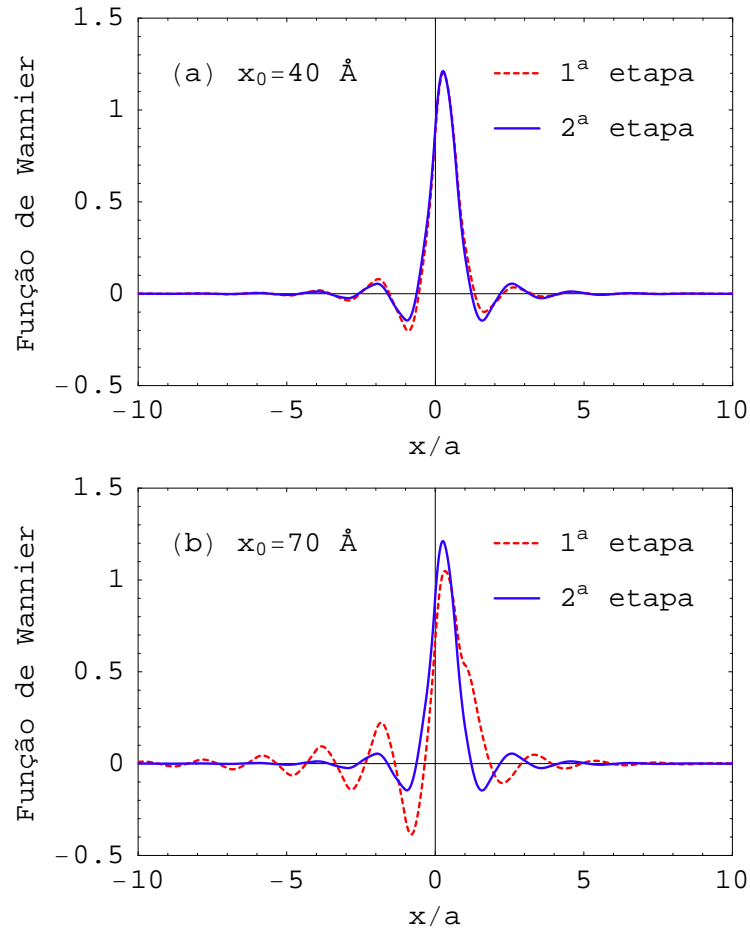


Figura 6.9: Funções de Wannier, em unidades de $1/\sqrt{a}$, da primeira banda da estrutura SR2. A posição inicial é $x_0 = 40 \text{ \AA}$ e $x_0 = 70 \text{ \AA}$ nas figuras (a) e (b), respectivamente. A linha tracejada (linha contínua) é a função de Wannier de ψ -positiva (função de Wannier de localização máxima).

A Fig. 6.9 mostra as funções de Wannier da primeira banda para a estrutura SR2. As funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$ e $x_0 = 70 \text{ \AA}$ são as linhas tracejadas nos painéis (a) e (b), respectivamente. Já as funções de Wannier de localização

máxima são as linhas contínuas. Todas essas funções de Wannier estão centradas em $x_1 \approx 28.87 \text{ \AA}$. Além disso, os desvios padrão das funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$ e $x_0 = 70 \text{ \AA}$, são $\sigma_1 \approx 37.07 \text{ \AA}$ e $\sigma_1 \approx 82.47 \text{ \AA}$, respectivamente. E mais, o desvio padrão da função de Wannier de localização máxima é $\tilde{\sigma}_1^{\text{ML}} \approx 35.46 \text{ \AA}$. Vale a pena notar que a função de Wannier de máxima localização da estrutura não simétrica é uma função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo. De fato, dentro da precisão do cálculo numérico realizado, essa é a função de Wannier de $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 \approx 29.57 \text{ \AA}$. Coincidentemente, essa é a posição inicial onde \bar{E}_1 toma o valor máximo em $E_{2,\pi/a}$ na Fig. 6.7.

