

Este exemplar corresponde
à redação final da tese
defendida pelo aluno
Sócrates Oliveira Dantas
e aprovada pela comissão
julgadora.

08 de outubro de 1991

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM
SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS

George A.
Kleiman

SOCRATES DE OLIVEIRA DANTAS

ORIENTADOR : PROF. DR. GEORGE G. KLEIMAN

Tese apresentada ao Instituto de
Física Gleb Wataghin como parte
dos requisitos necessários para
a obtenção do Grau de Mestre em
Ciências.

Campinas - Março de 1991

3F 9142052

UNIDADE	IF
Nº CHAMADA	T/UNICAMP/m
	D.2351p
V.	EX.
TOMBO BC/	14784
PROC.	308/91
C ☐	D ☒
PREÇO	Gr\$ 8.000,00
DATA	25/10/91
Nº CPD	

IF/TM/860/IFGW

CM.00017338-8

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais a ,minha mulher Denize e meu filho Felipe pelo amor, encorajamento e cumplicidade, a meus pais Mathias e Tereza que muito admiro.

Durante o período que custou o desenvolvimento deste trabalho tive o auxílio direta ou indiretamente de muitos amigos que me suportaram de alguma forma, a estes intrépidos guerreiros muito obrigado. Não posso deixar de reconhecer a força que o amigo Francisco Carlos Lavarda me passou durante os momentos de pouco ou nenhum entusiasmo. Quero deixar registrado também agradecimentos a todos os funcionários do IFGW que participaram das minhas angústias, particularmente: Antonela e Ana Matos pelos serviços de computação, Regina e Ercília pelo apoio logístico e principalmente a Maria Ignez pela dedicação e força. Agradeço também a todos os funcionários da Biblioteca por condescenderem com meus atrasos na devolução de material bibliográfico/consulta. Agradecimentos aos professores Bernardo Laks e Guillermo Cabrera pelas discussões físicas e a George G. Kleiman por ter me orientado neste trabalho.

INDICE

Introdução.....	1
Capítulo 1 : O Método da Matriz Espalhamento.....	4
1) Cristal perfeito.....	5
a) Para funções delta.....	6
b) Para poços quadrados.....	8
2) Cristal com impureza.....	10
a) Para funções delta.....	11
b) Para poços quadrados de potencial.....	16
c) Será verdade?.....	18
d) Funções de onda da impureza.....	19
Capítulo 2 : Cálculo da Densidade de Estados.....	22
1) Sistemas periódicos.....	24
a) Para funções delta.....	24
b) Para poços de potencial.....	25
2) Simetria translacional interrompida.....	27
Capítulo 3 : Discussão Global dos Resultados.....	37
Capítulo 4 : Conclusões/Perspectivas.....	40
Apêndice A : Matriz Espalhamento - Desenvolvi- mento da Técnica.....	A-1
Apêndice B : Densidade de Estados - Técnica de Cálculo.....	B-1
Referências.....	C-1
Bibliografia.....	D-1

Qual a razão de se calcular propriedades energéticas de sólidos, seja estados localizados ou do contínuo, ou mesmo outro observável qualquer?

Óbviamente, se conhecermos a energia total como uma função das posições atômicas para sistemas no estado sólido, podemos calcular a estrutura cristalina mais estável, as propriedades mecânicas, o espectro de fonons, etc... Além disso, gostaríamos de determinar a energia de coesão, ou o calor de formação para compostos sólidos. Este objetivo tem sido tratado como o "problema" da física do estado sólido, no sentido de que dada a solução poderemos prever as propriedades de qualquer material, real ou hipotético, a partir da teoria.

Entretanto, um formalismo que nos proporcione determinar a energia total de compostos sólidos é muito complicado e mesmo intratável. Uma forma de simplificar o problema é separá-lo em duas partes através da aproximação adiabática (Born-Oppenheimer), que nos possibilita separar o movimento dos elétrons do movimento (ou vibração) dos núcleos, e já que estamos interessados em determinar propriedades eletrônicas de sólidos nos deteremos apenas a analisar os níveis eletrônicos.

Mesmo assim, qualquer esforço no sentido de calcular exatamente todas as propriedades eletrônicas de sólidos macroscópicos, requeria a aplicação de métodos teóricos extremamente complicados, e consequentemente as informações obtidas quase sempre envolviam um esforço muito grande para determiná-las. As dificuldades matemáticas envolvidas no tratamento provêm basicamente das interações complicadas das muitas partículas envolvidas, especialmente quando consideramos cristais imperfeitos.

A maneira usual de desenvolver uma discussão teórica de um sistema de elétrons é, sem dúvida, calcular as autofunções e autovalores da equação de Schrödinger. Pode-se fazer isto, sem

grande esforço, para sistemas pequenos (átomos ou moléculas não muito complexas) e para sistemas infinitos que são periódicos (sólidos). Contudo, quando a simetria translacional do sólido é interrompida por superfícies, imperfeições ou impurezas o sistema resultante não é inteiramente periódico. As autofunções bem como os métodos utilizados para calculá-las tornam-se intrinsecamente complicados, e é por isso que procuramos aproximações que evitam estas complicações.

É bem conhecido que o comportamento característico das propriedades eletrônicas em cristais provem de modelos simplificantes. Por modelos simplificantes, entendemos aqueles que encerram várias aproximações/simplificações, tais como: as empregadas no método de Hartree-Fock⁽¹⁾; a substituição do problema de muitos corpos (movimento dos elétrons) pelo "tratamento de um elétron" (campo médio); o teorema de Bloch⁽²⁾; etc...

Desta forma, ao invés de estudarmos problemas realistas necessariamente por métodos aproximados, vamos estudar sistemas não realistas por métodos exatos. Por exemplo Kronig e Penney⁽³⁾, resolveram o problema de autovalor exatamente e mostraram que os elétrons num potencial periódico estão arranjados em bandas de energia separadas por regiões proibidas. A estrutura eletrônica dos elétrons num potencial periódico é essencial para compreender as diversas propriedades do estado sólido da matéria. Apesar de modelos semelhantes já terem sido discutidos por outros pesquisadores⁽⁴⁻⁶⁾, nós os utilizaremos numa visão particular.

São várias as vantagens de se estudar modelos não realistas por métodos exatos. Entre estas, podemos citar: (a) as propriedades físicas são extraídas com facilidade; (b) podem ser extendidos a sistemas complicados (como junções, etc); (c) podem ser utilizados para criticar aproximações normais à equação de Schödinger de um elétron.

Nos propomos a estudar o problema eletrônico num cristal unidimensional perfeito e, cristal unidimensional com impureza de alcance e profundidade variáveis. Para tanto, escolhemos o Método

da Matriz Espalhamento (MME), onde o problema é considerado como um espalhamento no qual um elétron de Bloch é coerentemente espalhado pelos campos dos centros de impureza. Esta técnica e aplicações são detalhados no Primeiro Capítulo. Optamos iniciar por este método pois servirá de subsídio para o desenvolvimento dos tópicos posteriores, no sentido, por exemplo, de que os resultados referentes às curvas de dispersão influenciam no cálculo da densidade de estados e massa efetiva. Este método foi escolhido por nos proporcionar informações valiosas, como: os estados localizados, propriedades de transporte; uma vez que a matriz espalhamento S é unitária e comuta com o Hamiltoniano do sistema. Além disso este método pode ser estendido a outros problemas como heterojunções, etc.

Veremos no Segundo Capítulo, que além do aparecimento de estados localizados próximos às alterações estruturais, os estados estendidos devem ser mudados para satisfazer às condições de contorno impostas pela falta de simetria translacional. Assim, do ponto de vista das autofunções, o efeito da falta de simetria persiste indefinidamente dentro do volume do cristal. Ainda neste capítulo efetuamos o cálculo da densidade de estados nas mesmas condições usadas no Primeiro Capítulo. Por outro lado, existe uma ampla evidência experimental de que os efeitos da falta de simetria translacional em seus observáveis, como a densidade de carga e a densidade de estados local, embora localmente fortes, decaem rapidamente de tal forma que seus valores de volume são logo atingidos. Esta evidência é especialmente aparente em experiências sobre semicondutores^(7,8), além de trabalhos teóricos⁽⁹⁾.

No Terceiro Capítulo analisaremos globalmente os resultados de ambas as técnicas, Método da Matriz Espalhamento e Densidade de Estados. E no Quarto Capítulo encerramos com as Conclusões e Perspectivas.

Devemos fazer uma observação, todo o desenvolvimento matemático das técnicas utilizadas no desenrolar deste trabalho estão nos Apêndices. Escolhemos esta disposição por não tornar a leitura e mesmo a análise dos resultados muito enfadonha.

PRIMEIRO CAPITULO

1) Cristal Perfeito:

Não nos preocuparemos aqui em desenvolver o formalismo físico detalhado, que pode ser melhor compreendido analisando o Apêndice A, e sim em expor as análises e resultados encontrados a partir da utilização da técnica.

Uma maneira instrutiva de obter o resultado desejado pode ser desenvolvida a partir das seguintes considerações: Primeiro, vamos pensar na interação de um elétron livre com um poço de potencial isolado e localizado no espaço. O elétron pode ser considerado como sendo espalhado por este potencial, e este processo de espalhamento pode ser descrito por uma matriz espalhamento, que meramente relaciona a amplitude e fase das ondas espalhadas em relação àquelas incidentes. Então considerando um cristal composto de uma cadeia linear de tais centros espalhadores; pode ser demonstrado que a passagem do elétron através do cristal, o qual é descrito pelas ondas de Bloch, é imaginada como um espalhamento coerente das ondas planas dos elétrons livres pelos centros atômicos. Estas ondas espalhadas podem interferir de tal forma que proporcionam o surgimento de uma onda progressiva, não mais com o momento do elétron livre ($\hbar k$) mas com momento efetivo do cristal ($\hbar k$) das ondas de Bloch. Entretanto, esta recombinação é possível para apenas certos valores próprios de (k) , e estes correspondem precisamente às energias permitidas para os estados energéticos no cristal. Por outro lado, aqueles valores de (k) para os quais a recombinação não é possível correspondem a regiões de energia proibidas. Assim no caso de um elétron livre incidente sobre o cristal a partir de fora, se o seu momento corresponde a uma energia permitida, ele pode ser transmitido livremente através do cristal; entretanto existe uma certa probabilidade dele ser refletido que depende das circunstâncias envolvidas no processo. Mas se o momento corresponde a uma energia proibida, então, na ausência de atenuação, ele irá ser totalmente refletido, como consequência da reflexão de Bragg.

Outro ponto de interesse, o qual deve ser mencionado nestas considerações iniciais é a analogia estreita com o caso óptico de transmissão da luz através do cristal. Do ponto de vista

macroscópico, a luz é transmitida através do cristal como onda plana mas com velocidade diferente da velocidade no espaço livre. Contudo, do ponto de vista microscópico, o campo eletromagnético no vácuo é coerentemente espalhado por várias cargas que formam o cristal, e, como para as ondas dos elétrons, é uma recombinação destas ondas espalhadas que proporciona o surgimento de ondas progressivas com nova velocidade de fase. Similarmente, frequências ou comprimentos de onda proibidos ocorrem, contudo estes são consequência somente na região de raios X e são manifestadas pelo fenômeno de reflexão de Bragg.

A seguir exibimos as consequências do que foi discutido acima, ou seja, ilustramos uma equação para as curvas de dispersão (estrutura de bandas). Foram estudados os casos mais tradicionais do modelo de Kronig e Penney, a saber funções delta e poços quadrados de potencial. As curvas de dispersão encontradas a partir da equação (A-18) obedecem:

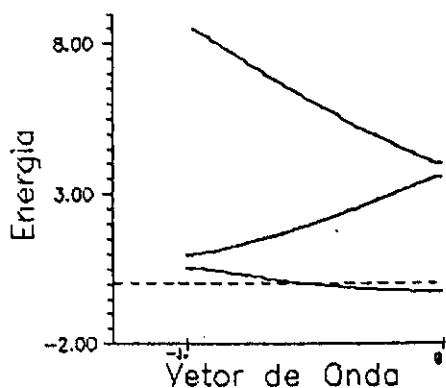
a) Para funções delta:

$$\cos(k.d) = \begin{cases} \cos(\alpha.d) - \frac{x_0}{2\alpha} \sin(\alpha.d) & \text{se } \varepsilon > 0, \\ \cosh(\alpha.d) - \frac{x_0}{2\alpha} \sinh(\alpha.d) & \text{se } \varepsilon < 0, \end{cases}$$

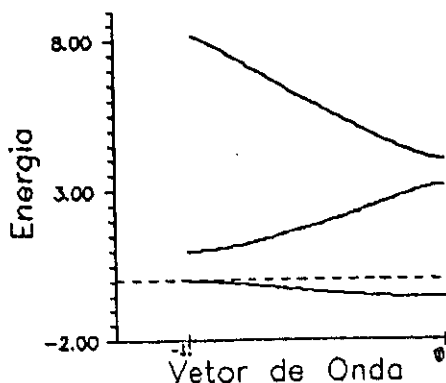
$$\text{com: } \begin{cases} x_0 = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{V_0 \rightarrow \infty, b \rightarrow 0} |V_0| \cdot b \\ \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |\varepsilon| \end{cases} \quad \text{onde: } \begin{cases} k \equiv \text{momento do cristal;} \\ d \equiv \text{parâmetro de rede;} \\ b \equiv \text{largura do potencial;} \\ V_0 \equiv \text{profundidade do potencial.} \end{cases}$$

Os gráficos obtidos para as energias das três primeiras bandas como função de k estão demonstrados nas Figuras 1 e 2 abaixo. As linhas pontilhadas representam o zero de energia, nas ordenadas estamos representando a energia em unidades adimensionais ($\alpha^2 \cdot d^2$), e nas abscissas estamos representando o vetor de onda considerando que $(-\pi/d)=1$. Nestas figuras ilustramos o efeito de aumentar o produto $(x_0 \cdot d)$.

Nas equações acima quando o potencial de impureza é positivo, ou seja barreira de potencial, basta trocarmos o sinal do segundo termo do lado direito das equações.

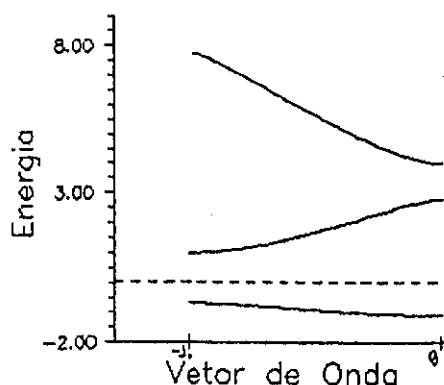


(A)

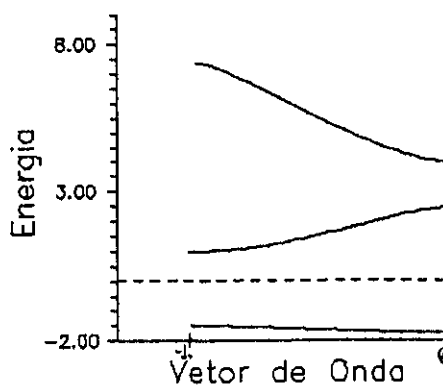


(B)

Figuras 1 - (A) $x_0.d=1.$, (B) $x_0.d=2.$



(A)



(B)

Figuras 2 - (A) $x_0.d=3.$, (B) $x_0.d=4.$

Os gráficos acima demonstram que à medida que aumentamos a área das funções delta (x_0) ou, por outro lado, aumentamos a distância interatômica (d), os "gaps" aumentam e as larguras das bandas diminuem. Se estes aumentam muito, a tendência é de obtermos os níveis energéticos de apenas uma função delta, conseqüentemente, apenas um nível de energia quando $\epsilon < 0$ e vários níveis discretos quando $\epsilon > 0$. Apesar de ambos os limites, $x_0 \rightarrow \infty$ e $d \rightarrow \infty$, proporcionarem o mesmo resultado, as implicações físicas são distintas. No primeiro caso apesar das funções delta (que representam os átomos) estarem próximas, o estado estacionário de uma não perturba o de sua vizinha pois estes estados estão muito presos a seus próprios potenciais; de outro lado, o segundo caso

nos proporciona funções delta muito afastadas levando, desta forma, a que seus estados estacionários não interajam.