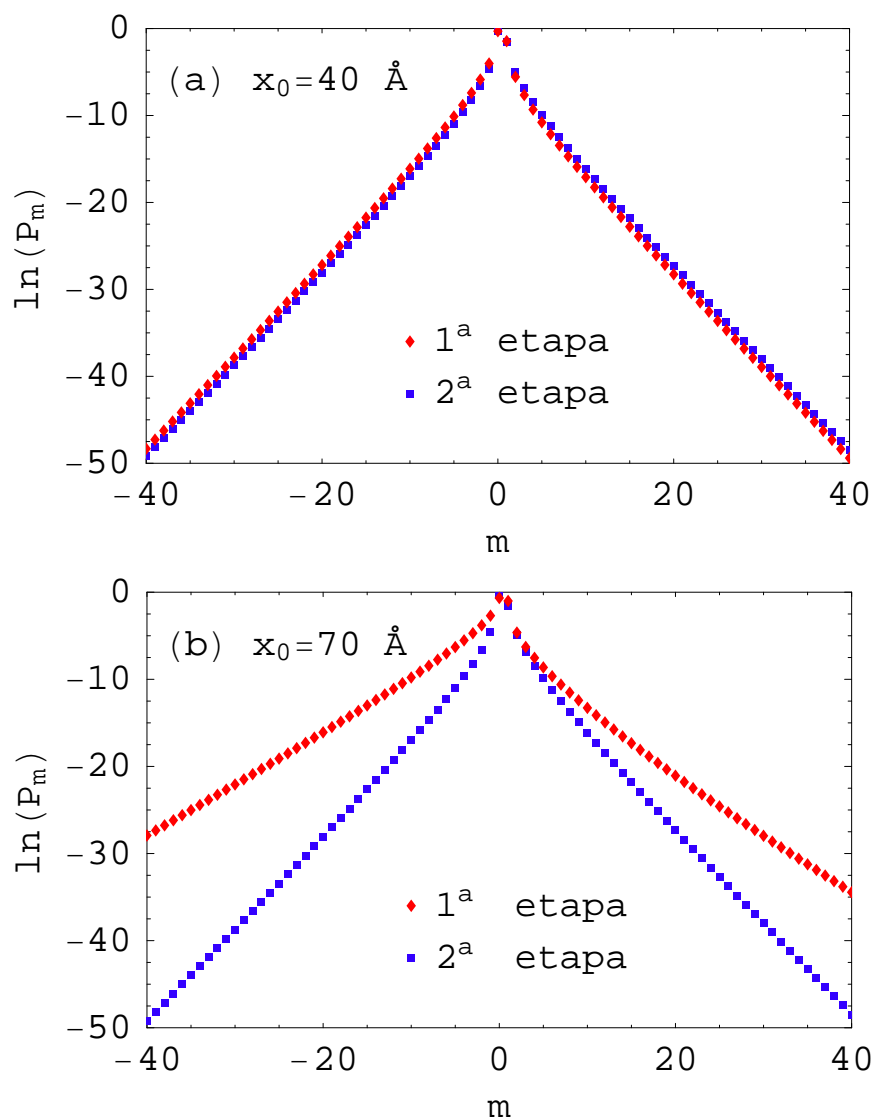


Figura 6.10: O mesmo que a Fig. 6.5, mas para a estrutura SR2. Além disso, x_0 vale 40 \AA e 70 \AA nos painéis (a) e (b), respectivamente.

A localização exponencial das funções de Wannier na estrutura SR2 pode ser claramente observada na Fig. 6.10. Nessa figura, o logaritmo natural da probabilidade P_m é mostrado em função do índice m . Note que $\ln(P_m)$ varia quase linearmente com m , para grandes valores de $|m|$. Os diamantes mostram os resultados para as funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$ e $x_0 = 70 \text{ \AA}$, respectivamente. De acordo com a Fig. 6.9, as inclinações para $x_0 = 40 \text{ \AA}$ são maiores, isto é, a função de Wannier correspondente é muito mais localizada. Além do mais, a respeito da função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 70 \text{ \AA}$ no painel 6.10(b), o decaimento à direita é mais rápido que à esquerda. Os quadrados correspondem à função de Wannier de localização máxima, a qual é semelhante à função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$.

Agora analisa-se o comportamento assintótico das funções de Wannier quantitativamente. Levando-se em conta a Eq. (5.80), a metade de $\ln(P_{\pm m}/P_{\pm(m+1)})$ em função de $\ln(1 + 1/m)$ está representada na Fig. 6.11. Os diamantes (quadrados) correspondem ao sinal $- (+)$ e indicam o comportamento assintótico para o lado esquerdo (direito) das funções de Wannier. O painel 6.11(a) mostra os resultados da função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 40 \text{ \AA}$. Observa-se um comportamento assintótico isotrópico, com inclinação $\alpha_{\pm} = 3/4$. Isso corresponde às Eqs. (5.69) e (5.70) na Seção 5.6, sendo $\bar{E}_1 > E'_1$. Além disso, o coeficiente de decaimento exponencial é dado pela Eq. (5.53), e tem-se $\eta_1 = h_1 a \approx 0.5020$.

Os resultados para a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 = 70 \text{ \AA}$ são apresentados no painel 6.11(b). Curiosamente, o coeficiente exponencial é reduzido [35] em comparação com o painel 6.11(a), e o decaimento em lei de potência é anisotrópico. Os expoentes correspondentes são $\alpha_+ = 3/2$ (para a direita) e $\alpha_- = 1/2$ (para a esquerda). De acordo com a Eq. (5.58), obtém-se $\eta_1 = \bar{h}_1 a \approx 0.2780$. Além disso, o painel 6.11(c) apresenta os resultados para a função de Wannier de localização máxima. Até a precisão numérica dos cálculos realizados ela é a função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com $x_0 \approx 29.57 \text{ \AA}$, em que $\bar{E}_1 \approx 101.1 \text{ meV} > E'_1$. Isso explica por quê as funções de Wannier de localização máxima em cristais unidimensionais sem simetria de inversão também satisfazem às Eqs. (5.69) e (5.70). Esse resultado já foi predito por He e Vanderbilt [16], mas sem dar detalhes ou provas.