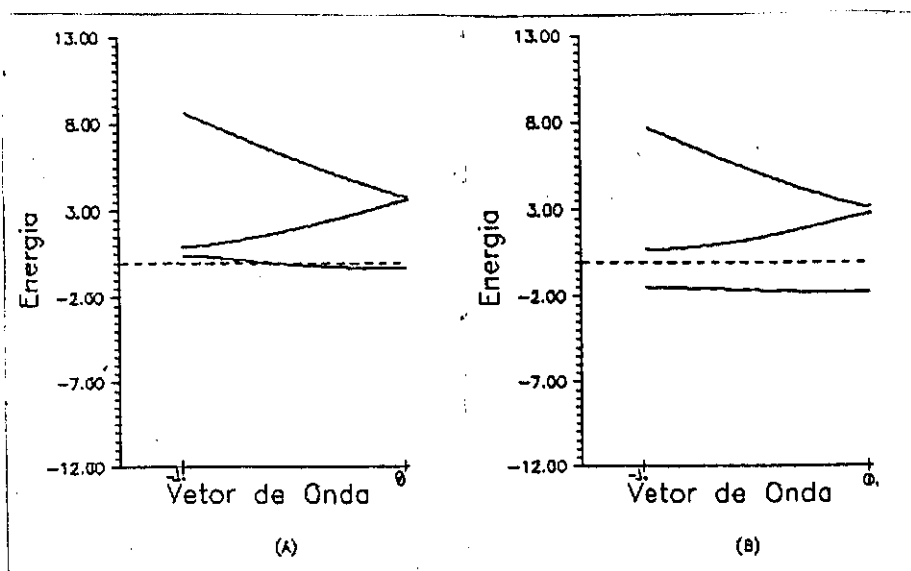
b) Para poços quadrados:

$$\cos(k \cdot d) = \begin{cases} \cos(\alpha \cdot b) \cdot \cos(\beta \cdot a) - \frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\alpha\beta} \cdot \sin(\alpha \cdot b) \cdot \sin(\beta \cdot a) & \varepsilon > 0, \\ \cosh(\alpha \cdot b) \cdot \cos(\beta \cdot a) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \cdot \sinh(\alpha \cdot b) \cdot \sin(\beta \cdot a) & \varepsilon < 0, \end{cases}$$

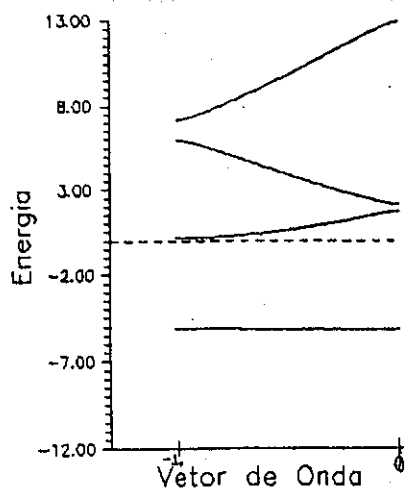
$$\text{com: } \begin{cases} \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + \varepsilon) \\ \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |\varepsilon| \end{cases}$$

$$\text{onde: } \begin{cases} k \equiv \text{vetor de onda;} \\ a \equiv \text{largura poço potencial;} \\ b \equiv \text{distância entre poços;} \\ d = a + b \equiv \text{parâmetro de rede;} \\ V_0 \equiv \text{profundidade do poço.} \end{cases}$$

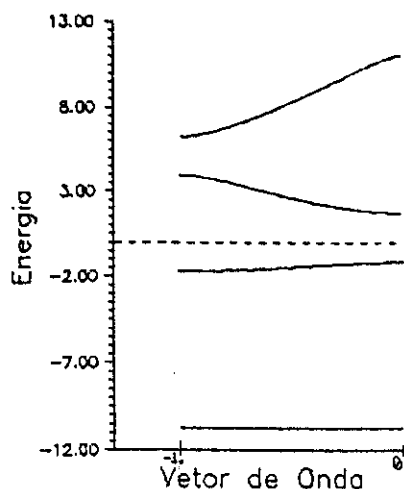
Os gráficos obtidos para as energias das três (quatro) primeiras bandas como função de k estão mostrados nas Figuras 3 e 4 abaixo. As linhas pontilhadas, de novo, representam o zero de energia, nas ordenadas estamos representando a energia em unidades adimensionais ($\alpha^2 \cdot d^2$), e nas abscissas estamos representando o vetor de onda considerando que $(-\pi/d)=1$. Nestas figuras ilustramos o efeito de aumentar o produto ($\gamma \cdot a$, onde $\gamma^2 = \beta^2 + \alpha^2$).



Figuras 3 - Assumimos $d=2 \cdot a$ e (A) $\gamma \cdot a=1$, (B) $\gamma \cdot a=2$.



(c)



(d)

Figuras 4 - Assumimos $d=2*a$ e (C) $\gamma*a=3.$, (D) $\gamma*a=4.$

A análise dos gráficos acima não é diferente da dos gráficos para funções delta; a diferença básica está no número de estados ligados (bandas com energias negativas) que são maiores no presente caso, principalmente quanto maior for o valor de γ . A razão de discrepância é que, no caso de um poço quadrado de potencial o número de estados estacionários é dependente do seu alcance e profundidade. Quando adicionamos vários poços quadrados, para formar o cristal unidimensional, os níveis estacionários destes poços interagem dando origem a várias bandas com energias negativas e/ou positivas, conseqüentemente este modelo de potencial unidimensional se aproxima mais da realidade do que o cristal composto de funções delta.

Detalhes técnicos das derivações do que será discutido aqui podem ser encontrados também no Apêndice A.

Logo após Kronig e Penney terem publicado seu trabalho acerca do modelo unidimensional de rede infinita, Tamm⁽⁴⁾ demonstrou que para redes finitas devem existir níveis de energia extras na região proibida de energia. Estes novos níveis estão associados com funções de onda que não são periódicas por todo o cristal mas são localizadas próximo aos átomos da superfície, e são denominados estados de superfície. Muitos outros^(5,6) têm considerado este tipo de problema como uma imperfeição na rede cristalina infinita, o que ocasiona a falta de simetria translacional do cristal.

Aqui usaremos um poço de potencial quadrado, que pode variar seu alcance ou profundidade, inserido na rede cristalina unidimensional como impureza e utilizaremos o MME para descrever a influência deste "centro espalhador" sobre os níveis energéticos do cristal.

Na rede infinita unidimensional estudada no início deste capítulo, as ondas de Bloch caminham sem interrupção, e ondas caminhando para esquerda e direita respectivamente são independentes umas das outras. Se a perfeita regularidade da rede é destruída, contudo, como será por qualquer impureza, as ondas de Bloch são espalhadas, de forma que ondas do cristal perfeito (ou problema não perturbado) viajando em direções opostas possam ser acopladas. Este acoplamento é expresso em termos da matriz espalhamento. Usando esta matriz, mostraremos como uma série de níveis ligados são introduzidos por causa da presença da impureza. Estes níveis de impureza podem ocorrer apenas nas regiões proibidas de energia do cristal perfeito, com pelo menos um nível ocorrendo em cada região proibida, refletindo o fato de que numa dimensão um poço simétrico tem pelo menos um nível ligado, e correspondem essencialmente a estados de armadilha onde o elétron está mais ou menos localizado nas vizinhanças da imperfeição.

Agora, lançando mão do algoritmo desenvolvido no final do Apêndice A, poderemos calcular as energias para os estados localizados, ou de impureza. A sequência de gráficos montados a partir dos dados colhidos através da utilização do algoritmo são mostrados nas páginas a seguir (Figuras 5 e 6), as linhas

horizontais representam os limites das bandas de energia, nas ordenadas temos a energia em unidades adimensionais ($\alpha^2.d^2$), nas abscissas temos o alcance da impureza considerada para efetuar os cálculos (em unidades de células unitárias). Consideramos três conjuntos de gráficos com a profundidade (vv) do potencial variando vv=-1, -2 e -3.

a) Para funções delta:

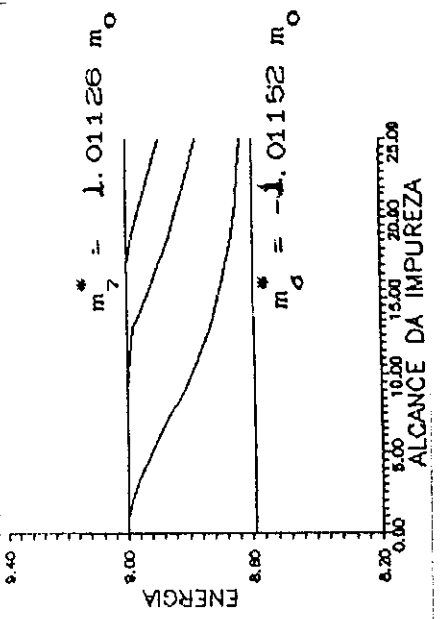
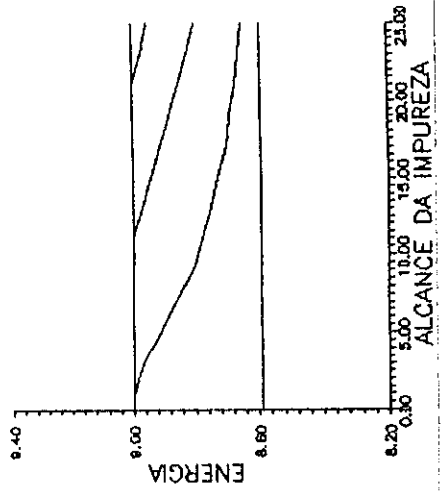
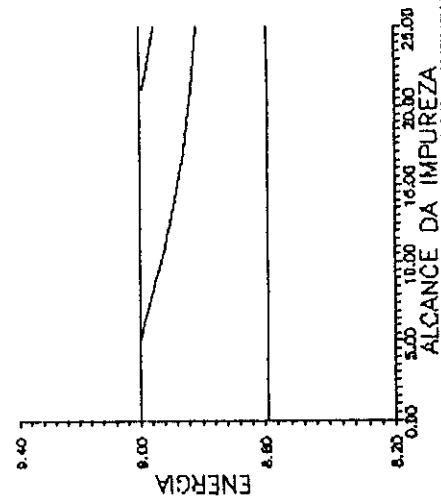
- Analisando os gráficos:

i) É interessante observarmos que é mais difícil aparecerem estados de impureza nas bandas mais altas. A razão para este fato é que à medida que nos distanciamos (em energia) da impureza, as bandas se tornam mais largas. Isto implica que a massa efetiva associada a estas bandas é pequena; por outro lado massa efetiva pequena significa que os estados associados são mais delocalizados no espaço real, desta forma percebem menos a influência da impureza.

ii) O número de estados localizados ou de impureza aumenta com o acréscimo do alcance ou profundidade da impureza.

iii) Uma curiosidade peculiar são os estados localizados abaixo da primeira banda, peculiar porque estes estados podem ser de suma importância, pois se lembrarmos que os elétrons sempre procuram os níveis de energia mais baixos, invariavelmente, é claro, sobrarão níveis desocupados na primeira banda, o que pode caracterizar um condutor; dependendo sem dúvida do número de estados de impureza existentes. É claro que todo este comentário deve ser analisado, também, sob a luz do conhecimento do nível de Fermi do material em estudo.

iv) É interessante observar também que alguns estados de impureza saem de uma banda, atravessam todo o "gap" e tornam a entrar só que na banda inferior. Como o nosso problema é unidimensional, os estados de banda e os estados localizados são duplamente degenerados (k ou $-k$, ou mesmo "spin up", "spin down"), portanto quando um ou mais estados saem de uma banda eles podem provocar o surgimento de anti-ressonâncias; por outro lado, quando reentram na banda inferior estes podem provocar o surgimento de ressonâncias. Seria instrutivo gastarmos mais tempo discutindo estes aspectos, entretanto o formalismo desenvolvido até aqui não

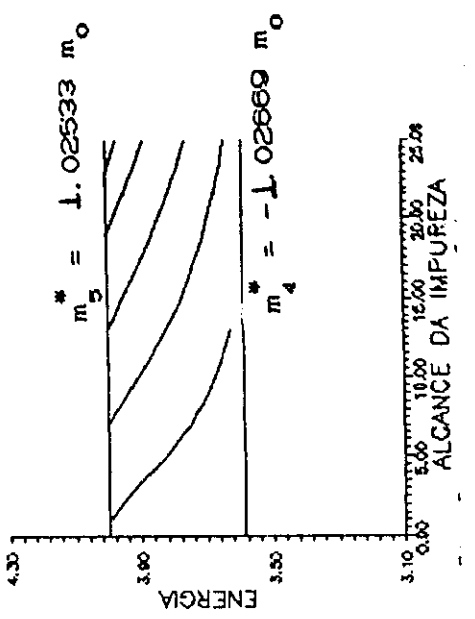
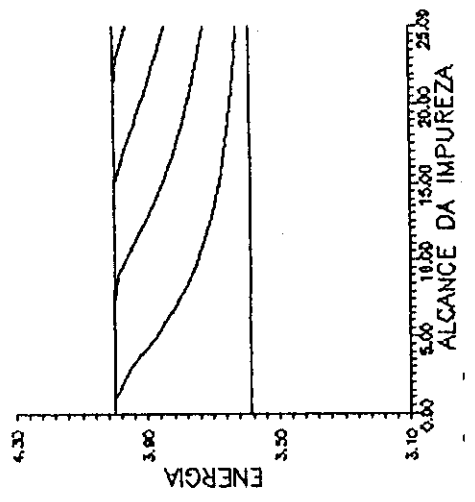
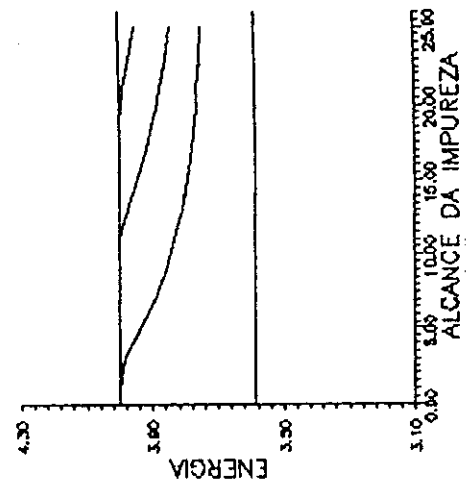


No 3^o gap de energia

$$x_0 \cdot d = 1. \text{ e } |v v| = 3.$$

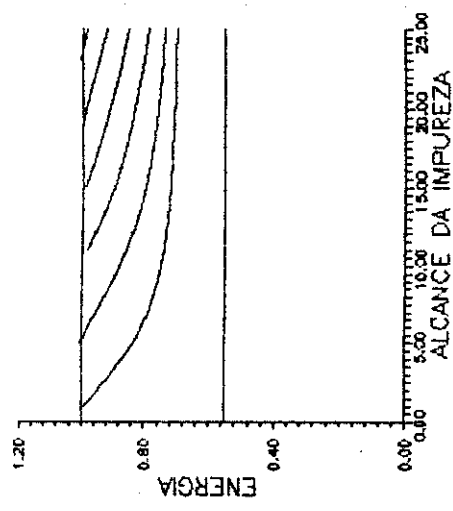
$$x_0 \cdot d = 1. \text{ e } |v v| = 2.$$

$$x_0 \cdot d = 1. \text{ e } |v v| = 1.$$

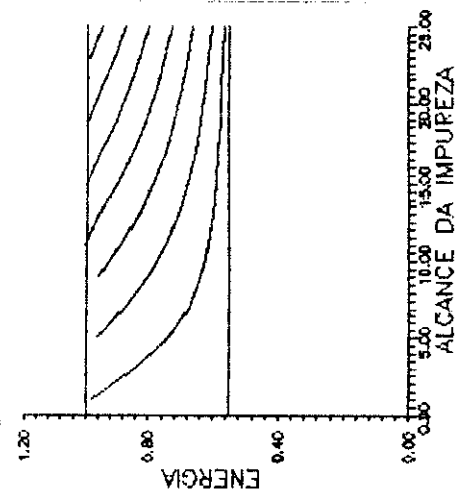


No 2^o gap de energia

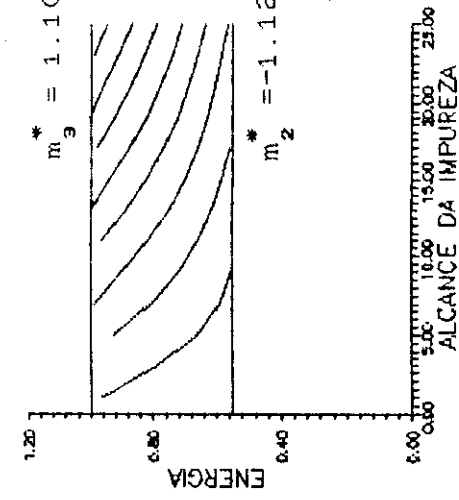
Figuras 5 - Mostrando os estados localizados no segundo e terceiro gap. ($x_0 \cdot d = 1$)



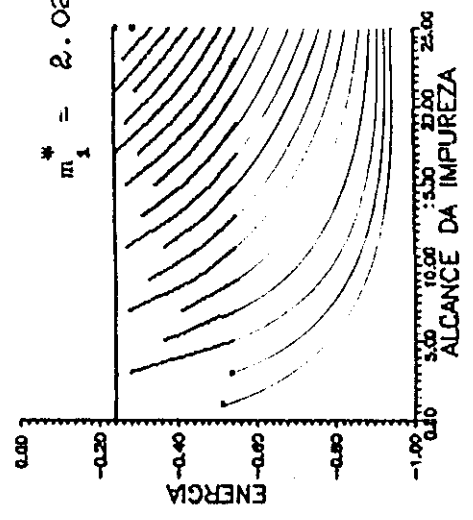
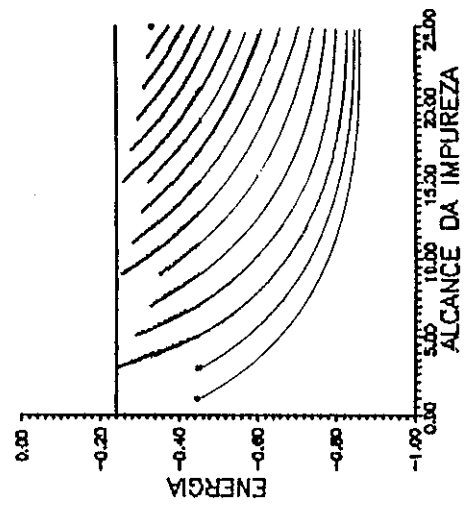
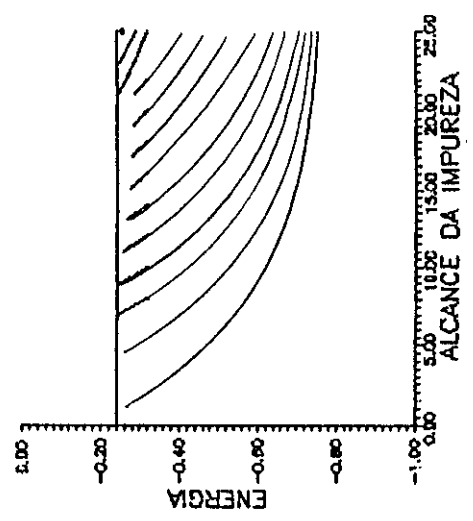
$$x_0 d = 1. \text{ e } |vv| = 1.$$



$$x_0 d = 1. \text{ e } |vv| = 2.$$



$$x_0 d = 1. \text{ e } |vv| = 3.$$



Abaixo da 1^o banda

No 1^o gap de energia

Figuras 6 - Mostrando os estados localizados no primeiro gap e abaixo da primeira banda. ($x_0 d = 1$)

é suficiente para calcular tais estados (anti-ressonâncias e ressonâncias), mais tarde quando tratarmos da densidade de estados voltaremos a este assunto que é fundamental.

v) Os estados de impureza que estão mais próximos do centro do "gap" são os que se encontram mais localizados, e são normalmente denominados de "estados profundos de impureza". Podemos visualizar melhor este fato se fizermos gráficos de μ_2 (que é a constante de atenuação para as funções de onda de algum estado localizado) em função do alcance e profundidade do potencial, para um conjunto de estados de impureza no primeiro gap, que podem ser verificados abaixo (Figuras 7). Abaixo daremos uma explicação mais detalhada.

vi) Se o nosso potencial de impureza (poço de potencial) fosse substituído por uma barreira de potencial, ou seja se trocarmos o sinal da amplitude W_0 , as características dos estados localizados mudariam. A grosso modo as curvas seriam ascendentes e os estados surgiriam das bandas inferiores ao invés de saírem das bandas superiores.

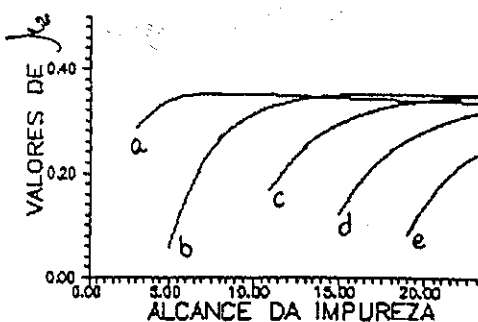
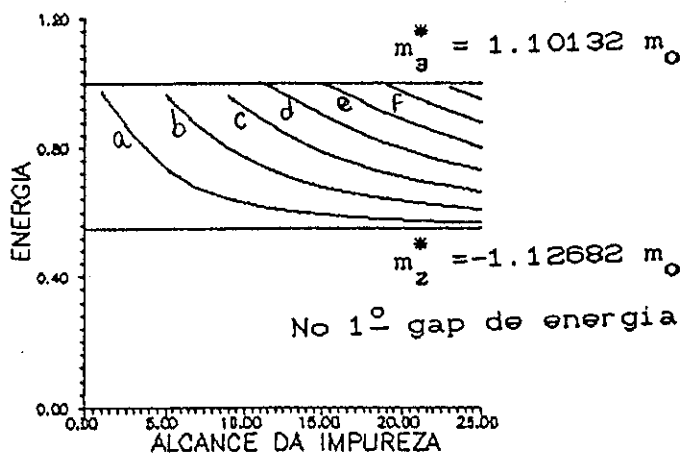
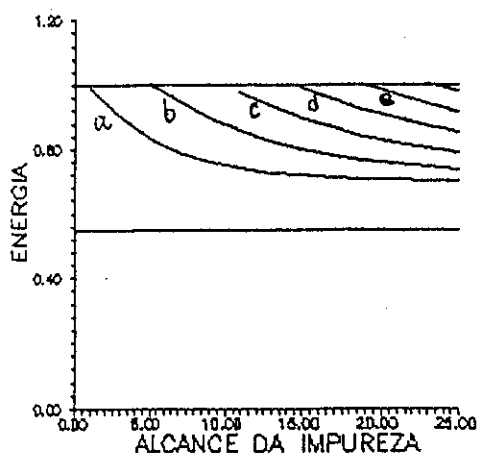
vii) A evolução dos estados localizados, quanto ao número e posicionamento em energia, demonstram que se o alcance tender ao infinito basicamente o que teremos é uma mudança com relação ao "background" de energia, ou seja, todas as bandas mudariam seu posicionamento para $(\varepsilon - W_0)$.

viii) É bom ressaltar que literalmente todos os estados localizados (rasos ou profundos) podem ser calculados com esta técnica, não importando onde o nível de Fermi possa estar localizado. Os estados localizados mais próximos ao nível de Fermi são mais importantes por serem normalmente os responsáveis pelos efeitos de transição (não) radiativa, ou mesmo relacionados à condução elétrica.

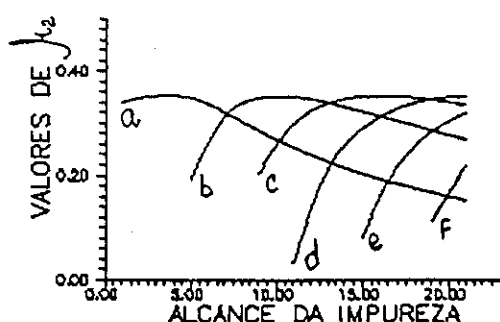
Vamos discutir agora um dos pontos levantado acima que é a evolução da constante de atenuação μ_2 , nas Figuras 7 apresentamos, nos gráficos superiores, os níveis de impureza referentes ao primeiro gap de energia para o caso do elétron quase livre ($x_0 \cdot d = 1$), as ordenadas mostram a energia em unidades adimensionais ($\alpha^2 \cdot d^2$), as linhas horizontais representam os limites superior da primeira banda e inferior da segunda banda de energia; os gráficos inferiores mostram a evolução da constante de

atenuação (μ_2) para os diversos estados de impureza, as ordenadas mostram os valores de μ_2 em unidades adimensionais, as abscissas em todos os gráficos representam o alcance da impureza em unidades de células unitárias, e considerando como profundidade do potencial de impureza $vv=-1, -2$.

Aqui podemos visualizar que os estados que estão mais próximos do centro do gap possuem um maior valor de μ_2 , indicando que são mais localizados no espaço real, uma vez que μ_2 expressa a atenuação da função de onda (ψ_e) dentro do cristal. Podemos perceber também que a banda inferior atua sobre o estado de impureza no sentido de torná-lo mais delocalizado (já que μ_2 diminui à medida que nos aproximamos da banda inferior), indicando que possivelmente a técnica da Aproximação de Massa Efetiva (AME) não se presta para determinar este estado. Ou ainda, estados de impureza que se distanciam da banda que o deu origem não são muito bem descritos pela AME.



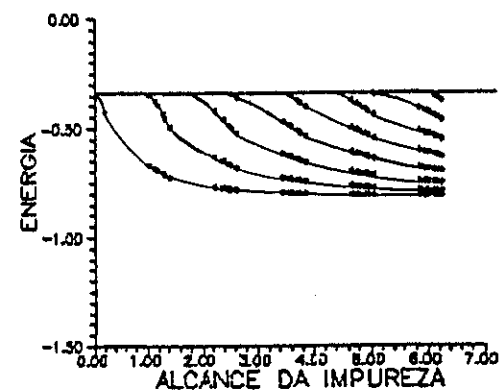
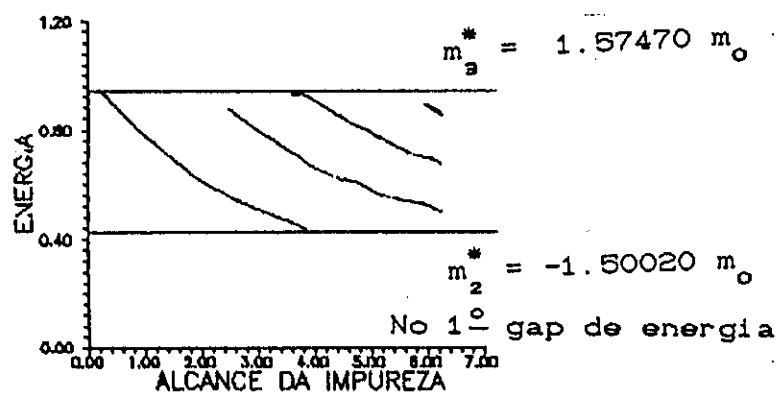
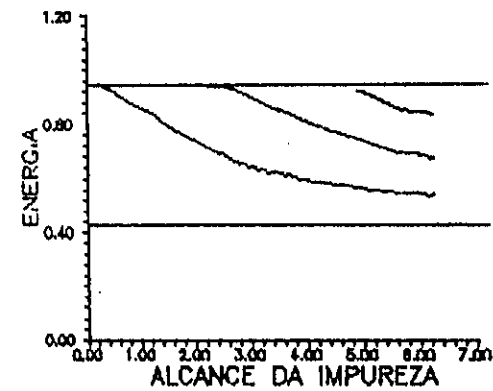
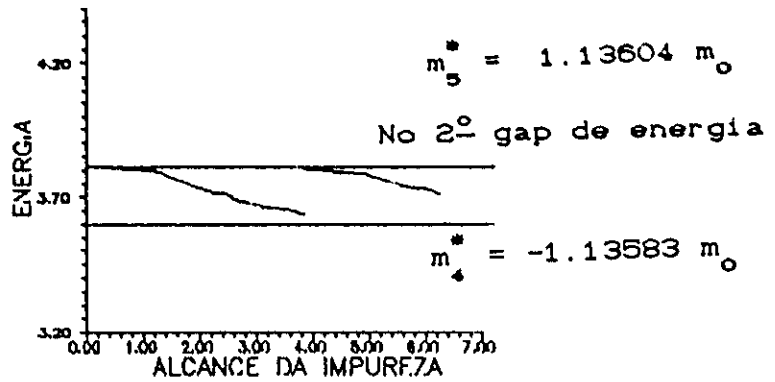
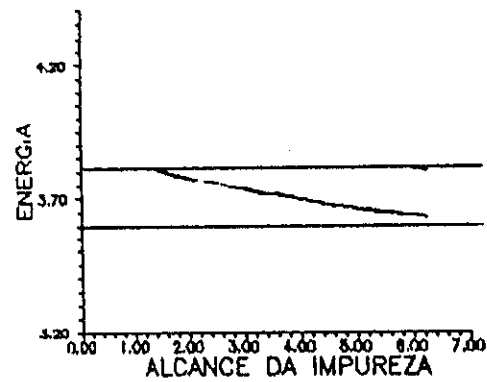
$xo*d=1$. e $|vv| = 1$.



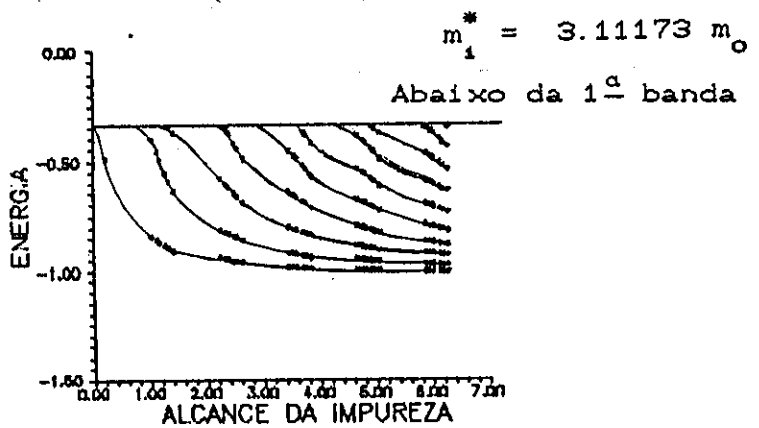
$xo*d=1$. e $|vv| = 2$.

Figuras 7 - Mostrando a evolução de μ_2 quando o alcance e profundidade do potencial varia para alguns níveis localizados.

b) Para poços quadrados de potencial:

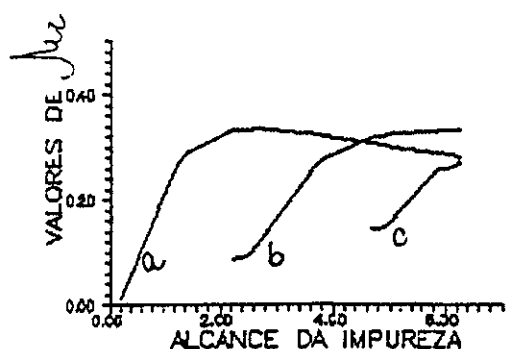
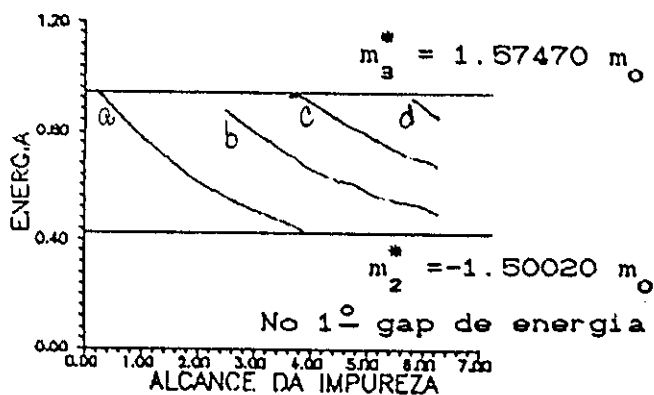
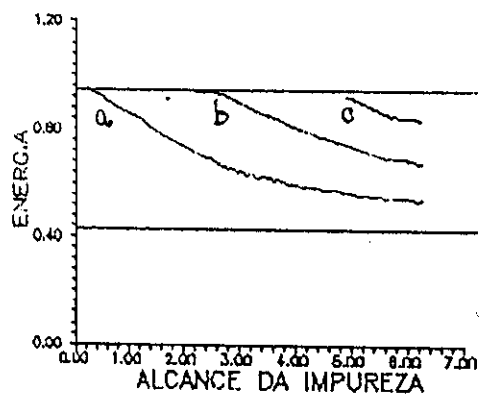


$\gamma*a = 1. \text{ e } |V_V| = 1.$

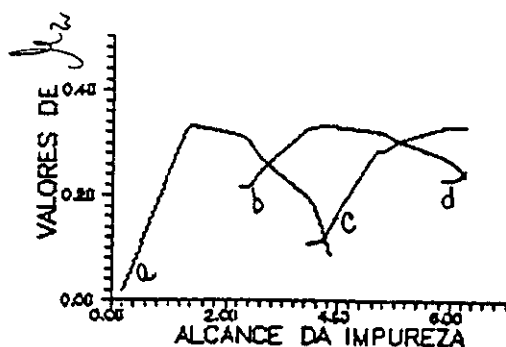


$\gamma*a = 1. \text{ e } |V_V| = 2.$

Figuras 8 - Mostrando os estados localizados no segundo e primeiro gap e abaixo da primeira banda.



$$\gamma^*a = 1. \text{ e } |VV| = 1.$$



$$\gamma^*a = 1. \text{ e } |VV| = 2.$$

Figuras 9 - Mostrando a evolução de μ_2 quando o alcance e profundidade do potencial varia para alguns níveis localizados.

Nas Figuras 8, apresentamos os estados localizados no segundo e primeiro gap e abaixo da primeira banda; a convenção utilizada para fazer os gráficos foi a mesma utilizada para as Figuras 5 e 6. Nos gráficos acima apresentamos os níveis de impureza referentes ao primeiro gap de energia para o caso do elétron quase livre ($\gamma^*a=1$); as ordenadas mostram a energia em unidades adimensionais ($\alpha^2.d^2$), as linhas horizontais representam os limites superior da primeira banda e inferior da segunda banda de energia; os gráficos inferiores mostram a evolução da constante de atenuação (μ_2) para os diversos estados de impureza, as ordenadas mostram os valores de μ_2 em unidades adimensionais, as abscissas em todos os gráficos representam o alcance da impureza em unidades de células unitárias, considerando como profundidade do potencial de impureza $vv=-1,-2$.

-Analisando os gráficos do cristal com poços quadrados:

i)Basicamente os mesmos aspectos discutidos em relação aos gráficos para as funções delta são verificados aqui. as diferenças básicas residem nos seguintes fatos: o número de estados localizados aumenta em relação às funções delta, e temos mais um grau de liberdade que é a largura do poço.

ii)Apesar de não haver diferença substancial, quanto aos aspectos físicos dos resultados encontrados, entre os dois conjuntos de gráficos, é nesta permanência de características que reside o fato mais importante. Significa que talvez não importa o modelo de potencial que escolhermos a evolução dos estados localizados ou de impureza é bem determinada e permanente.

c)Será verdade?

Muito embora os resultados encontrados sejam, de certa forma, o esperado, necessitamos realizar alguns testes com o intuito de podermos confiar neles. Idealizamos vários testes entre eles:

→Simulação de rede vazia: quando
$$\begin{cases} x_0 \rightarrow 0; \\ V_0 \rightarrow 0; \\ W_0 \equiv \text{fixo.} \end{cases}$$

De tal forma que fiquemos apenas com o poço de potencial, os resultados encontrados podem, então, ser comparados com os estados estacionários do poço de potencial. A comparação mostrou que a discrepância máxima encontrada foi da ordem de 0.8%. Que pode muito bem ser justificado, levando-se em consideração que o cálculo não foi feito em dupla precisão, o que acarreta a propagação de erros, já que o programa lança mão de várias subrotinas;

→Comprimento da rede considerada:

A superposição de alguma função do cristal perfeito sobre as outras, funcionando também, como um método para determinarmos a quantidade de átomos que são necessários para que possamos considerar um sistema como tendo comportamento de infinito, $N \geq 10^3$.

Além dos testes acima, executamos outros testes de menor alcance físico. Todos demonstraram que o programa de computador desenvolvido para realizar os cálculos está funcionando satisfatoriamente.