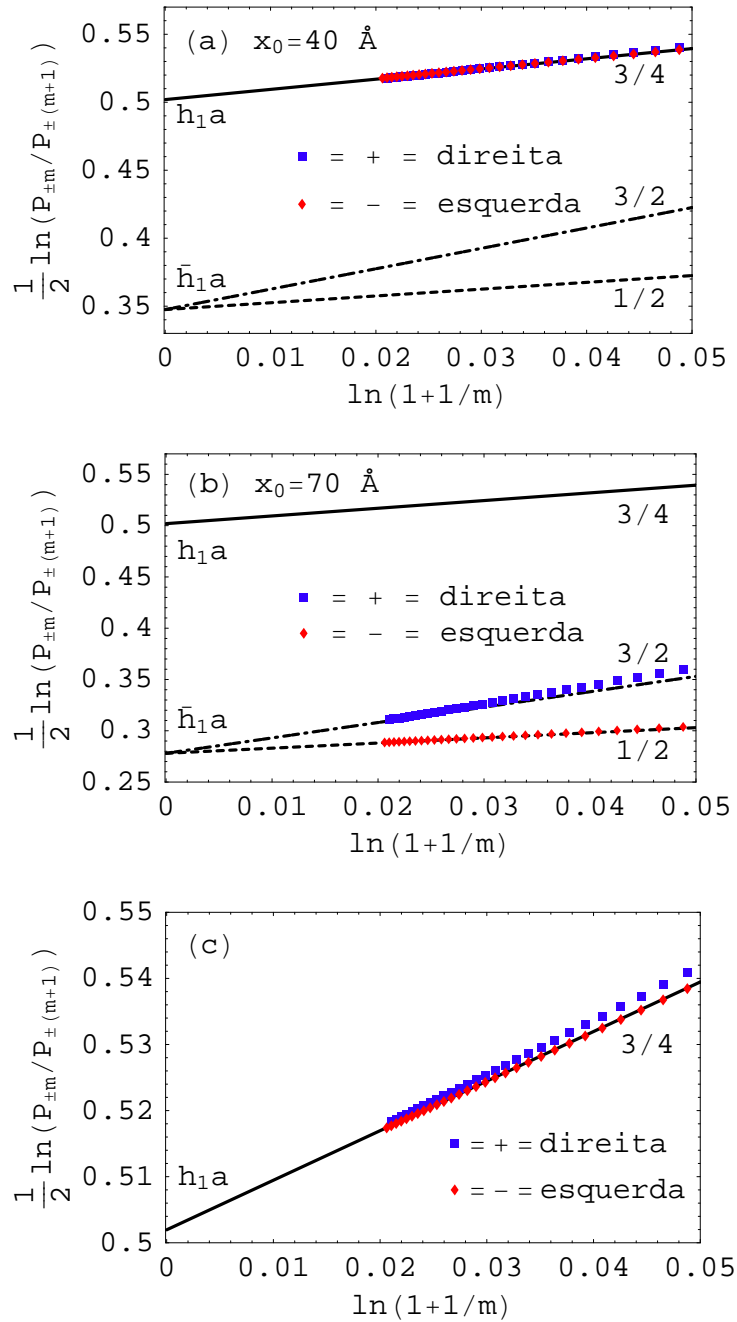


Figura 6.11: O mesmo que a Fig. 6.6, mas para a estrutura SR2. Com x_0 igual a 40 Å e 70 Å em (a) e em (b), respectivamente.

6.6 Conclusões do Capítulo

Foram tratadas super-redes de materiais semicondutores (Ga,Al)As. Usando a teoria do Capítulo 5 calculou-se as funções de Wannier para elétrons de condução eletrônica em dois tipos de super-rede, uma com simetria de inversão e outra sem essa simetria. Encontrou-se que, para a super-rede com simetria de inversão, as funções de Wannier-

Kohn são as funções de Wannier para $\psi_k(x_0) > 0$ ou para $\varphi_k(x_0) > 0$. Para a super-rede sem simetria de inversão estudada, a função de Wannier de localização máxima da primeira banda é uma função de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo.

As propriedades das funções de Wannier que foram calculadas numericamente estão em pleno acordo com a teoria do Capítulo 5. As funções de Wannier de localização máxima têm decaimento exponencial e em forma de lei de potência isotrópicos, como predito por He e Vanderbilt [16]. Também foi visto que existem funções de Wannier para $\psi_k(x_0)$ positivo com mesmas características que as funções de Wannier de localização máxima e outras com decaimento exponencial reduzido e decaimento em lei de potência anisotrópico.

Uma questão que merece ser investigada: será que sempre a função de Wannier de localização máxima corresponderá a $\psi_k(x_0) > 0$ para todo k ou a $\varphi_k(x_0) > 0$ para todo k ? Se a resposta for positiva, não será mais necessário implementar a etapa de otimização da variância mediante mudança de fase das funções de Bloch. Bastará escolher o valor apropriado da posição inicial x_0 .

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Foram calculadas e analisadas as funções de Wannier de localização máxima em cristais unidimensionais. No Capítulo 3 foram calculadas energias permitidas e funções de onda de uma molécula e de um cristal unidimensional, usando o método tight binding. Ao final desse capítulo, demonstrou-se que as funções de Wannier mais localizadas coincidem com os orbitais atômicos num cristal com um orbital por célula unitária.

No Capítulo 4 foram calculadas as funções de Wannier para o modelo de Kronig-Penney. Os resultados estão de acordo com os apresentados por Pedersen *et al.* [12]. Para esses cristais unidimensionais que apresentam simetria de inversão, é possível classificar as bandas de energia de acordo com a simetria das funções de Bloch e obter as funções de Wannier-Kohn. A partir dessa classificação determinou-se a simetria das funções de Wannier-Kohn.

No Capítulo 5 foi estabelecido um procedimento geral para obter as funções de Wannier de localização máxima em cristais unidimensionais com ou sem simetria de inversão. Esse procedimento é uma generalização da teoria desenvolvida por Kohn [8] e descreve como obter a mudança de fase que, aplicada nas funções de Bloch, produz funções de Wannier de localização máxima. Demonstrou-se que ao procurar por funções de Wannier de localização máxima, o trabalho pode ficar limitado a tratar apenas com funções de Wannier reais. Ao analisar o comportamento assintótico das funções de Wannier nota-se que as funções de Wannier de localização máxima apresentam isotropia no coeficiente de decaimento exponencial e em lei de potência. Já para as funções de Wannier sem localização máxima os resultados foram surpreendentes. Essas funções mostraram um coeficiente de decaimento exponencial reduzido, e anisotropia no decaimento em lei de potência. Isso é

justificado pela existência de pontos de ramificação adicionais na expressão da função de Bloch para o plano complexo do vetor de onda.

Como aplicação em Ciência de Materiais, foram realizados cálculos numéricos das funções de Wannier de elétrons de condução em super-redes de semicondutores. Os cálculos foram feitos para dois tipos de super-rede. A primeira, uma super-rede com simetria de inversão, formada por camadas dos materiais GaAs e $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$, e a segunda, uma super-rede sem simetria de inversão, formada por camadas dos materiais GaAs, $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ e $\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{As}$. Encontrou-se excelente acordo entre os resultados analíticos e numéricos. Os aspectos mais relevantes dos Capítulos 5 e 6 foram recentemente publicados na revista *Physical Review B* [23].

Como perspectivas deste trabalho podem ser citadas:

- (i) analisar funções de Wannier de bandas superiores (acima da primeira);
- (ii) estudar a possibilidade de se obter funções de Wannier de localização máxima sem precisar mudar a fase das funções de Bloch, ou seja, por escolha direta de uma posição inicial apropriada;
- (iii) investigar as propriedades de funções de Wannier generalizadas em uma dimensão [7], o que permitiria trabalhar com várias bandas simultaneamente;
- (iv) calcular e analisar estados localizados em super-redes de materiais semicondutores, produzidos por campo elétrico longitudinal [42] (perpendicular as interfaces), campo magnéticos transversais [43] e impurezas doadoras [44];
- (v) calcular e analisar a propagação e o confinamento de ondas eletromagnéticas em cristais fotônicos mediante funções de Wannier [20, 21];
- (vi) estender a teoria apresentada aqui para cristais bidimensionais e tridimensionais, como ferramenta para desenvolver trabalhos em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Apêndice A

O determinante da matriz de transferência

O determinante da matriz de transferência $T(E; x, x_0)$ na Eq. (5.24) é

$$W(E, x) = \psi_{1,E}(x)\varphi_{2,E}(x) - \psi_{2,E}(x)\varphi_{1,E}(x). \quad (\text{A.1})$$

Sabendo que $\varphi_E(x) = am_e \psi'_E(x)/m^*(x)$, nota-se que $W(E, x)$ é $am_e/m^*(x)$ vezes o Wronskiano de $\psi_{1,E}(x)$ e $\psi_{2,E}(x)$.