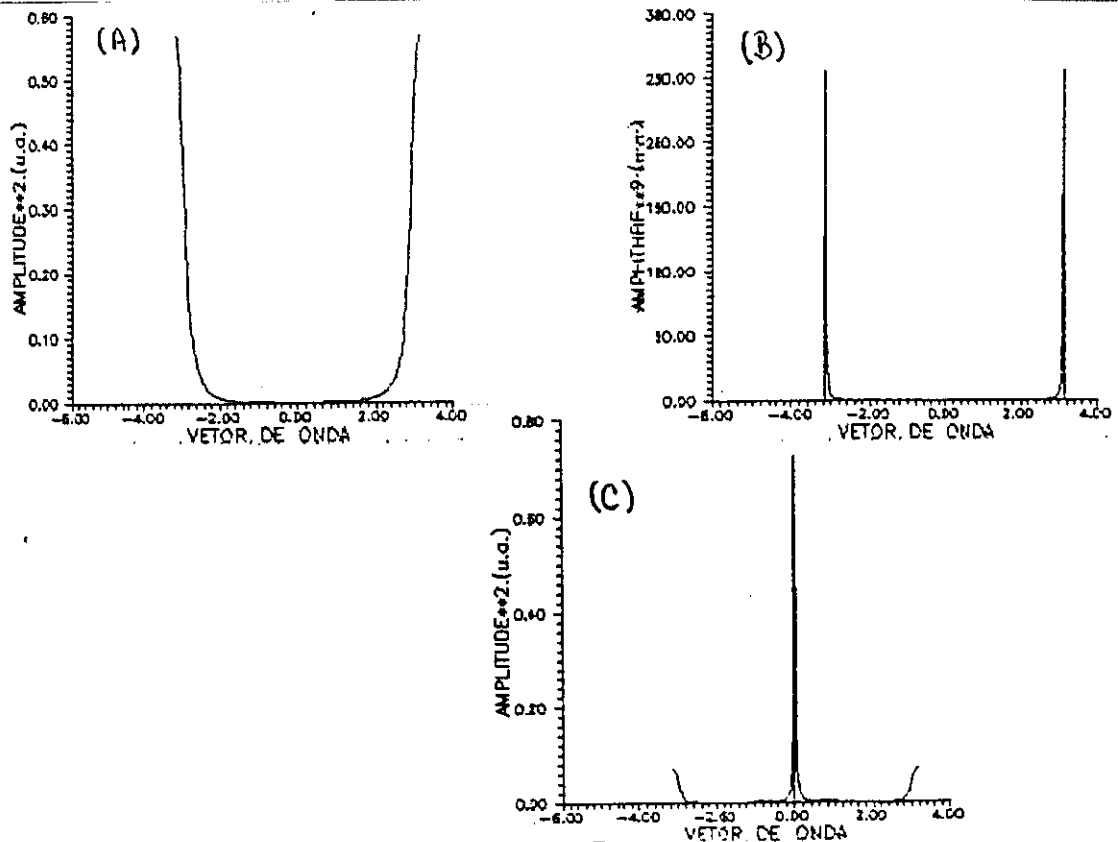
d) Função de onda da impureza:

Se supormos que a função de onda do estado localizado possa ser expressa em termos das funções de onda dos estados de banda, ou seja, expandir a função de onda do estado localizado em termos das funções de onda de Bloch:

$$\phi_{\varepsilon}(x) = \sum_n \sum_k A_n(k) \cdot \psi_{kn}(x),$$

onde n identifica a banda e k o momento do cristal, poderemos visualizar a influência que cada banda exerce sobre um particular estado localizado, uma vez que $A_n(k)$ é função da banda e de k . O conjunto de figuras abaixo pode nos auxiliar nesta tarefa, as abscissas representando o vetor de onda e as ordenadas $|A_n(k)|^2$ em unidades arbitrárias.

O primeiro conjunto de figuras (Figuras 10) exprime a evolução de $|A_n(k)|^2$ para as três primeiras bandas quando consideramos o caso do elétron quase livre ($xo*d=1$) sucessão de funções delta, sendo o alcance de impureza igual a três células

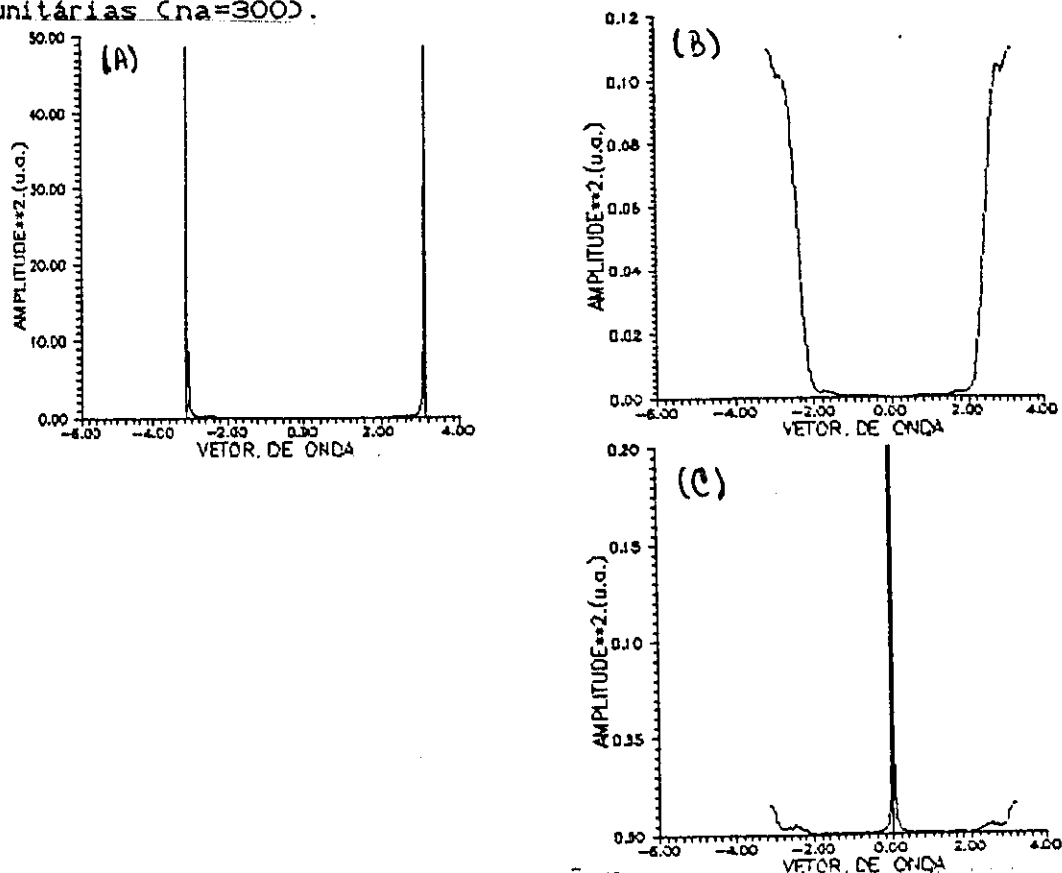


Figuras 10 - Evolucao de $|A_n(k)|^2$ em unidades arbitrárias para: (A) Primeira banda; (B) Segunda banda; (C) Terceira banda. Quando $xo*d=1.$, $\varepsilon=.90099$, $mn=3$ e $na=300$.

unitárias ($mn=3$), a energia do estado localizado (primeiro gap) igual a $\varepsilon=.90099$, e cristal contendo 300 células unitárias ($na=300$).

Podemos notar que, uma vez que a energia do estado localizado está mais próxima da segunda banda (gráfico (B)), esta exerce maior influência sobre este estado, em detrimento das outras duas bandas (compare os três gráficos acima). Da mesma forma, os níveis energéticos referentes aos estados da segunda banda mais próximos do estado localizado é que contribuem mais para $|A_n(k)|^2$ (verifique o gráfico (B) acima).

O segundo conjunto de figuras (Figuras 11) exprime a evolução de $|A_n(k)|^2$ para as três primeiras bandas quando consideramos o caso do elétron quase livre ($xo*d=1$) novamente funções delta, sendo o alcance de impureza igual a vinte e uma células unitárias ($mn=21$), a energia do estado localizado (primeiro gap) igual a $\varepsilon=.73253$, e cristal contendo 300 células unitárias ($na=300$).



Figuras 11 - Evolucao de $|A_n(k)|^2$ em unidades arbitrarías para: (A) Primeira banda; (B) Segunda banda; (C) Terceira banda. Quando $xo*d=1.$, $\varepsilon=.73253$, $mn=21$ e $na=300$.

Aquí ocorre algo semelhante ao que aconteceu no conjunto

de figuras anterior, só que agora o estado localizado está mais próximo da primeira banda (gráfico (A) acima), e é esta que exerce maior influência sobre o mesmo (compare novamente os três gráficos acima). Por outro lado, os níveis energéticos referentes aos estados da primeira banda mais próximos do estado localizado contribuem mais para $|A_n(k)|^2$ (verifique o gráfico (A) acima).

Esta dependência dos estados localizados em relação aos estados de banda serve para podermos fazer uma crítica ao Método da Aproximação de Massa Efetiva (AME). Pois, poderíamos pensar que, uma vez que os estados localizados provêm de uma única banda, é esta que exerceria maior influência sobre os mesmos. Na verdade, como verificado nos gráficos acima e da análise de μ_2 , percebemos que todas as bandas, e marcadamente a banda mais próxima, influenciam o comportamento dos estados localizados. Desta forma, a AME, na sua forma mais simples (levando-se em consideração uma única banda), não é viável para o estudo do comportamento dos estados localizados mais profundos, muito embora seja o método mais largamente empregado para o estudo de estados de impureza.

Como o nosso objetivo é estudar as características eletrônicas de modelos unidimensionais, iremos agora estudar um tema muito interessante e que se refere à evolução da densidade de estados quando introduzimos a impureza, em relação ao seu valor no caso do cristal perfeito. Esta abordagem é peculiar pois poderemos verificar os estados de ressonância e anti-ressonância já mencionados. Além destes estados o cálculo da densidade de estados nos proporciona uma visão global da distribuição dos níveis energéticos, localizados ou de banda.

É claro que o Método da Matriz Espalhamento exposto aqui também pode ser utilizado, em conjunto com o cálculo das funções de onda, para determinar se algum estado de banda é alterado pela inclusão da impureza. Entretanto, usando este método não aprenderíamos nada de novo, o trabalho seria mais laborioso e estes são alguns dos motivos para calcularmos a densidade de estados de banda, o que faremos a seguir.

SEGUNDO CAPITULO

Até agora consideramos duas maneiras distintas de descrever as propriedades das bandas de energia em modelos unidimensionais: (1) Energia como função do vetor de onda k , e (2) Energia como função dos parâmetros da impureza (profundidade, alcance). A partir de agora iremos mostrar outra forma de descrever as propriedades das bandas.

É sempre necessário saber quantos estados se encontram em uma particular faixa de energia, por exemplo, a faixa entre E e $E+dE$ uma vez que os estados eletrônicos estão distribuídos homogêneamente no espaço k e não homogêneamente na escala de energia. A contagem direta dos estados frequentemente não é possível, e portanto devemos calcular uma relação direta entre a densidade de estados $\rho(E)$ e a energia. Outra razão para estudarmos a densidade de estados é que há diferenças marcantes entre cristais tri e unidimensionais.

Esta informação é particularmente interessante quando ao cristal perfeito adicionamos impureza. Veremos que a forma com que os estados se distribuem na banda é mudada drasticamente com esta adição. A densidade de estados local também pode ser determinada através do nosso modelo (Apêndice B), contudo tal aplicação não foi efetuada por nós. Entretanto, mostraremos que é possível inferir algumas características locais dos nossos resultados.

Existem vários métodos para calcular a densidade de estados, entretanto nos deteremos em apenas um. O método lança mão das funções de onda de Bloch e é conhecido como "método de Green de uma partícula" para o cálculo da densidade de estados. Veremos também que o método da matriz espalhamento, indiretamente (através de alguns elementos da matriz espalhamento), irá nos auxiliar a determinar a densidade de estados para o cristal com impureza; na verdade as duas técnicas estão intimamente ligadas⁽¹⁹⁾.

O desenvolvimento detalhado das duas técnicas não será explicitado aqui (vide Apêndice B), como no Primeiro Capítulo analisaremos apenas os resultados encontrados.

1) Sistemas periódicos:

Ficou demonstrado no Apêndice B que, para sistemas periódicos, a densidade de estados por unidade de volume obedece a uma relação muito simples (equação (B23)):

$$\rho_0(\varepsilon) = - \frac{4m}{\hbar^2 \pi} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{W_s^0} \right),$$

onde: $W_s^0 \propto S_{12}$ é o Wronskiano para o sistema periódico. Portanto basta que tenhamos conhecimento das autofunções para o problema sob estudo para que a densidade de estados fique determinada, uma vez que o Wronskiano está relacionado com estas funções.

O resultado acima foi encontrado usando as funções de Green, entretanto este resultado seria o mesmo não importando a técnica empregada.

Desta forma, empregando a equação acima para determinar a distribuição dos estados de banda encontramos:

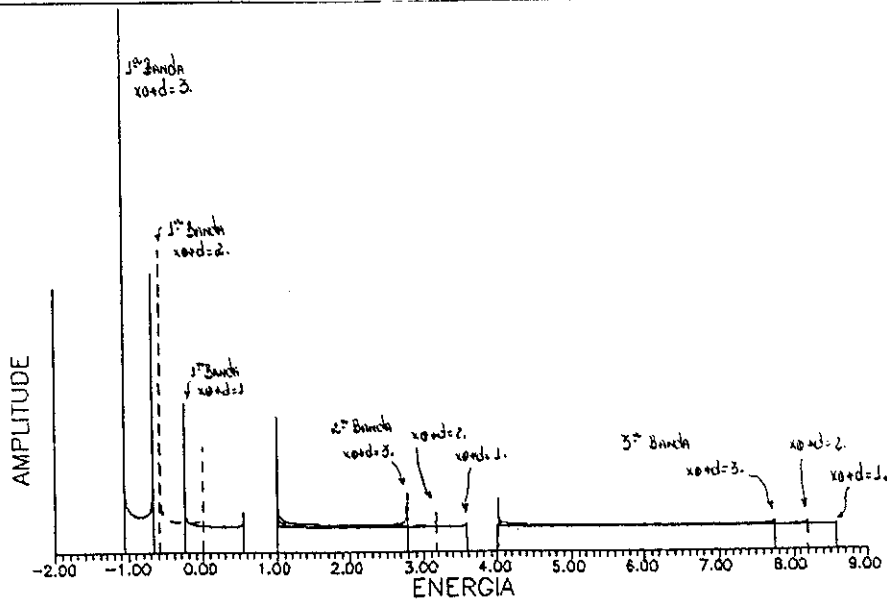
a) Para funções delta:

A densidade de estados por unidade de volume referente ao cristal perfeito pode ser identificada como:

$$\rho_0(\varepsilon) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 \sin(kd)} \begin{cases} \left[\left(\alpha - \frac{x_0}{\alpha d} \right) \sin(\alpha d) + x_0 \cos(\alpha d) \right] & \text{se } \varepsilon > 0; \\ \left[\left(\alpha + \frac{x_0}{\alpha d} \right) \sinh(\alpha d) - x_0 \cosh(\alpha d) \right] & \text{se } \varepsilon < 0. \end{cases}$$

Gráficamente a densidade de estados, referente às três primeiras bandas, para o cristal perfeito pode ser vista abaixo, onde consideramos três casos distintos $x_0 \cdot d = 1, 2$ e 3 (a ordenada mostra a densidade de estados em unidades arbitrárias, a abscissa mostra a energia em unidades adimensionais ($\alpha^2 \cdot d^2$)).

Os gráficos demonstram o esperado, o aparecimento de singularidades de Van Hove nos limites superiores e inferiores de cada banda de energia. As singularidades de Van Hove estão associadas intrinsecamente à dimensionalidade do problema (unidimensional), e sobretudo à simetria translacional do cristal perfeito. Além disso podemos observar que quanto menor é o produto



Figuras 12 - Densidade de estados para o cristal perfeito:
com $x_0 \cdot d = 1, 2$ e 3 .

($x_0 \cdot d$) as bandas se tornam mais largas e os "gaps" se tornam mais estreitos. Se continuássemos a diminuir o valor deste produto atingiríamos um ponto onde os elétrons estariam livres; por outro lado, se aumentássemos o produto encontraríamos como resultado o estado ligado da função delta e bandas, com energia positiva, cada vez mais estreitas.

É importante observar que as singularidades de Van Hove aqui são intrinsecamente distintas daquelas no caso tridimensional. No caso tridimensional existem muito mais singularidades pois a zona de Brillouin possui as mais variadas formas dependendo da espécie cristalina considerada e, também maiores oportunidades do gradiente de ϵ ser nulo (vide discussão na página abaixo).

b) Para poços de potencial:

A densidade de estados por unidade de volume referente ao cristal perfeito pode ser identificada como:

$$\rho_0(\epsilon) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \cdot \frac{q_s}{d \cdot \sin(kd)}$$

onde:

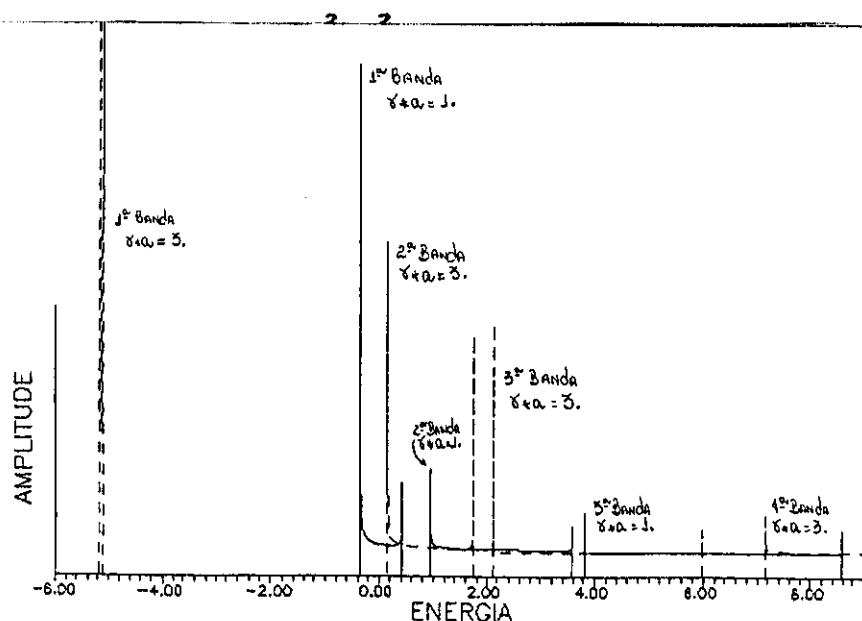
$$q_s = \left[b + a \cdot \frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\beta^2} \right] \frac{\sin(\alpha \cdot b)}{\alpha} \cos(\beta a) + \left[\frac{a}{\beta} + b \cdot \frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\alpha^2 \beta} \right] \cos(\alpha \cdot b) \sin(\beta a) +$$

$$- \frac{(\beta^2 - \alpha^2)^2}{2\alpha^2 \beta^3} \frac{\sin(\alpha \cdot b)}{\alpha} \sin(\beta a) \quad \text{se } \varepsilon > 0$$

$$q_s = \left[b + a \cdot \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta^2} \right] \frac{\sinh(\alpha b)}{\alpha} \cos(\beta a) + \left[\frac{a}{\beta} - b \cdot \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha^2 \beta} \right] \cosh(\alpha b) \sin(\beta a) +$$

$$+ \frac{(\beta^2 + \alpha^2)^2}{2\alpha^2 \beta^3} \frac{\sinh(\alpha b)}{\alpha} \sin(\beta a) \quad \text{se } \varepsilon \leq 0$$

Gráficamente poderemos obter a densidade de estados, referente às três primeiras bandas, para o cristal perfeito que pode ser vista abaixo, onde consideramos dois casos distintos $\gamma \neq a = 1, 3$, com $\gamma^2 = \beta^2 + \alpha^2$ e $d = 2 \neq a$, a ordenada mostra a densidade de estados em unidades arbitrárias, a abscissa mostra a energia em



Figuras 13 - Densidade de estados para o cristal perfeito: $d = 2 \neq a$, $\gamma \neq a = 1$ e 3 .

As equações obtidas acima poderiam ser derivadas de forma distinta da que empregamos, uma forma até certo ponto bem simples e que pode ser encontrada na maioria dos livros referentes a estado sólido, a saber:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = \left[\frac{\partial n}{\partial k} \right] / \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right],$$

ou seja basta conhecermos a relação de dispersão para podermos determinar a equação para a densidade de estados. Contudo, a equação acima só pode ser utilizada para cristais perfeitos, o objetivo deste trabalho é estudar outras técnicas para efetuar-se cálculos desta natureza, além do que o método de função de Green é muito mais poderoso.

Podemos observar da equação acima que quando o gradiente de ε se anula, como consequência aparecem as singularidades de Van Hove.

2) Simetria Translacional Interrompida:

A inclusão da impureza no cristal perfeito, como vimos, provoca o surgimento de estados de impureza, que possuem a característica de serem localizados espacialmente próximos à impureza. Por outro lado estes estados também são localizados em energia, no sentido já discutido no Primeiro Capítulo, nos "gaps".

Verificamos no Apêndice B que a inclusão da impureza altera a densidade de estados de tal forma que (B-33) forneça:

$$\rho(\varepsilon) = \rho_0(\varepsilon) + \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} - \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{y_{22}}{W_{\varepsilon}^0(\psi_{\varepsilon}, \psi_{\varepsilon}^*)} \cdot F(\psi_{\varepsilon}, \psi_{\varepsilon}; b) \right]$$

onde o segundo termo do lado direito (ligado ao Teorema de Friedel e ao Teorema de Fumi²⁴) dá origem às ressonâncias e anti-ressonâncias, e o terceiro termo, proveniente das condições de contorno periódicas de Born-Von Karman impostas ao nosso sistema, será analisado mais adiante.

O desenvolvimento feito no Apêndice B, num certo sentido é singular, pois frequentemente o que os Físicos fazem é calcular a densidade de estados a partir da equação secular envolvendo o Hamiltoniano do sistema⁽²⁰⁾, onde a evolução em energia da densidade de estados é encontrada sem deduzir uma equação analítica. Esta técnica também é muito poderosa no sentido de poder ser aplicada a sistemas com coordenação desordenada/aleatória⁽²⁰⁾.

É fisicamente compreensível que, se fizermos o alcance da impureza crescer muito, ao ponto de se estender sobre todo o cristal, o que verificamos, como consequência, é uma mudança no background de energia para as bandas. Isto pode ser melhor visualizado na Figura 14, para o caso da primeira banda considerando o elétron quase livre ($x_0 \cdot d = 1$). Desta forma é esperado que o terceiro termo exiba este comportamento, uma vez que primordialmente o segundo termo dá origem a (anti-)ressonâncias.

Este resultado pode também ser verificado analisando a equação acima. Quando o alcance da impureza aumenta, a tendência do elemento $\mathcal{P}_{22}$ (que é a reflexão das ondas de Bloch sob a ação

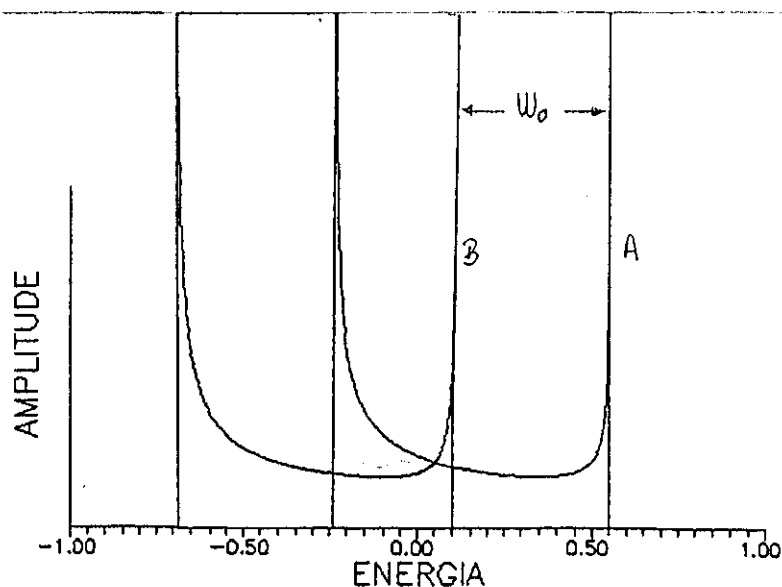


Figura 14 - Mostrando a densidade de estados do (A) cristal e (B) cristal mais background, quando $x_0 \cdot d = 1$.

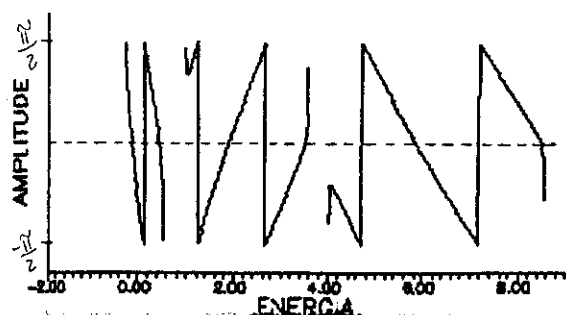
da impureza) da matriz espalhamento é de se tornar menor, de tal forma que quando o alcance tomar todo o cristal ele se anula, anulando como consequência o terceiro termo da equação. Por outro lado, o elemento $\mathcal{P}_{12}$ (que traduz a transmissão das ondas de Bloch sob ação da impureza) tende a se tornar igual a 1 (um), o que faz com que o ângulo de fase (ξ) seja nulo (ou constante), anulando desta forma o segundo termo da equação, só restando, então, na equação acima $\rho_0(\varepsilon + W_0)$ que é a densidade de estados para o cristal perfeito e W_0 o background de energia adicionado ao cristal,

confirmando o gráfico esboçado acima (Figura 14).

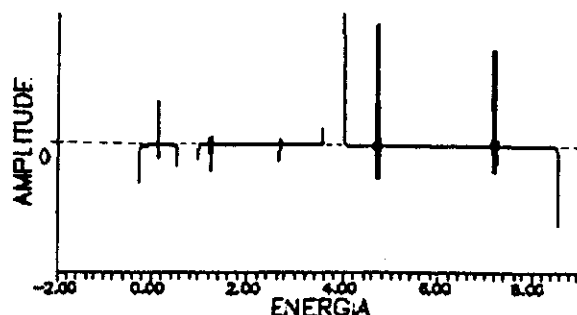
Por outro lado, se o alcance da impureza não se estender sobre todo o cristal o papel deste terceiro termo é redistribuir os estados eletrônicos, poderemos perceber esta tendência quando compararmos gráficos para vários alcances da impureza. Poderemos melhor entender este comportamento analisando os resultados obtidos a seguir.

Escolhemos o caso do elétron quase livre ($x_0*d=1.$) como exemplo, uma vez que (no cristal perfeito) a evolução em energia da densidade de estados em qualquer caso (não importando o valor de x_0*d) é uniforme, como verificado nas Figuras 12 e 13. É claro que há alterações entre os vários casos, mas relacionadas fundamentalmente com a largura das bandas e "gaps" de energia.

Abaixo temos gráficos (Figuras 15) exibindo o comportamento do ângulo de fase do elemento $\mathcal{P}_{12}$ da matriz espalhamento ($\mathcal{P}_{12} = |\mathcal{P}_{12}|.e^{i\xi}$), bem como a derivada em energia do ângulo de fase para as três primeiras bandas. As abscissas mostram a energia em unidades adimensionais, as ordenadas exibem as amplitudes em unidades arbitrárias, o alcance da impureza é de uma célula unitária ($mn=1$), estamos considerando aqui e nos próximos gráficos um cristal contendo 300 células



A) Ângulo de fase (ξ) do termo $\mathcal{P}_{12}$ da matrix espalhamento;



B) Derivada $\partial\xi/\partial\varepsilon$;

Figuras 15 - (A) ângulo de fase do elemento $\mathcal{P}_{12}$, (B) derivada em energia de ξ ; quando $x_0*d = 1.$, $mn=1$, $na=300$.

unitárias ($n_a=300$). Podemos notar o aparecimento de ressonâncias e anti-ressonâncias, e até certo ponto uma alguma alteração nos outros estados eletrônicos.

Abaixo temos um gráfico (Figura 16) exibindo o comportamento daquele terceiro termo, para as três primeiras bandas, considerando $m_n=1$, $n_a=300$ (ordenadas em unidades arbitrárias). Podemos notar nitidamente a tendência que esta contribuição possui em retirar estados de níveis mais altos em energia e trazê-los para níveis mais baixos, uma vez que na equação para $\rho(\epsilon)$ devemos considerar esta contribuição como sendo negativa.

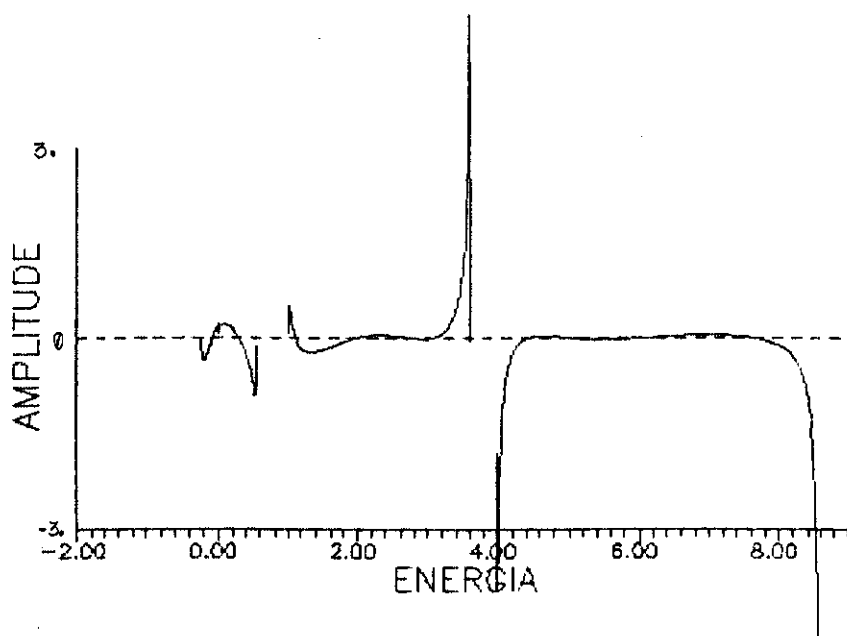


Figura 16 - O termo $\text{Im} \left[\frac{\mathcal{P}_{22}}{W_{\epsilon}^0(\psi_{\epsilon}, \psi_{\epsilon}^*)} \cdot F(\psi_{\epsilon}, \psi_{\epsilon}; b) \right]$, onde $x_0 \cdot d = 1$, $m_n=1$ e $n_a=300$.

A soma dos três termos: densidade para o cristal perfeito, contribuição oriunda do Teorema de Friedel e "contribuição proveniente das condições periódicas", pode ser visualizada no gráfico abaixo (de propósito não exibimos aqui os estados localizados nos "gaps" de energia, uma vez que já foram estudados no capítulo anterior).

Claramente podemos perceber a contribuição de todos os termos, as singularidades provêm do termo relacionado ao Teorema

de Friedel. No final do primeiro capítulo afirmamos que a densidade de estados nos mostraria a alteração dos estados de banda quando adicionamos a impureza ao cristal perfeito, e de fato é o que percebemos aqui. Em termos de localização no espaço real,

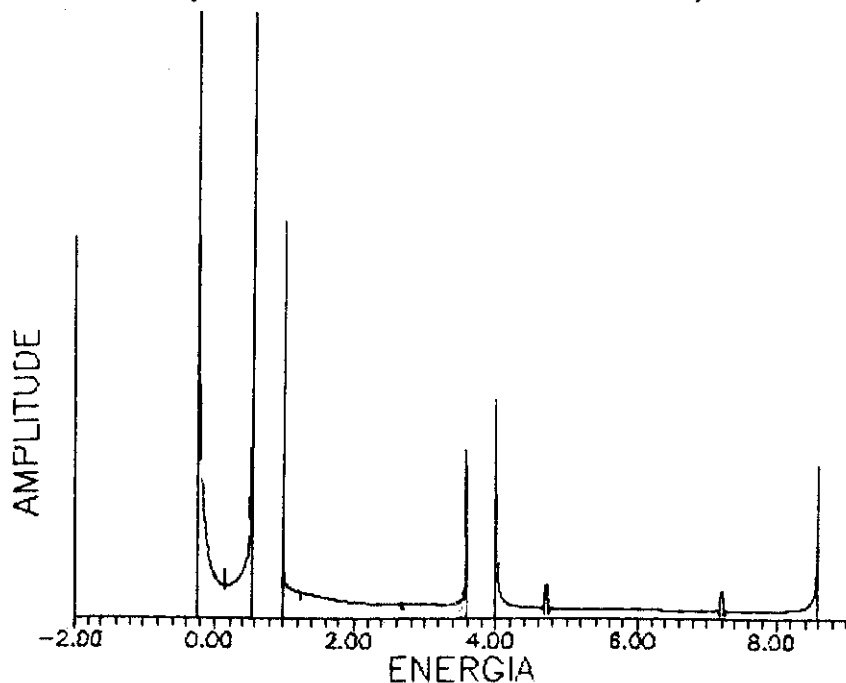


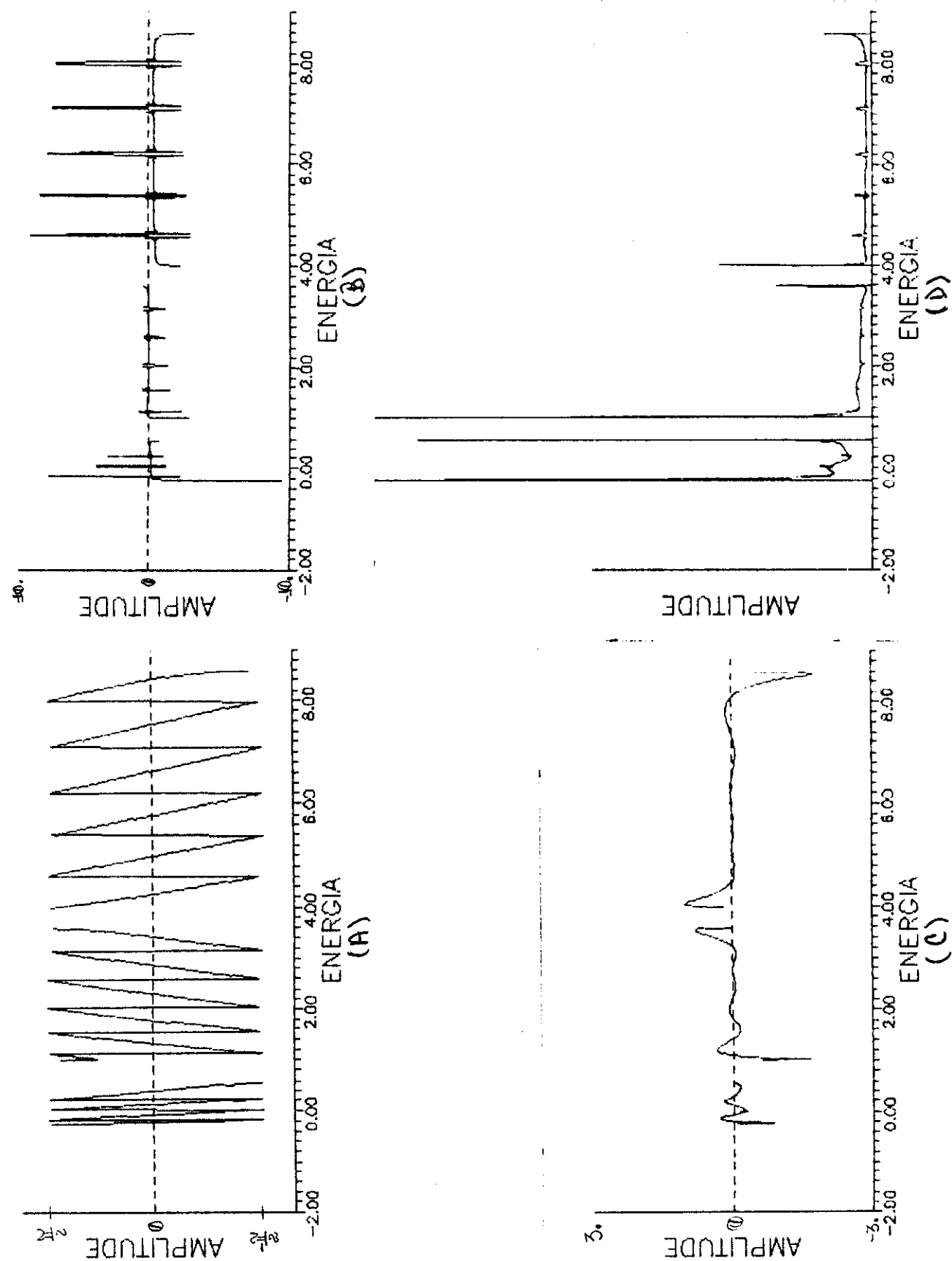
Figura 17 - Contribuição dos tres termos para a densidade de estados. Onde $x_0 \cdot d = 1.$, $mn=1$ e $na=300$.

os estados (anti-)ressonantes ($\partial \xi / \partial \epsilon$) são os mais enfáticos em relação aos estados de banda, pois as funções de onda associadas a estes estados exprimem isto.