Por um lado, $W(E, x)$ não depende de x . De fato, derivando em relação a x ambos os membros da Eq. (A.1), obtém-se

$$\frac{\partial W}{\partial x}(E, x) = \psi_{1,E}(x)\frac{\partial\varphi_{2,E}}{\partial x}(x) - \psi_{2,E}(x)\frac{\partial\varphi_{1,E}}{\partial x}(x). \quad (\text{A.2})$$

Além disso, dado um autovalor E do Hamiltoniano na Eq. (4.3), as autofunções satisfazem

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a} \frac{\partial\varphi_E}{\partial x}(x) = [E - V(x)]\psi_E(x). \quad (\text{A.3})$$

A partir daí, obtém-se

$$\frac{\partial W}{\partial x}(E, x) = 0. \quad (\text{A.4})$$

Por outro lado, devido à Eq. (5.23), tem-se $W(E, x_0) = 1$. Portanto, $W(E, x) = \det[T(E, x, x_0)] = 1$ para todo valor de E e x_0 . Além do mais, sabendo que $M(E, x_0) = T(E; x_0 + a, x_0)$, também tem-se que

$$\det[M(E, x_0)] \equiv 1. \quad (\text{A.5})$$

Apêndice B

Normalização das funções de Bloch

A função de Bloch $\psi_{j,k}(x)$ satisfaz a equação de Schrödinger $\hat{H}\psi_{j,k}(x) = E\psi_{j,k}(x)$. Aqui considera-se k com valores complexos, e trata-se E como uma variável real. Isso impõe restrições aos valores de k . Se $k = k_1 + ik_2$, onde k_1 e k_2 são números reais, a Eq. (5.28) leva à

$$\cos(k_1 a) \cosh(k_2 a) - i \sin(k_1 a) \sinh(k_2 a) = \mu(E_{j,k}). \quad (\text{B.1})$$

Sabendo que $E_{j,k}$ é real, tem-se $k_2 = 0$ ou $\sin(k_1 a) = 0$. No primeiro caso $k = k_1$ é real e retorna-se à Eq. (5.28), assim obtendo as bandas de energia. Já no segundo caso, k toma valores complexos, correspondendo aos gaps de energia. Além disso, tem-se

$$\cos(k_1 a) = \text{sinal}[\mu(E_{j,k})] \quad (\text{B.2})$$

e

$$\cosh(k_2 a) = |\mu(E_{j,k})|. \quad (\text{B.3})$$

A respeito da derivada de $\mu(E)$, diferenciando em relação a k ambos os membros da Eq. (5.28) obtém-se

$$\mu'(E_{j,k}) \frac{dE_{j,k}}{dk} = -a \sin(ka). \quad (\text{B.4})$$

Aqui, nota-se que $\sin(ka) = \sin(k_1 a)$ é real nas bandas de energia, mas $\sin(ka) = i \cos(k_1 a) \sinh(k_2 a)$ nos gaps de energia.

Por conveniência, normaliza-se as funções de Bloch de acordo com

$$N_{j,k} = \int_{x_0}^{x_0+a} |\psi_{j,k}(x)|^2 dx = 1. \quad (\text{B.5})$$

Além do mais, nas bandas de energia as funções de Bloch ficam normalizadas em qualquer célula unitária primitiva. No que se segue, usa-se a equação de Schrödinger para se obter uma expressão analítica para $N_{j,k}$.

De acordo com a Eq. (A.3) tem-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a} \frac{\partial \varphi_{j,k}}{\partial x}(x) = [E_{j,k} - V(x)]\psi_{j,k}(x), \quad (\text{B.6})$$

onde $\varphi_{j,k}(x) = am_e \psi'_{j,k}(x)/m^*(x)$. Por um lado, diferenciando em relação à variável k e multiplicando por $\psi_{j,k}^*(x)$ ambos os membros da Eq. (B.6) obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a} \psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial^2 \varphi_{j,k}}{\partial k \partial x}(x) = [E_{j,k} - V(x)]\psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x) + \frac{dE_{j,k}}{dk} |\psi_{j,k}(x)|^2. \quad (\text{B.7})$$

Por outro lado, conjugando e multiplicando por $\frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x)$ ambos os membros da Eq. (B.6), chega-se em

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a} \frac{\partial \varphi_{j,k}^*}{\partial x}(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x) = [E_{j,k} - V(x)]\psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x). \quad (\text{B.8})$$

Combinando as Eqs. (B.7) e (B.8) obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{dE_{j,k}}{dk} |\psi_{j,k}(x)|^2 &= \frac{\hbar^2}{2m_e a} \left[\frac{\partial \varphi_{j,k}^*}{\partial x}(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x) - \psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial^2 \varphi_{j,k}}{\partial k \partial x}(x) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e a} \frac{\partial}{\partial x} \left[\varphi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x) - \psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \varphi_{j,k}}{\partial k}(x) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Além do mais, integrando em relação a x de x_0 à $(x_0 + a)$ em ambos os membros da equação chega-se em

$$\frac{dE_{j,k}}{dk} N_{j,k} = \frac{\hbar^2}{2m_e a} \left[\varphi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x) - \psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \varphi_{j,k}}{\partial k}(x) \right]_{x_0}^{x_0+a}. \quad (\text{B.10})$$

Portanto, de acordo com as Eqs. (B.4) e (B.5), obtém-se

$$\mu'(E_{j,k}) \left[\varphi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \psi_{j,k}}{\partial k}(x) - \psi_{j,k}^*(x) \frac{\partial \varphi_{j,k}}{\partial k}(x) \right]_{x_0}^{x_0+a} = -\frac{2m_e a^2}{\hbar^2} \text{sen}(ka). \quad (\text{B.11})$$

Agora leva-se em conta a Eq. (2.16). Nas bandas de energia k é real e obtém-se

$$\mu'(E_{j,k}) \text{Im} \left[\psi_{j,k}^*(x_0) \varphi_{j,k}(x_0) \right] = -\frac{m_e a}{\hbar^2} \text{sen}(ka). \quad (\text{B.12})$$

Conseqüentemente, as Eqs. (5.35) e (5.37) levam a

$$\mu'(E_{j,k}) |\psi_{j,k}(x_0)|^2 = -\frac{m_e a}{\hbar^2} M_{12}(E_{j,k}, x_0) \quad (\text{B.13})$$

e

$$\mu'(E_{j,k}) |\varphi_{j,k}(x_0)|^2 = \frac{m_e a}{\hbar^2} M_{21}(E_{j,k}, x_0), \quad (\text{B.14})$$

respectivamente. Aqui, vale a pena notar que $M_{21}(E_{j,k}, x_0)$ tem o sinal de $\mu'(E_{j,k})$ e $M_{12}(E_{j,k}, x_0) M_{21}(E_{j,k}, x_0) \leq 0$ nas bandas de energia.

Por outro lado, os gaps de energia as Eqs. (2.16) e (B.11) levam a

$$\mu'(E_{j,k}) \text{Im} \left[\psi_{j,k}^*(x_0) \frac{\partial \varphi_{j,k}}{\partial k}(x_0) \right] = -\frac{m_e a^2}{2\hbar^2} e^{k_2 a} \cos(k_1 a). \quad (\text{B.15})$$

Apêndice C

Unicidade das funções de Wannier de localização máxima

Aqui é debatido se a função de Wannier de localização máxima depende da escolha da posição inicial x_0 . Para responder essa questão, são consideradas as posições iniciais x_0 e x_0° . Também, denota-se as as funções de Bloch correspondentes como $\psi_{j,k}(x)$ e $\psi_{j,k}^\circ(x)$, respectivamente. Devido à normalização, essas funções podem somente diferir-se numa fase real $\Phi_j(k)$, isto é, $\psi_{j,k}^\circ(x) = \exp[i\Phi_j(k)]\psi_{j,k}(x)$. Para fixar as idéias, supõe-se que $\psi_{j,k}(x_0) > 0$ para todo número de onda k . Além disso, supõe-se também que $\psi_{j,k}(x_0^\circ)$ não se anule para nenhum k . Portanto, pode-se escolher $\Phi_j(k) = -\arg[\psi_{j,k}(x_0^\circ)]$. Isso leva a $\psi_{j,k}^\circ(x_0^\circ) = |\psi_{j,k}(x_0^\circ)| > 0$ para todo k , como se $\psi_{j,k}^\circ(x)$ resultasse de aplicar a primeira etapa para x_0° .

Agora, nota-se que $\Phi_j(k)$ está determinada exceto pela adição de um múltiplo inteiro de 2π . Contudo, deve ser uma função contínua e diferenciável em k . Em particular, é simples mostrar que $\Phi_j(k + 2\pi/a) - \Phi_j(k) = 2R_j\pi$ e $\Phi_j(-k) + \Phi_j(k) = 2T_j\pi$, com R_j e T_j sendo números inteiros. Então, a relação entre $\psi_{j,k}(x)$ e $\psi_{j,k}^\circ(x)$ é uma mudança de fase do tipo considerada na Sec. 5.2. De acordo com as Eqs. (5.7) e (5.8), a mudança de fase $\Phi_j(k)$ produz as mudanças $X_j^\circ(k) = X_j(k) - \Phi_j'(k)$ e $x_j^\circ = x_j - R_j a$.

Como o objetivo é a função de Wannier de localização máxima para a posição inicial x_0° , que é denotada por $\tilde{w}_j^{\circ,ML}(x)$, usa-se a mudança de fase $\phi_j^\circ(k)$ com as propriedades $\phi_j^\circ(k + 2\pi/a) - \phi_j^\circ(k) = 2r_j^\circ\pi$ e $\phi_j^\circ(-k) + \phi_j^\circ(k) = 2t_j^\circ\pi$, onde r_j° e t_j° são inteiros. Sabendo que r_j e r_j° são as partes inteiras de $x_j/a + 1/2$ e $x_j^\circ/a + 1/2$, respectivamente, tem-se $r_j^\circ = r_j - R_j$. Além disso, toma-se $t_j = t_j^\circ = 0$ e aplica-se a Eq. (5.13) para se obter a

mudança de fase que leva à função de Wannier de localização máxima. O resultado é

$$\phi_j^{\circ, \text{ML}}(k) = r_j^{\circ} a k + \int_0^k [X_j^{\circ}(\bar{k}) - x_j^{\circ}] d\bar{k} = \phi_j^{\text{ML}}(k) - \Phi_j(k). \quad (\text{C.1})$$

As funções de Bloch correspondentes são

$$\tilde{\psi}_{j,k}^{\circ, \text{ML}}(x) = \exp[i\phi_j^{\circ, \text{ML}}(k)] \psi_{j,k}^{\circ}(x) = \exp[i\phi_j^{\text{ML}}(k)] \psi_{j,k}(x) = \tilde{\psi}_{j,k}^{\text{ML}}(x). \quad (\text{C.2})$$

Além do mais, utilizando a Eq. (5.15), a função de Wannier de localização máxima é $\tilde{w}_j^{\circ, \text{ML}}(x) = \tilde{w}_j^{\text{ML}}(x)$. Isso significa que a função de Wannier produzida na segunda etapa não depende da posição inicial x_0 .

Apêndice D

Mais sobre os zeros de $M_{12}(E, x_0)$

Seja \bar{E} uma raiz de $M_{12}(E, x_0)$, e $\mu(\bar{E}) = \cos(\bar{k}a)$. Nesse caso, a Eq. (5.25) leva a

$$[e^{i\bar{k}a} - M_{11}(\bar{E}, x_0)] \psi_{\bar{k}}(x_0) = 0 \quad (\text{D.1})$$

e

$$[e^{i\bar{k}a} - M_{22}(\bar{E}, x_0)] \varphi_{\bar{k}}(x_0) = -M_{21}(\bar{E}, x_0) \psi_{\bar{k}}(x_0). \quad (\text{D.2})$$

Além disso, de acordo com a Eq. (A.5), tem-se $M_{11}(\bar{E}, x_0)M_{22}(\bar{E}, x_0) = 1$.