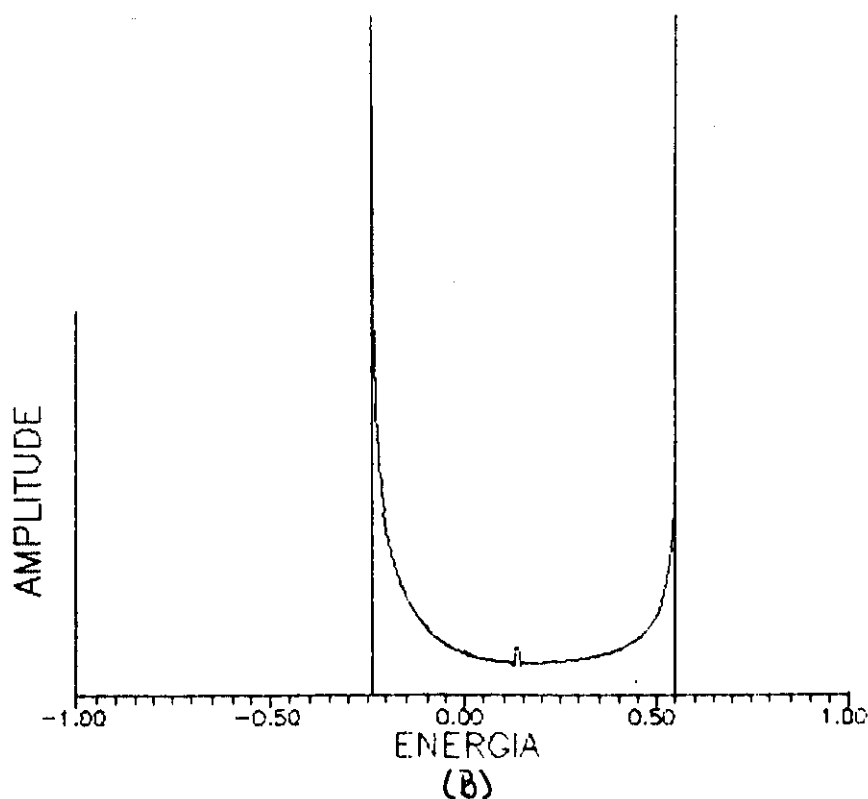
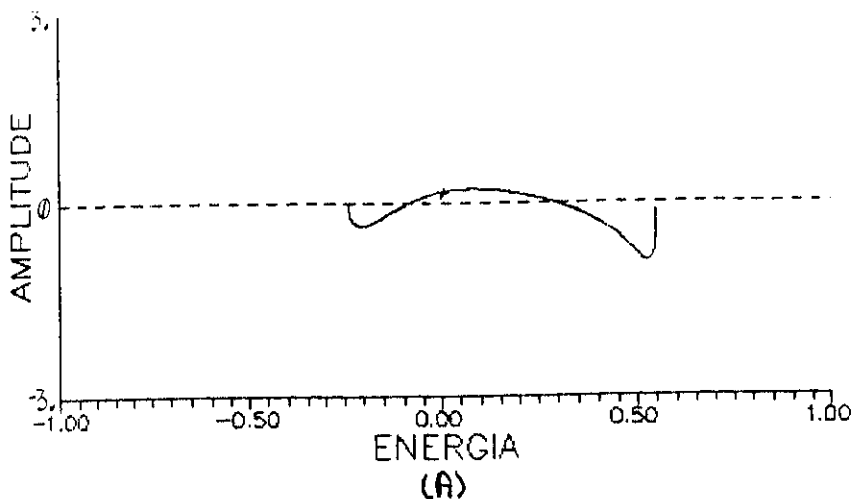
O que deve ocorrer com a densidade de estados quando aumentamos o alcance da impureza? A resposta pode ser visualizada no conjunto de gráficos que segue (Figuras 18). Nestes gráficos estamos considerando novamente o caso do elétron quase livre ($x_0 \cdot d = 1.$) e o alcance é cinco vezes superior ao caso anterior ($mn = 5$).

O número de estados (anti-)ressonantes aumenta e ocorre uma redistribuição dos outros estados de banda, no sentido de procurarem energias mais baixas. Portanto a tendência suposta no início deste tópico permanece válida: estados de energias mais altas se deslocam para energias mais baixas; ou seja ocorre uma mudança no background de energia, claramente relacionada com o termo proveniente das condições de contorno de Born-Von Karman.

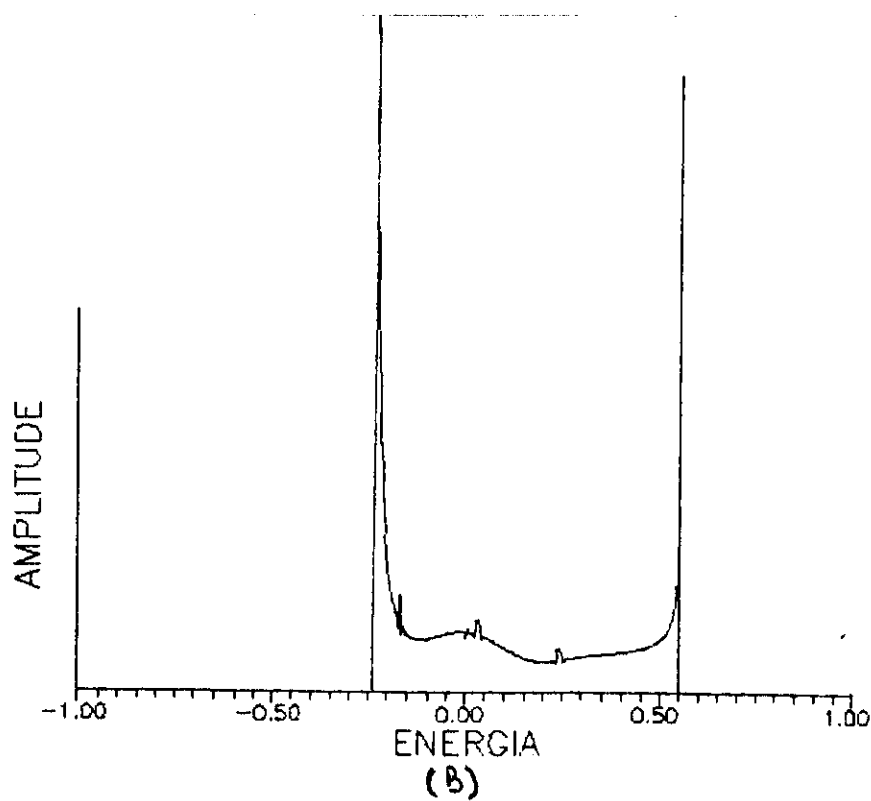
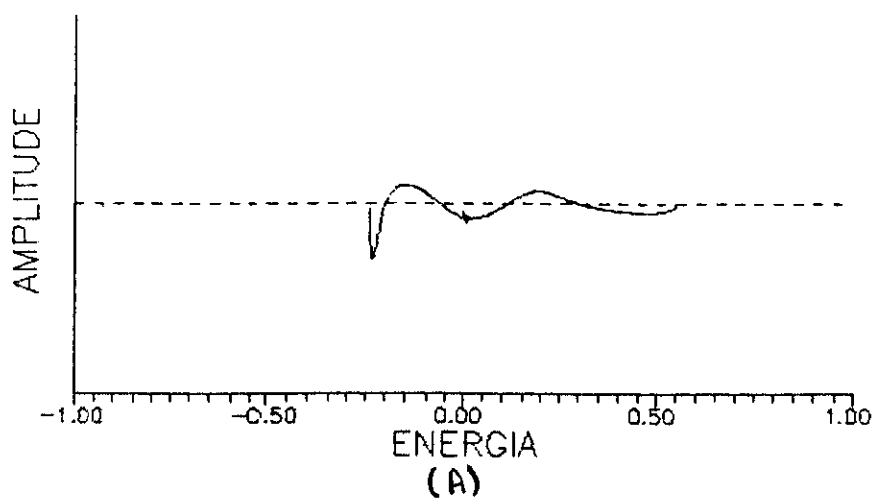
Figuras 18 - (A) angulo de fase do elemento $\mathcal{P}$, (B) derivada em energia de ξ , (C) o terceiro termo $\text{Im}[\dots F(\psi_\xi, \psi_\xi; b)]$, (D) densidade total. Onde $x_0 \cdot d = 1.$, $m_n = 5$ e $n\alpha = 300$.



Para que possamos perceber melhor o efeito do termo $\text{Im}[\dots F(\psi_E, \psi_E; b)]$ vamos ampliar alguns gráficos já estudados, considerando o caso do elétron quase livre ($x_0 \cdot d = 1.$) com $m_n = 1$ e $m_n = 5$ (Figuras 19, 20). Agora fica bem evidente tudo o que já discorreremos sobre este termo.

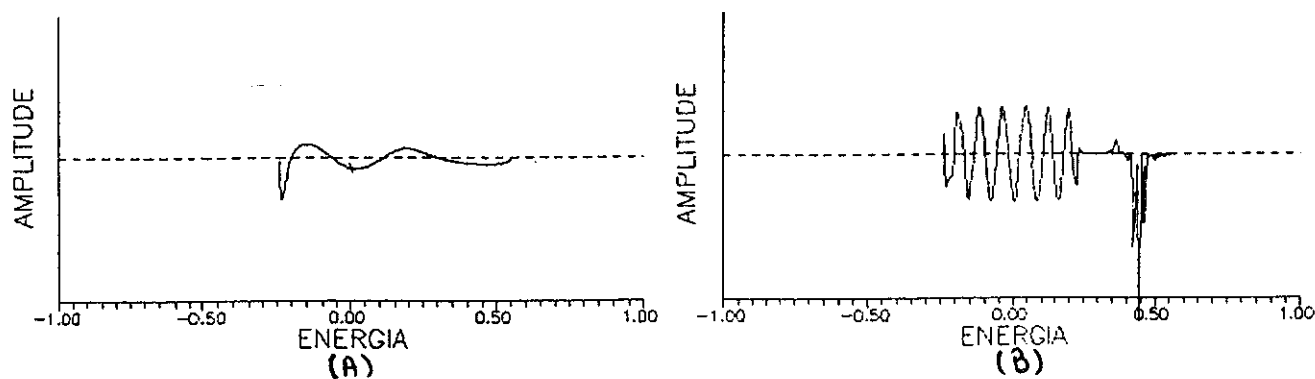


Figuras 19 - Quando $x_0 \cdot d = 1.$, $m_n = 1$, $n_a = 300$: (A) $\text{Im}[\dots F()]$,
(B) densidade total.



Figuras 20 - Quando $x_0 \cdot d = 1.$, $m_n = 5$, $n_a = 300$: (A) $\text{Im}[\dots F()]$,
(B) densidade total

Uma outra forma de observar o comportamento daquele terceiro termo é observar como ρ_{22} varia com o alcance da impureza. Os gráficos abaixo demonstram este comportamento. Os gráficos foram feitos considerando: alcances $mn=5$ e $mn=61$, para $xo*d=1.$, $na=300$ e para a primeira banda de energia. Podemos verificar que em dada energia a amplitude de ρ_{22} cai a zero, permanecendo neste valor até o limite superior da banda, a não ser que contribuições provenientes da tendência dos estados procurarem níveis energéticos inferiores (Figura 21 (B)) mude este comportamento. Desta forma fica evidenciado que de fato a contribuição do terceiro termo está de acordo com o que já afirmamos.



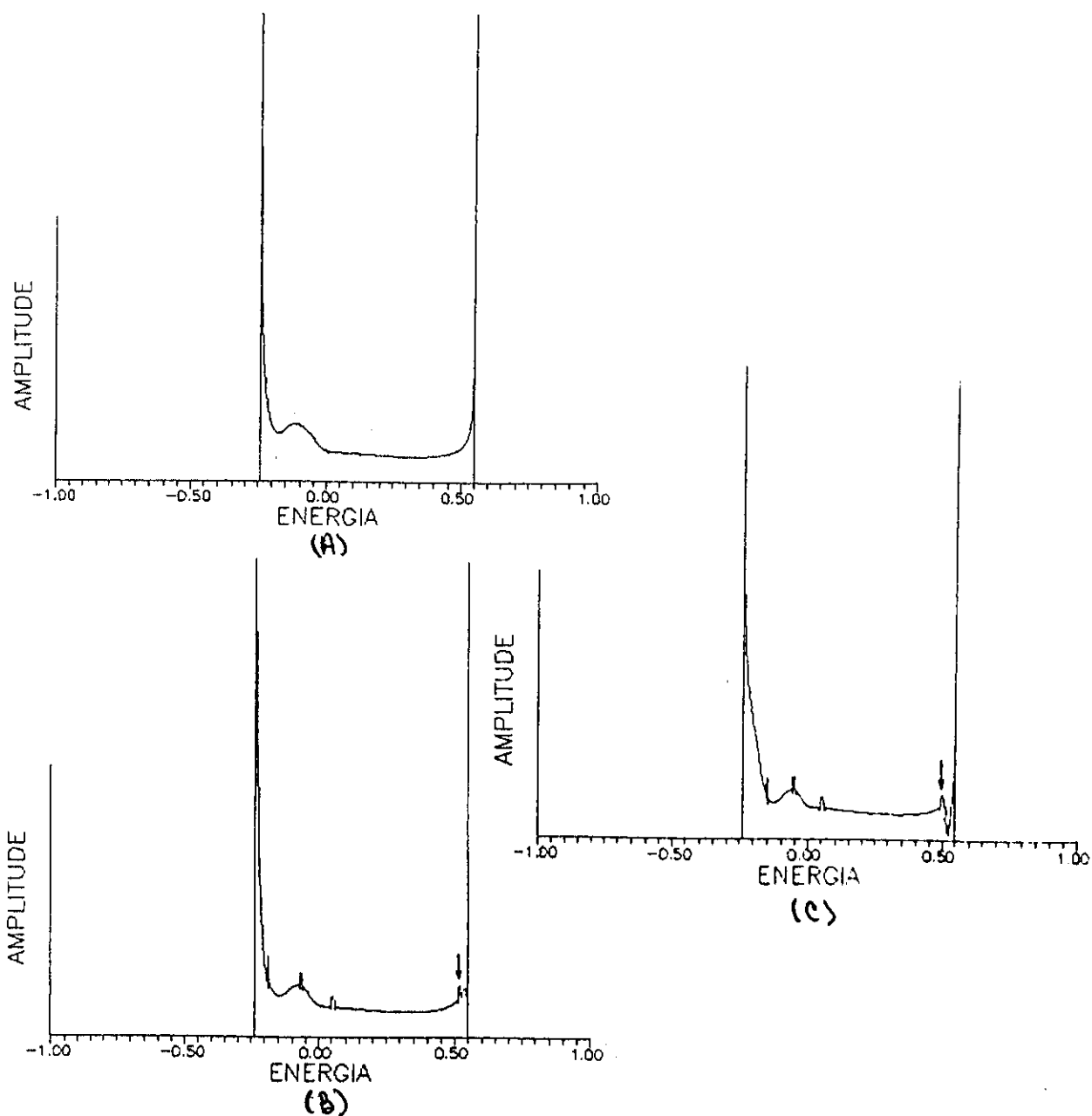
Figuras 21 - Quando $xo*d=1.$, $na=300$: (A) $mn=5$ e (B) $mn=100$.

-Estados entrando na banda:

Finalizando os cálculos vamos verificar um caso interessante, que pode ser usado para ilustrar qualquer outro semelhante, ilustrado nas Figuras 6, estado localizado saindo da 2^a banda e entrando na 1^a, $xo*d=1.$ e $W_0=-3$. Será que o método descrito aqui é apropriado para explicar o estado entrando na banda inferior? Para verificar isto faremos três gráficos exibindo a densidade de estados da primeira banda, quando $xo*d=1.$, $mn=7,9$ e 11, que podem ser vistos abaixo (Figuras 22).