Se $\psi_{\bar{k}}(x_0) \neq 0$, então a Eq. (D.1) leva a

$$e^{i\bar{k}a} = M_{11}(\bar{E}, x_0) = \frac{1}{M_{22}(\bar{E}, x_0)}. \quad (\text{D.3})$$

Já quando $\psi_{\bar{k}}(x_0) = 0$ tem-se $\varphi_{\bar{k}}(x_0) \neq 0$. De fato, devido à Eq. (4.12), $\psi_{\bar{k}}(x_0)$ e $\varphi_{\bar{k}}(x_0)$ não podem se anular simultaneamente.

A partir da Eq. (D.2), pode-se obter

$$e^{i\bar{k}a} = M_{22}(\bar{E}, x_0) = \frac{1}{M_{11}(\bar{E}, x_0)}. \quad (\text{D.4})$$

Apêndice E

Representação integral da função Gamma

Para obter o comportamento assintótico das funções de Wannier na Sec. 5.6 é usada a expressão [16, 40]

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = \frac{i}{2\pi} \int_C e^{-t} (-t)^{-z} dt, \quad (\text{E.1})$$

onde C é o contorno de Hankel representado na Fig. E.1. Observa-se na figura que o caminho de integração vem de ∞ , contorna a origem seguindo uma circunferência de raio r , e retorna a $+\infty$. As distâncias δ são apenas ilustrativas e servem para indicar que o caminho de integração percorre ambos os lados do corte de ramificação (eixo real), mas o caminho de integração é colado a parte positiva do eixo real. Adicionalmente, a integral da Eq. (E.1) é calculada fazendo o raio r tender a zero [25, 39]. Essa é a representação integral do inverso da função Gamma $\Gamma(z)$. Em particular, para z inteiro fica $\Gamma(z) = (z - 1)!$.

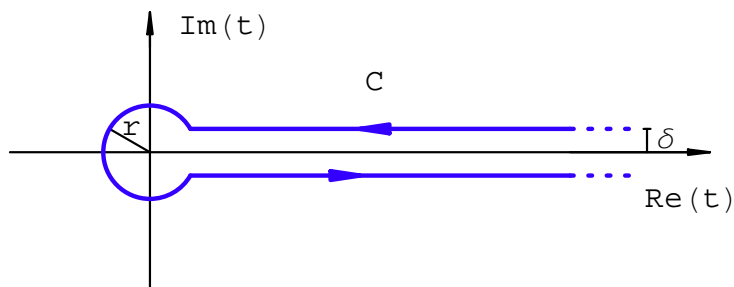


Figura E.1: Contorno de Hankel na representação integral da função Gamma.

Apêndice F

Procedimento numérico para calcular as funções de Wannier

F.1 Integração numérica

Seja $\psi_{j,k}(x)$ uma função de Bloch para a banda j e para o vetor de onda k em um cristal unidimensional com período a . Para simplificar a notação, convém omitir o índice de banda das funções de Bloch. De acordo com a Subseção 5.2.2, que à procura por funções de Wannier de localização máxima, o pesquisador pode se limitar às funções de Wannier reais. Assim, a função de Wannier correspondente é dada pela expressão (5.20), ou seja,

$$w(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_k(x) dk = \frac{a}{\pi} \operatorname{Re} \left(\int_0^{\pi/a} \psi_k(x) dk \right). \quad (\text{F.1})$$

Levando em conta a condição de Bloch (2.16), é suficiente avaliar a função $\psi_k(x)$ em somente uma célula unitária, ou seja, basta considerar $0 \leq x \leq a$. Para a implementação numérica considera-se $x = pa + \tilde{x}$ onde p é a parte inteira de x/a . Dessa forma,

$$w(x) = \frac{a}{\pi} \operatorname{Re} \left(\int_0^{\pi/a} e^{ikpa} \psi_k(\tilde{x}) dk \right). \quad (\text{F.2})$$

A função $\psi_k(\tilde{x})$ é suave e será avaliada para $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. Para fazer isso utiliza-se da interpolação spline, onde para cada subintervalo considerado em k aproxima-se a curva por uma polinomial cúbica que pode ser integrada analiticamente.

Para a integração numérica, convém considerar k como $k_m = -\pi/a + (m-1)\delta$, onde $\delta = \frac{\pi}{(N-1)a}$ e $m = 1, 2, \dots, 2N-1$, como representado na Figura F.1.

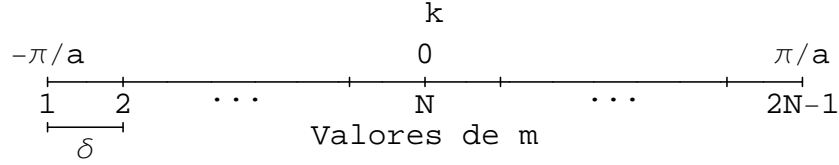


Figura F.1: Divisão da Primeira Zona de Brillouin afim de aplicar a interpolação spline.

Então $\psi_k(\tilde{x})$ pode ser aproximada pela polinomial cúbica

$$\psi_{k,m}(\tilde{x}) \approx \sum_{s=1}^4 c_{s,m}(x) \left(\frac{k - k_m}{\delta} \right)^{s-1}, \quad (\text{F.3})$$

para $k_m \leq k \leq k_m + \delta$ e $m = 1, 2, \dots, N - 2$. Então, tem-se

$$w(x) = \frac{a}{\pi} \text{Re} \left(\sum_{m=N}^{2N-2} \int_{k_m}^{k_m+\delta} e^{ikpa} \psi_{k,m}(\tilde{x}) dk \right) \quad (\text{F.4})$$

$$= \frac{1}{N-1} \text{Re} \left(\sum_{m=N}^{2N-2} e^{ik_m pa} \sum_{s=1}^4 c_{s,m}(x) I_s(pa\delta) \right), \quad (\text{F.5})$$

onde

$$I_s(y) = \int_0^1 e^{ity} t^{s-1} dt. \quad (\text{F.6})$$

Se $y = 0$, facilmente obtém-se $I_s(0) = 1/s$. Caso contrário, se $y \neq 0$, tem-se

$$I_1(y) = \frac{e^{iy} - 1}{iy}, \quad (\text{F.7})$$

e para $s \geq 2$, com uma integração por partes, obtém-se

$$I_s(y) = \frac{e^{iy} - (s-1)I_{s-1}(y)}{iy}. \quad (\text{F.8})$$

F.2 Interpolação spline

O método de interpolação spline fornece uma excelente aproximação para uma função com derivadas até a segunda ordem contínuas [45]. Nesta seção são obtidos os coeficientes de interpolação para a função de Bloch. Seja $\psi_{k_m,m}(\tilde{x}) = f_m$ para $m = 1, \dots, 2N - 1$. A interpolação cúbica deve satisfazer

$$\psi_{k_m,m}(\tilde{x}) = c_{1,m} = f_m \quad (\text{F.9})$$

e

$$\psi_{k_m+\delta,m}(\tilde{x}) = c_{1,m} + c_{2,m} + c_{3,m} + c_{4,m} = f_{m+1}. \quad (\text{F.10})$$

Levando em conta a derivada de $\psi_{k,m}(\tilde{x})$ e avaliando-a nos pontos onde a função de onda está definida tem-se

$$\left. \frac{\partial \psi_{k,m}}{\partial k}(\tilde{x}) \right|_{k=k_m} = \frac{c_{2,m}}{\delta} = \frac{g_m}{\delta} \quad (\text{F.11})$$

e

$$\left. \frac{\partial \psi_{k,m}}{\partial k}(\tilde{x}) \right|_{k=k_m+\delta} = \frac{c_{2,m} + 2c_{3,m} + 3c_{4,m}}{\delta} = \frac{g_{m+1}}{\delta}. \quad (\text{F.12})$$

Vale a pena esclarecer que os valores de g_m para $m = 1, \dots, 2N - 1$ não são conhecidos.

Pode-se escrever os coeficientes $c_{s,m}$ em função dos valores de f e g :

$$\begin{aligned} c_{1,m} &= f_m, \\ c_{2,m} &= g_m, \\ c_{3,m} &= 3(f_{m+1} - f_m) - 2g_m - g_{m+1}, \\ c_{4,m} &= 2(f_m - f_{m+1}) + g_m + g_{m+1}, \end{aligned} \quad (\text{F.13})$$

assim fica claro que, conhecendo os valores de g_m , pode-se determinar todos os coeficientes de interpolação.

Para determinar os valores de g_m impõe-se a continuidade à segunda derivada do polinômio cúbico da seguinte maneira:

$$\left. \frac{\partial^2 \psi_{k,m-1}}{\partial k^2}(\tilde{x}) \right|_{k=k_{m-1}+\delta} = \left. \frac{\partial^2 \psi_{k,m}}{\partial k^2}(\tilde{x}) \right|_{k=k_m}, \quad (\text{F.14})$$

onde $k_{m-1} + \delta = k_m$ e $m = 2, 3, \dots, 2N - 2$. Dessa forma obtém-se

$$g_{m-1} + 4g_m + g_{m+1} = 3(f_{m+1} - f_{m-1}), \quad (\text{F.15})$$

para $m = 2, 3, \dots, 2N - 2$. As equações para $m = 1$ e para $m = 2N - 1$ são obtidas utilizando a condição de periodicidade da função de Bloch expressa na Eq. (2.22). Para o intervalo $-\pi/a \leq k \leq -\pi/a + \delta$ tem-se

$$\psi_{k,1}(\tilde{x}) \approx \sum_{s=1}^4 c_{s,1}(x) \left(\frac{k + \pi/a}{\delta} \right)^{s-1}. \quad (\text{F.16})$$

Já para o intervalo $\pi/a - \delta \leq k \leq \pi/a$ tem-se

$$\psi_{k,2N-2}(\tilde{x}) \approx \sum_{s=1}^4 c_{s,2N-2}(x) \left(\frac{k - \pi/a + \delta}{\delta} \right)^{s-1}. \quad (\text{F.17})$$

Conclui-se, a partir disso, que

$$f_1 = c_{1,1} = f_{2N-1} = c_{1,2N-2} + c_{2,2N-2} + c_{3,2N-2} + c_{4,2N-2}, \quad (\text{F.18})$$

$$g_1 = c_{2,1} = g_{2N-1} = c_{2,2N-2} + 2c_{3,2N-2} + 3c_{4,2N-2}, \quad (\text{F.19})$$

e

$$\left. \frac{\partial^2 \psi_{k,2N-2}}{\partial k^2}(\tilde{x}) \right|_{k=k_{2N-1}} = \left. \frac{\partial^2 \psi_{k,1}}{\partial k^2}(\tilde{x}) \right|_{k=k_1}, \quad (\text{F.20})$$

ou seja,

$$g_{2N-2} + g_1 + g_2 = 3(f_2 - f_{2N-2}). \quad (\text{F.21})$$

Resumindo, $g_{2N-1} = g_1$ e g_m é o vetor de dimensão $2N - 2$ representado por

$$g = 3M^{-1}b, \quad (\text{F.22})$$

onde

$$M_{m,n} = \delta_{m-1,n} + 4\delta_{m,n} + \delta_{m+1,n} + \delta_{m,1}\delta_{n,2N-2} + \delta_{m,2N-2}\delta_{n,1}, \quad (\text{F.23})$$

para $m, n = 1, \dots, 2N - 2$, $b_1 = f_2 - f_{2N-2}$, $b_{2N-2} = f_1 - f_{2N-3}$ e

$$b_m = f_{m+1} - f_{m-1}, \quad (\text{F.24})$$

para $m = 2, \dots, 2N - 3$. Vale a pena notar que b depende dos valores da função de Bloch $\psi_k(\tilde{x})$.

Referências Bibliográficas

- [1] ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. Pacific Grove: Thomson Learning, 2003.
- [2] CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2005.
- [3] SUTTON, A. P. **Electronic Structure of Materials**. 1st. ed. Oxford: Oxford Science Publication, 1993.
- [4] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Fort Worth: Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [5] WANNIER, G. H. **The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals**. *Physical Review*, v. 52, p. 191–197, 1937.
- [6] HARRISON, W. A. **Electronic Structure and the properties of solids**. New York: Dover Publications Inc., 1989.
- [7] MARZARI, N.; VANDERBILT, D. **Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands**. *Physical Review B*, v. 56, n. 20, p. 12847–12865, 1997.
- [8] KOHN, W. **Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions**. *Physical Review*, v. 115, n. 4, p. 809–821, 1959.
- [9] EILENBERGER, G. **Analytic Behavior of Onedimensional Blochwaves in the Cases of Connected Energybands and Missing Inversion Symmetry**. *Zeitschrift für Physik*, v. 180, p. 43–65, 1964.
- [10] KOHN, W. **Construction of Wannier Functions and Applications to Energy Bands**. *Physical Review B*, v. 7, n. 10, p. 4388–4398, 1973.