Percebemos o surgimento de uma ressonância extra,

próximo ao limite superior da banda, proveniente do estado localizado que entrou na banda. As outras características relacionadas com a redistribuição dos estados eletrônicos, proveniente do termo $\text{Im}[\dots F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon; b)]$, e quanto as outras (anti-)ressonâncias permanecem como evidenciadas anteriormente, a menos de uma diminuição da distância em energia entre as mesmas.



Figuras 22 - Densidade total referente a primeira banda quando: $x_0 \cdot d = 1$, e (A) $mn=7$, (B) $mn=9$ e (C) $mn=11$.

TERCEIRO CAPITULO

Como em outros campos da física teórica, existem primordialmente dois tipos de trabalho na pesquisa de redes com impureza. Um tenta tratar um modelo simplificado o mais exatamente possível, e o outro tenta construir uma teoria aproximada para um modelo realista. Métodos exatos como o Método da Matriz Espalhamento bem como o Método de Green de Uma Partícula têm sido usados em vários ramos da física, então é natural que muitos investigadores, particularmente nós, tentem atacar o problema de sistemas com impureza através destes métodos. Por outro lado, o mesmo pode ser dito acêrca dos métodos aproximados como por exemplo a Teoria de Perturbação e a expansão em termos de perturbação da função de Green. Contudo, tem sido provado que métodos aproximados não podem em geral proporcionar informações úteis sobre os detalhes da estrutura do espectro de tais sistemas, sendo algumas vezes mesmo enganosos, ainda que eles possam ser efetivos em cálculos de propriedades físicas macroscópicas, em geral o que interessa. Este reconhecimento tem sido evidente através de desenvolvimentos recentes de teorias exatas e os cálculos numéricos baseados nelas⁽²⁰⁻²³⁾, os quais revelam o fato de que o espectro de sistemas com impureza podem possuir propriedades notáveis que são inteiramente inesperadas a partir das teorias aproximadas.

À parte de tais situações, investigações do primeiro tipo são indispensáveis para esclarecer o domínio de aplicabilidade das teorias aproximadas e elucidar a natureza da aproximação envolvida, assim proporcionando a estas teorias uma base firme.

Neste sentido é que todo o nosso trabalho foi dirigido e desenvolvido. Ele explica ou prevê várias propriedades espectrais características tais como as estruturas de pico nos espectros (relacionadas às (anti-)ressonâncias), energias especiais (estados localizados ou de impureza), e a localização das autofunções, a partir de um único e mesmo princípio (Matriz Espalhamento) uma vez que mesmo a densidade de estados depende dos elementos da matriz

espalhamento.

Apesar da maior parte dos nossos cálculos terem sido feitos em relação a um único caso - elétron quase livre, todas as conclusões (que exibiremos no quarto capítulo) advindas destes resultados podem e devem ser extendidas também até o outro extremo que é "tight binding".

O caráter local dos estados de impureza é interessante no sentido de que eles influenciam profundamente os espectros; em relação à densidade de estados esta evidência é mais singular. Particularmente o termo envolvendo $F(\psi_E, \psi_E; b)$ é importante uma vez que ele demonstra uma redistribuição em todos os níveis eletrônicos de uma banda, ao contrário do Teorema de Friedel (relacionado ao termo $\partial \xi / \partial \epsilon$) que demonstra a surgimento de (anti-)ressonâncias para valores especiais de energia.

O caráter local dos estados de impureza também é evidente quando determinamos os níveis energéticos no "gap" de energia. Este fato fica patente quando analisamos os gráficos envolvendo o coeficiente de atenuação (μ_z) das funções de onda associadas aos estados de impureza (Figuras 7 e 9).

Muito embora o caráter local fique elucidado segundo estas análises, o espectro total de energia também leva em consideração o caráter não local, que fica evidenciado pela quase manutenção da estrutura da densidade de estados quando olhamos para os estados próximos ao meio das bandas.

É evidente que sistemas unidimensionais como os descritos por nós são hipotéticos, contudo se pudéssemos experimentalmente submeter o nosso cristal hipotético a uma excitação, por exemplo luz (laser), que resultaria em transições de elétrons de uma banda inferior para níveis de impureza (no "gap"), como os níveis são finitos e estreitos (diretamente relacionado com o tempo de vida médio) apenas alguns elétrons seriam promovidos a estes níveis, e permaneceriam lá por um "bom" tempo. Gráficamente isto poderia ser percebido através de uma saturação no espectro de absorção do material.

O que queremos dizer, aqui, é que o cristal real possui propriedades que podem ser explicadas num modelo simples, como é o caso de uma dimensão. Passaremos agora a expor as conclusões a que chegamos, bem como perspectivas posteriores de trabalho.

QUARTO CAPITULO

Levando-se em consideração as análises expostas durante todo o desenrolar do trabalho fica claro que:

* Método da Matriz Espalhamento:

-É um método simples, de fácil assimilação e devido às propriedades da Matriz Espalhamento, adequado para calcularmos um grande número de observáveis ou propriedades de transporte;

-Apropriado para calcularmos exatamente os estados de impureza;

-Podemos visualizar literalmente todos os estados de impureza, não importando se são rasos ou profundos;

O método pode ser aplicado a qualquer configuração de potencial unidimensional;

* Cálculo da Densidade de Estados:

-O Método de Função de Green de uma partícula é muito poderoso, e apropriado para cálculos envolvendo os estados de banda;

-Fica óbvia a correlação existente entre o Método da Matriz Espalhamento e a Densidade de Estados, se observarmos as equações derivadas para a Densidade de Estados (Apêndice B);

-Encontramos um resultado interessante envolvendo o termo $F(\psi_{\varepsilon}, \psi_{\varepsilon}; b)$, e fisicamente plausível no sentido de que ele explica a redistribuição dos níveis eletrônicos de banda quando adicionamos a impureza;

-A distribuição dos estados de banda encontrada, tanto no caso puro quanto no com impureza, a partir das equações deduzidas por nós possui uma explicação que traduz o que de fato encontramos em cálculos realistas.

As informações físicas advindas dos cálculos são importantes, se levarmos em consideração que apesar de estarmos utilizando sistemas hipotéticos (unidimensionais) a extrapolação para casos reais (tridimensionais) é factível.

PERSPECTIVAS:

-Os cálculos podem ser estendidos a sistemas mais complicados, como por exemplo:

-várias impurezas, distribuídas periodicamente ou aleatoriamente proporcionando o surgimento de sistemas desordenados;

-super-redes;

-sistemas bidimensionais;

-A densidade de estados local também pode ser calculada, como já esboçado no final do Apêndice B;

-Os cálculos podem ser utilizados para comparar e criticar outras formas de abordar o problema, como por exemplo a Aproximação de Massa Efetiva.

APENDICES

1) Porque Matriz Espalhamento?

Vamos utilizar esta técnica por causa das propriedades fundamentais da matriz espalhamento, e também porque através dela poderemos determinar qualquer observável ou propriedades de transporte, como por exemplo a corrente, a densidade de estados, etc.

Propriedades da Matriz Espalhamento (S):

a) Unitariedade da Matriz S:

Uma importante propriedade da matriz S é que ela é unitária se o Hamiltoniano for Hermitiano. Desta forma:

$$S^\dagger S = 1,$$

com:

$$S^\dagger = \begin{pmatrix} S_{11}^* & S_{21}^* \\ S_{12}^* & S_{22}^* \end{pmatrix}.$$

E os elementos da matriz S estão sujeitos as seguintes condições:

$$|S_{11}| = |S_{22}| \quad \text{e} \quad |S_{12}| = |S_{21}|,$$

$$|S_{11}|^2 + |S_{12}|^2 = 1,$$

$$S_{11} \cdot S_{12}^* + S_{21} \cdot S_{22}^* = 0.$$

b) Simetrias da matriz S:

É esperado que a matriz S possua simetrias que reflita as simetrias do Hamiltoniano, como exemplificado acima, desta forma:

-se o potencial incluso no Hamiltoniano for real, a matriz S deve ser simétrica como consequência da simetria de tempo reverso (time reversal symmetry), assim:

$$S^* S = 1;$$

-se um operador qualquer U comutar com o Hamiltoniano H, ele também comuta com a matriz S.

II) Formalismo:

Desenvolveremos aqui o formalismo MME no contexto de modelos unidimensionais. O formalismo inicia com a suposição, costumeiramente empregada na teoria de bandas de sólidos, de que o movimento dos elétrons de valência se processa adequadamente num campo médio dos outros elétrons, bem como num campo dos centros atômicos, o campo total é assumido periódico com periodicidade da rede cristalina (esquema de Bloch). Desta forma a função de onda ψ de um elétron com energia E no cristal, deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\left[\nabla^2 + \chi^2 - \frac{2m V}{\hbar^2} \right] \psi = 0. \quad (A-1)$$

onde: $\nabla^2 \equiv$ Laplaciano; $\chi^2 = \frac{2m E}{\hbar^2},$

e V é o potencial periódico. Bloch mostrou que as soluções de uma equação deste tipo possuem a forma:

$$\psi(r) = e^{\pm i k \cdot r} \varphi(r), \quad (A-2)$$

onde $\varphi(r)$ possui a mesma periodicidade da rede. Assim, esta função de onda representa uma onda viajando na direção $\pm k$ mas modulada pelo campo periódico da rede. O vetor de onda k é função de χ , e em geral não é real para todos os valores de χ . Desde que valores complexos de k proporcionam funções de onda não estacionárias (e portanto sem significado físico aparente), a existencia de regiões de energias proibidas em cristais está intimamente conectada com as relações entre k e χ . Deve ser observado que o momentum efetivo de um elétron na rede cristalina é assim $\hbar|k|$ e não $\hbar\chi$ como é para elétrons livres.

II. a) Aplicação a sistemas perfeitos:

Para uma rede unidimensional a equação de Schrödinger torna-se simplesmente

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \epsilon^2 \right] \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} V \psi(x) . \quad (A-3)$$

onde agora V é função de x somente, e possui periodicidade a , o comprimento da célula unitária. Assim, supomos a forma,

$$V(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} v(x-ma),$$

tal que:

$$\psi(x) = \begin{cases} u(x) & \text{se } |x| < a/2; \\ 0 & \text{se } |x| \geq a/2. \end{cases} \quad (A-4)$$

Desta forma, a equação (A-3) pode ser reescrita como:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + f(x) \psi(x) = 0 \quad (A-5)$$

onde:

$$f(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)].$$

A solução geral da equação (A-5) pode ser escrita na forma:

$$\psi(x) = A g_{\epsilon}(x) + B h_{\epsilon}(x) \quad (A-6)$$

onde $g_{\epsilon}(x)$ e $h_{\epsilon}(x)$ são duas soluções, linearmente independentes, da equação (A-5). Daqui por diante mediremos a energia em unidades de $[(\hbar^2 \epsilon^2)/(2m)]$, ou ainda $\epsilon = E$. Para $|x-ma| < a/2$, teremos como solução:

$$\psi_m(x) = A_m g_{\epsilon}(x - ma) + B_m h_{\epsilon}(x - ma), \quad (A-7)$$

Para $|x - (m+1)a| < a/2$, teremos como solução:

$$\psi_{m+1}(x) = A_{m+1} g_{\epsilon}(x - (m+1)a) + B_{m+1} h_{\epsilon}(x - (m+1)a), \quad (A-8)$$

Com o auxílio das equações (A-7), (A-8) e a condição (A-2) poderemos mostrar que as constantes A_j e B_j podem ser calculadas com facilidade. Basicamente o que estamos fazendo aqui é uma variante do Teorema de Floquet, que utiliza as funções de Bloch explicitamente. Concomitantemente, conseguimos:

$$\cos(ka) = \frac{-1}{2w(g,h)} [h_g(a/2).g'_g(-a/2) + h_g(-a/2).g'_g(a/2) + \\ - g_g(a/2).h'_g(-a/2) - g_g(-a/2).h'_g(a/2)] \quad (A-9)$$

onde: $w(g,h) = g_g(x).h'_g(x) - h_g(x).g'_g(x) \quad (A-10)$

é constante para qualquer valor de x e denomina-se Wronskiano do sistema de funções considerado. Como as funções $g_g(x)$ e $h_g(x)$ são linearmente independentes, a função $w(g,h)$ é diferente de zero. A equação (A-9) é a equação para a constante de propagação k , quando lembramos que $h_g(x)$ e $g_g(x)$ contêm a energia ϵ como parâmetro e que também $\epsilon = \hbar w$, verificamos que (A-9) proporciona a relação de dispersão (w/k) para o sistema em estudo.

Apesar da equação acima ser geral, devemos escrevê-la em termos da matriz espalhamento S , por causa da conveniência deste formalismo. Supondo que o potencial $u(x)$ descrito em (A-4) seja qualquer (par, ímpar ou uma mistura de ambos), podemos escrever duas soluções para o problema quando $|x| \leq a/2$, tais como: (aqui omitimos o subscrito ϵ de propósito)

$$g(x) \quad \text{e} \quad h(x)$$

Vamos supor que o nosso potencial possa ser representado por:



se o considerarmos como um centro espalhador poderemos supor as seguintes soluções para a equação (A-5):

$$\begin{array}{ll} \text{Regiões:} & x \leq -a/2 \qquad \qquad \qquad x \geq a/2 \\ g(x): & \theta(k,x) + S_{11} \theta(-k,x) \qquad \qquad S_{12} \theta(k,x) \qquad (A-11) \\ h(x): & S_{21} \theta(-k,x) \qquad \qquad S_{22} \theta(k,x) + \theta(-k,x). \end{array}$$

Onde θ é a função de onda que representa o eletrón incidente hora da esquerda, hora da direita do centro espalhador, e S_{ij} é o elemento da matriz espalhamento para o cristal perfeito. Mais tarde verificaremos que a forma desta função é mais genérica do que está proposto aqui.

$$\begin{array}{ll} \text{Para } x > a/2 : & w(g,h) = S_{12} [\theta(k,x) \theta'(-k,x) - \theta'(k,x) \theta(-k,x)], \quad (A-12) \\ \text{para } x < -a/2 : & w(g,h) = S_{21} [\theta(k,x) \theta'(-k,x) - \theta'(k,x) \theta(-k,x)]. \end{array}$$

Já que $w(g,h)$ é constante para qualquer x , temos que:

$$S_{12} = S_{21}. \quad (A-13)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Para } x > a/2 : & w(g,g^*) = |S_{12}|^2 [\theta(k,x) \theta'(-k,x) - \theta'(k,x) \theta(-k,x)]; \\ \text{para } x < -a/2 : & w(g,g^*) = (1 - |S_{11}|^2) [\theta(k,x) \theta'(-k,x) - \theta'(k,x) \theta(-k,x)] \end{array}$$

Novamente $w(g,g^*)$ é constante para qualquer x , teremos:

$$|S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 = 1 - |S_{11}|^2. \quad (A-14a)$$

O mesmo cálculo para $w(h,h^*)$ produz:

$$|S_{21}|^2 = 1 - |S_{22}|^2. \quad (A-14b)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Para } x > a/2 : & w(g,h^*) = S_{12} S_{22}^* [\theta(k,x) \theta'(-k,x) - \theta'(k,x) \theta(-k,x)]; \\ \text{para } x < -a/2 : & w(g,h^*) = -S_{11} S_{21}^* [\theta(k,x) \theta'(-k,x) - \theta'(k,x) \theta(-k,x)]. \end{array}$$

Aqui novamente $w(g,h^*)$ é constante para qualquer x , consequentemente:

$$S_{12}S_{22}^* = -S_{11}S_{21}^* = -S_{11}S_{12}^* \quad (A-15)$$

Observando as equações (A-14a) e (A-14b) verificamos que:

$$|S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (A-16)$$

De (A-15), escrevendo: $S_{12} = |S_{12}| e^{i\phi}$

é fácil verificar que:
$$\begin{cases} S_{22}^* = -S_{11} e^{-2i\phi}, \\ S_{11}^* = -S_{22} e^{-2i\phi}. \end{cases} \quad (A-17)$$

Para o caso de um potencial qualquer poderemos esquematizar:

$$x = -a/2$$

$$x = a/2$$

$$g_e(-a/2) = \theta(k, -a/2) + S_{11}\theta(-k, -a/2)$$

$$g_e(a/2) = S_{12}\theta(k, a/2)$$

$$g_e'(-a/2) = \theta'(k, -a/2) + S_{11}\theta'(-k, -a/2)$$

$$g_e'(a/2) = S_{12}\theta'(k, a/2)$$

$$x = -a/2$$

$$x = a/2$$

$$h_e(-a/2) = S_{21}\theta(-k, -a/2)$$

$$h_e(a/2) = S_{22}\theta(k, a/2) + \theta(-k, a/2)$$

$$h_e'(-a/2) = S_{21}\theta'(-k, -a/2)$$

$$h_e'(a/2) = S_{22}\theta'(k, a/2) + \theta'(-k, a/2)$$

Com a ajuda das equações (A-12), (A-17) e da tabela acima, a equação (A-9) fica facilmente determinada em termos de a , k , ϕ e dos S_{ij} apropriados. Consequentemente, podemos determinar os níveis de energias permitidos (autovalores da equação de Schrödinger (A-5)) para o nosso problema, limitando o lado direito da equação (A-9) entre $[-1, 1]$. Como exemplo vamos considerar:

$$\theta(k, x) = e^{ikx} \quad \Leftrightarrow \quad \theta^*(k, x) = \theta(-k, x) = \theta(k, -x) = e^{-ikx}$$

logo:

$$w(g, h) = -2ikS_{12},$$

utilizando a equação (A-12). Por outro lado:

$$[h_e(a/2).g'_e(-a/2)+h_e(-a/2).g'_e(a/2)-g_e(a/2).h'_e(-a/2)-g_e(-a/2).h'_e(a/2)] = 2ik \left[e^{-ika} - (S_{11}S_{22}-S_{12}^2)e^{ika} \right]$$

as duas equações acima nos proporcionam:

$$\cos(ka) = \frac{\cos(ka+\theta)}{|S_{12}|} \quad (A-18)$$

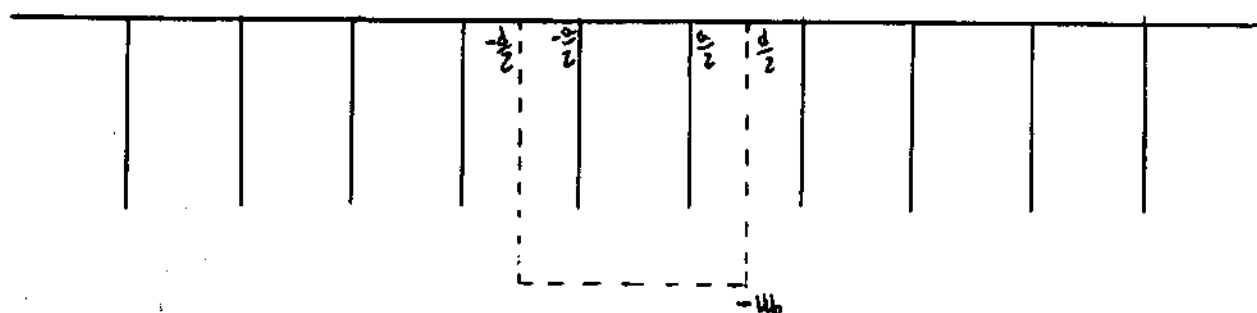
que é a nossa equação geral; válida para qualquer sistema unidimensional.