- [11] KRONIG, R. L.; PENNEY, W. G. **Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices**. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, v. 130, p. 499–513, 1931.
- [12] PEDERSEN, F. B.; EINEVOLL, G. T.; HEMMER, P. C. **Wannier functions for the Kronig-Penney model**. *Physical Review B*, v. 44, n. 11, p. 5470–5475, 1991.
- [13] GUERRERO, H. M.; COCOLETZI, G. H.; ULLOA, S. E. **Wannier states and optical transitions in a "diatomic semiconductor superlattice**. *J. Appl. Phys.*, v. 78, n. 4, p. 2541–2546, 1995.
- [14] ADASHI, S. **GaAs, AlAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications**. *J. Appl. Phys.*, v. 58, n. 3, 1985.
- [15] MAZURCZYK, R. **Semiconductor Superlattices**. *Chaos, Solitons and Fractals*, v. 10, n. 12, p. 1971–1982, 1999.
- [16] HE, L.; VANDERBILT, D. **Exponential Decay Properties of Wannier Functions and Related Quantities**. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 23, p. 5341–5344, 2001.
- [17] BRUNO-ALFONSO, A.; HAI, G. Q. **Bloch-Kohn and Wannier-Kohn functions in one dimension**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. 6701–6714, 2003.
- [18] MARZARI, N.; SOUZA, I.; VANDERBILT, D. **An introduction to Maximally-Localized Wannier Functions**. *Psi-K Newsletter*, v. 57, p. 129–168, 2003.
- [19] KING-SMITH, R. D.; VANDERBILT, D. **Theory of polarization of crystalline solids**. *Physical Review B*, v. 47, n. 3, p. 1651–1654, 1993.
- [20] TALANINA, I.; STERKE, C. M. **Bloch waves and Wannier functions in periodic superstructure Bragg gratings**. *Physical Review A*, v. 62, p. 043802, 2000.
- [21] ISTRATE, E.; SARGENT, E. H. **Photonic crystal heterostructures and interfaces**. *Reviews of Modern Physics*, v. 78, p. 455–481, 2006.
- [22] CALZOLARI, A. et al. ***ab initio* transport properties of nanostructures from maximally localized wannier functions**. *Physical Review B*, v. 69, p. 035108, 2004.

- [23] BRUNO-ALFONSO, A.; NACBAR, D. R. **Wannier functions of isolated bands in one-dimensional crystals.** *Physical Review B*, v. 75, p. 115428, 2007.
- [24] ELSGOLTZ, L. **Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional.** Moscou: MIR, 1969.
- [25] BUTKOV, E. **Física Matemática.** Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1968.
- [26] MESSIAH, A. **Quantum Mechanics.** New York: Dover Publications, Inc., 1999.
- [27] SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. **Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem.** *Physical Review*, v. 94, n. 6, p. 1498–1524, 1954.
- [28] HALPERN, V. **An optimized LCAO method for crystals.** *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 3, p. 1900–1912, 1970.
- [29] BLUMEL, R. **Analytical solution of the compressed, one-dimensional delta atom via quadratures and exact, absolutely convergent periodic-orbit expansions.** *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 39, p. 8257–8282, 2006.
- [30] MARTINEZ, J. C.; POLATDEMIR, E. **Semiclassical approach to time-dependent tunnelling.** *The European physical Journal C*, v. 21, p. 389–395, 2001.
- [31] ATKINS, P. W.; JONES, L. L. **Princípios de Química.** New York: W. H. Freeman and Company, 1999.
- [32] CHIQUITO, M. **Propriedades Eletrônicas em Cristais Unidimensionais.** Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 1981.
- [33] RAVE, M. J.; KERR, W. C. **Berry's phase for an electron in a periodic potential without inversion symmetry.** *The European Physical Journal B*, v. 45, p. 473–477, 2005.
- [34] SMIRNOV, V. P.; USVYAT, D. E. **Variational method for the generation of localized Wannier functions on the basis of Bloch functions.** *Physical Review B*, v. 64, p. 245108, 2001.

- [35] PRODAN, E. **Analytic structure of Bloch functions for linear molecular chains.** *Physical Review B*, v. 73, p. 035128, 2006.
- [36] BLOUNT, E. I. **Formalisms of Band Theory.** *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, edited by F. Seitz and D. Turnbull, v. 13, p. 305–373, 1962.
- [37] ZAK, J. **Lattice representation in solids.** *Physical Review B*, v. 20, n. 6, p. 2228–2237, 1979.
- [38] DOMINGUES, H. H.; CALLIOLI, C. A.; FEITOSA, C. F. C. **Álgebra Linear e Aplicações.** São Paulo: Atual editora, 1982.
- [39] LAVRENTIEV, M. A.; SHABAT, B. V. **Métodos de la teoría de las funciones de una variable compleja.** Moscou: MIR, 1991.
- [40] MORSE P. M.; FESHBACH, H. **Methods of theoretical physics.** New York: McGraw-Hill, 1953.
- [41] SMITH, D. L.; MAILHIOT, C. **k·p theory of semiconductors superlattice electronic structure. I. Formal results.** *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8345–8359, 1986.
- [42] BRUNO-ALFONSO, A. **Wannier-functions approach to electron states in superlattices under an electric field.** *Microelectronics Journal*, v. 35, p. 63–64, 2004.
- [43] WANG, Y. Y.; MAAN, J. C. **Magnetic levels in quasiperiodic superlattices.** *Physical Review B*, v. 40, n. 3, p. 1955–1958, 1989.
- [44] BRUNO-ALFONSO, A. et al. **High-energy transitions of shallow magnetodons in a GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As multiple quantum well.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 43, p. 9761–9772, 2001.
- [45] JAIN, M. K.; IYENGAR, S. R. K.; JAIN, R. K. **Numerical Methods for Scientific and Engineering Computation.** New York: John Wiley & Sons, 1985.