II. b) Aplicação a sistemas com centros espalhadores:

Dando prosseguimento ao formalismo, devemos estabelecer que: quando a simetria translacional do cristal é quebrada seja por superfícies, imperfeições ou impurezas, os elétrons não se movem da mesma forma que no cristal perfeito. Aos elementos localizados que ocasionam a falta de simetria translacional, daremos o nome de 'centro(s) espalhador(es)' do movimento dos elétrons. Os elétrons podem ser considerados como sendo espalhados por estes centros, e este processo de espalhamento pode ser descrito por uma 'matriz' de espalhamento $\mathcal{V}$, que meramente relaciona as amplitudes e fases das funções espalhadas com as das funções incidentes.

Estamos interessados em estudar um centro espalhador em particular, que é a adição de impureza(s) a um cristal perfeito. Passaremos agora a exprimir formalmente o MME aplicado a este caso.

Vamos considerar que temos um cristal infinito e adicionamos a impureza, que pode variar de alcance d e profundidade $-W_0$ (ou seja, um poço quadrado). No caso esquematizado, o potencial cristalino $V(x)$ é uma sucessão de funções delta, contudo os argumentos empregados no desenvolvimento abaixo são válidos para qualquer potencial cristalino $V(x)$.



As funções de onda para o cristal perfeito, soluções da equação de Schrödinger (A-3), serão identificadas por:

$$\psi_n(k, x) \quad \text{e} \quad \psi_n(-k, x), \quad (\text{A-19})$$

onde n é índice de banda. Se a impureza tiver alcance infinito, a equação de Schrödinger (A-3) torna-se:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + x^2 + \frac{2m}{\hbar^2} V(x) - W_0 \right] \psi(x) = 0$$

podemos escrevê-la na forma:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V(x) + z \right] \psi(x) = 0 \quad (A-20)$$

com:
$$z = x^2 - W_0 = \frac{2mE}{\hbar^2} - W_0 \quad (A-21)$$

com funções de onda:

$$\psi_u(q, x) \quad \text{e} \quad \psi_u(-q, x), \quad (A-22)$$

com u indicando a banda. Na prática, nós apenas mudamos o zero de energia. Mas podemos considerar que, se a impureza não tiver alcance infinito as funções de onda acima continuam válidas, dentro do alcance da impureza, como base para a função de onda verdadeira.

Desta forma, para $x < -d/2$ ou $x > d/2$, a função de onda geral válida é:

$$y(x) = A \psi_n(k, x) + B \psi_n(-k, x) = A \psi_s(k, x) + B \psi_s(-k, x),$$

para $-d/2 < x < d/2$ a função de onda válida é:

$$z(x) = \alpha \psi_u(q, x) + \beta \psi_u(-q, x) = \alpha \psi_z(q, x) + \beta \psi_z(-q, x).$$

As funções de onda acima são válidas para s e z numa banda de energia, e indistintamente para $s \geq 0$ ou $s < 0$ e $z \geq 0$ ou $z < 0$. Caso s e z estejam num gap de energia, desta forma, tanto k como q são números complexos, assim:

-para $x < -d/2$ ou $x > d/2$, a função de onda válida é:

$$y^\pm(x) = C^\pm \psi_s(\mp(\mu_1 + i\mu_2), x),$$

onde: $\mu_1 = \begin{cases} 0 & \text{para gap direto,} \\ \pi & \text{para gap indireto;} \end{cases}$

e $\psi_e(\pm(\mu_1 + i\mu_2), x)$ deve tender a zero quando $x \rightarrow \pm\infty$;

-para $-d/2 < x < d/2$, a função de onda válida é:

$$z(x) = \gamma \psi_e(\mu_1' + i\mu_2', x) + \delta \psi_e(-\mu_1' - i\mu_2', x).$$

Logo do que foi mostrado acima podemos inferir que se soubermos as soluções para a equação de Schrödinger (A-3) (quando $W_0=0$), automaticamente as soluções para $W_0 \neq 0$ (equação (A-20)) ficam determinadas, levando-se em consideração (A-21).

Agora vamos calcular os elementos da matriz espalhamento. Para tanto vamos começar supondo que ϵ e z estão numa banda de energia. Desta forma, se dividirmos o nosso problema em três regimes teremos:

$$y_1^+(x) = \psi_e(k, x) + \mathcal{P}_{11} \psi_e(-k, x) \quad \text{se } x < -d/2;$$

$$y_2^+(x) = \alpha_+ \psi_z(q, x) + \beta_+ \psi_z(-q, x) \quad \text{se } -d/2 < x < d/2;$$

$$y_3^+(x) = \mathcal{P}_{12} \psi_e(k, x) \quad \text{se } x > d/2;$$

supondo que uma onda (representando um elétron) caminhe da esquerda para a direita. Ou ainda:

$$y_1^-(x) = \mathcal{P}_{21} \psi_e(-k, x) \quad \text{se } x < -d/2;$$

$$y_2^-(x) = \alpha_- \psi_z(-q, x) + \beta_- \psi_z(q, x) \quad \text{se } -d/2 < x < d/2;$$

$$y_3^-(x) = \mathcal{P}_{22} \psi_e(k, x) + \psi_e(-k, x) \quad \text{se } x > d/2;$$

supondo uma onda caminhando da direita para a esquerda, onde $\mathcal{P}_{ij}$ é o elemento da matriz espalhamento para o cristal com impureza.

Sabemos que cada grupo de equações acima deve satisfazer às seguintes condições de contorno:

$$y_1^{\pm}(-d/2) = y_2^{\pm}(-d/2)$$

$$y_2^{\pm}(d/2) = y_3^{\pm}(d/2),$$

(A-23)

$$y_1^{\pm}(-d/2) = y_2^{\pm}(-d/2)$$

$$y_2^{\pm}(d/2) = y_3^{\pm}(d/2),$$

onde as (') significam derivadas primeiras em relação a x, com o auxílio das condições de contorno acima podemos determinar com facilidade os coeficientes $\mathcal{P}_{ij}$.

Utilizando as condições de contorno (A-23), teremos:

$$\psi_6(k, -d/2) + \mathcal{P}_{11}\psi_6(-k, -d/2) = \alpha_+\varphi_2(q, -d/2) + \beta_+\varphi_2(-q, -d/2) \quad (i)$$

$$\psi_6'(k, -d/2) + \mathcal{P}_{11}\psi_6'(-k, -d/2) = \alpha_+\varphi_2'(q, -d/2) + \beta_+\varphi_2'(-q, -d/2) \quad (ii)$$

$$\alpha_+\varphi_2(q, d/2) + \beta_+\varphi_2(-q, d/2) = \mathcal{P}_{12}\psi_6(k, d/2) \quad (iii)$$

$$\alpha_+\varphi_2'(q, d/2) + \beta_+\varphi_2'(-q, d/2) = \mathcal{P}_{12}\psi_6'(k, d/2) \quad (iv)$$

tal que de (iii) e (iv) podemos encontrar:

$$r^+ = \frac{\alpha_+}{\beta_+} = \frac{\psi_6'(k, d/2)\varphi_2(-q, d/2) - \psi_6(k, d/2)\varphi_2'(-q, d/2)}{\psi_6(k, d/2)\varphi_2'(q, d/2) - \psi_6'(k, d/2)\varphi_2(q, d/2)} \quad (A-24)$$

com o auxílio de (i), (ii) e (A-24), podemos encontrar que:

$$\mathcal{P}_{11} = \left[\psi_6'(k, -d/2)[r^+\varphi_2(q, -d/2) + \varphi_2(-q, d/2)] - \psi_6(k, -d/2)[r^+\varphi_2'(q, -d/2) + \varphi_2'(-q, -d/2)] \right] / \left[\psi_6(-k, -d/2)[r^+\varphi_2(q, -d/2) + \varphi_2(-q, -d/2)] - \psi_6'(-k, -d/2)[r^+\varphi_2'(q, -d/2) + \varphi_2'(-q, -d/2)] \right] \quad (A-25)$$

com o auxílio de (i), (iii) e (A-24,25), podemos encontrar que:

$$\mathcal{P}_{12} = \left[\frac{r^+\varphi_2(q, d/2) + \varphi_2(-q, d/2)}{\psi_6(k, d/2)} \right] \left[\frac{\psi_6(k, -d/2) + \mathcal{P}_{11}\psi_6(-k, -d/2)}{r^+\varphi_2(q, -d/2) + \varphi_2(-q, -d/2)} \right] \quad (A-26)$$

Utilizando as condições de contorno (A-23), encontramos:

$$\mathcal{P}_{21}\psi_s(-k, -d/2) = \alpha_- \varphi_z(-q, -d/2) + \beta_- \varphi_z(q, -d/2) \quad (v)$$

$$\mathcal{P}_{21}\psi'_s(-k, -d/2) = \alpha_- \varphi'_z(-q, -d/2) + \beta_- \varphi'_z(q, -d/2) \quad (vi)$$

$$\alpha_- \varphi_z(-q, d/2) + \beta_- \varphi_z(q, d/2) = \mathcal{P}_{22}\psi_s(k, d/2) + \psi_s(-k, d/2) \quad (vii)$$

$$\alpha_- \varphi'_z(-q, d/2) + \beta_- \varphi'_z(q, d/2) = \mathcal{P}_{22}\psi'_s(k, d/2) + \psi'_s(-k, d/2) \quad (viii)$$

de (v) e (vi) encontramos:

$$r^- = \frac{\alpha_-}{\beta_-} = \left[\frac{\psi'_s(-k, -d/2) \varphi_z(q, -d/2) - \psi_s(-k, -d/2) \varphi'_z(q, -d/2)}{\psi_s(-k, -d/2) \varphi'_z(-q, -d/2) - \psi'_s(-k, -d/2) \varphi_z(-q, -d/2)} \right], \quad (A-27)$$

com o auxílio de (vii), (viii) e (A-27), encontramos:

$$\mathcal{P}_{22} = \left[\psi'_s(-k, d/2) [r^- \varphi_z(-q, d/2) + \varphi_z(q, d/2)] - \psi_s(-k, d/2) [r^- \varphi'_z(-q, d/2) + \varphi'_z(q, d/2)] \right] / \left[\psi_s(k, d/2) [r^- \varphi_z(-q, d/2) + \varphi_z(q, d/2)] - \psi'_s(k, d/2) [r^- \varphi'_z(-q, d/2) + \varphi'_z(q, d/2)] \right] \quad (A-28)$$

com o auxílio de (v), (vi) e (A-27, 28) teremos:

$$\mathcal{P}_{21} = \left[\frac{r^- \varphi_z(-q, -d/2) + \varphi_z(q, -d/2)}{\psi_s(-k, -d/2)} \right] \left[\frac{\mathcal{P}_{22}\psi_s(k, d/2) + \psi_s(-k, d/2)}{r^- \varphi_z(-q, d/2) + \varphi_z(q, d/2)} \right]. \quad (A-29)$$

Desta forma a nossa matriz $\mathcal{P}$ fica determinada, supondo que s e z pertencem a uma banda de energia.

Agora vamos supor que s esteja num gap de energia. Dividindo, novamente o problema em três regiões poderemos estabelecer:

$$y_1(x) = C_1 \psi_s(-\mu_1 - i\mu_2, x) \quad \text{se } x \leq -d/2;$$

$$\text{tal que: } \lim_{x \rightarrow -\infty} \psi_s(-\mu_1 - i\mu_2, x) = 0$$

$$y_2(x) = \alpha \varphi_z(q, x) + \beta \varphi_z(-q, x) \quad \text{se } -d/2 < x \leq d/2;$$

$$y_3(x) = C_2 \psi_\epsilon(\mu_1 + i\mu_2, x) \quad \text{se } x > d/2.$$

$$\text{tal que: } \lim_{x \rightarrow \infty} \psi_\epsilon(\mu_1 + i\mu_2, x) = 0$$

As equações acima devem satisfazer as condições de contorno idênticas às (A-23). Desta forma poderemos montar o seguinte conjunto de equações:

$$C_1 \psi_\epsilon(-\mu, -d/2) = \alpha \varphi_\xi(q, -d/2) + \beta \varphi_\xi(-q, -d/2) \quad (\text{ix})$$

$$C_1 \psi'_\epsilon(-\mu, -d/2) = \alpha \varphi'_\xi(q, -d/2) + \beta \varphi'_\xi(-q, -d/2) \quad (\text{x})$$

$$\alpha \varphi_\xi(q, d/2) + \beta \varphi_\xi(-q, d/2) = C_2 \psi_\epsilon(\mu, d/2) \quad (\text{xi})$$

$$\alpha \varphi'_\xi(q, d/2) + \beta \varphi'_\xi(-q, d/2) = C_2 \psi'_\epsilon(\mu, d/2) \quad (\text{xii})$$

$$\text{com: } \mu = \mu_1 + i\mu_2.$$

Bom, utilizando (xi) e (xii) encontramos:

$$r = \frac{\alpha}{\beta} = \left[\frac{\psi'_\epsilon(\mu, d/2) \varphi_\xi(-q, d/2) - \psi_\epsilon(\mu, d/2) \varphi'_\xi(-q, d/2)}{\psi_\epsilon(\mu, d/2) \varphi'_\xi(q, d/2) - \psi'_\epsilon(\mu, d/2) \varphi_\xi(q, d/2)} \right], \quad (\text{A-30})$$

com o auxílio de (ix), (x) e (A-30), podemos obter:

$$\begin{aligned} \psi_\epsilon(-\mu, -d/2) [r \varphi'_\xi(q, -d/2) + \varphi'_\xi(-q, -d/2)] = \\ = \psi'_\epsilon(-\mu, -d/2) [r \varphi_\xi(q, -d/2) + \varphi_\xi(-q, -d/2)] \end{aligned} \quad (\text{A-31})$$

que é uma equação transcendental. É interessante notar que a equação acima é equivalente aos pólos em $\mathcal{P}_{II}$ (equação (A-25)) quando $k=\mu$, ou seja quando estamos num gap de energia.

Bom, como o que desenvolvemos até aqui podemos calcular os estados localizados com o auxílio da equação (A-9), com os correspondentes S_{ij} para um cristal perfeito, e ainda a equação transcendental (A-31). Como estamos interessados em calcular os estados localizados, a equação (A-9) pode ser reescrita como:

$$(-1)^l \cosh(\mu_2 a) = \frac{-1}{2w(g, h)} [h_e(a/2).g'_e(-a/2) + h_e(-a/2).g'_e(a/2) + \\ - g_e(a/2).h'_e(-a/2) - g_e(-a/2).h'_e(a/2)] \quad (A-32)$$

Desta forma podemos montar o seguinte algoritmo:

a) Escolhemos ϵ , se o lado direito de (A-32) estiver no intervalo $[1, -1]$ é porque estamos numa banda (não nos é interessante), caso o lado direito for menor que (-1) estamos num gap indireto (nos interessa) e $\mu_1 = \pi$, $l=1$; calculamos μ_2 do lado esquerdo. Caso o lado direito seja maior que (1) estamos num gap direto (nos interessa) e $\mu_1 = 0$, $l=0$; calculamos o μ_2 correspondente do lado esquerdo;

b) tendo encontrado $\mu = \mu_1 + i\mu_2$, substituímos em (A-31) e verificamos se a equação transcendental se verifica, caso afirmativo encontramos um estado localizado, caso contrário não é estado localizado;

c) repetimos os itens a e b para novos valores de ϵ .

O método desenvolvido aqui é geral e válido para aplicação a qualquer sistema unidimensional, a extensão desta técnica para modelos bi e tridimensionais não é transparente.

II.c) Generalização:

Como foi proposto no final do tópico (1.a), as funções $\theta(k,x)$ são genéricas no sentido de que podem, inclusive, ser escritas como sendo as funções de Bloch do cristal perfeito. Se considerarmos, é claro, que à esquerda e à direita do centro espalhador os estados de banda podem ainda ser representados pelas funções de Bloch do cristal perfeito.

Desta forma, se escrevemos:

$$\begin{array}{ll} \text{Regiões:} & x \leq -d/2 \qquad \qquad \qquad x \geq d/2 \\ g(x): & \psi_e(k,x) + \mathcal{P}_{11}\psi_e(-k,x) \qquad \qquad \mathcal{P}_{12}\psi_e(k,x) \qquad \qquad (A-33) \\ h(x): & \mathcal{P}_{21}\psi_e(-k,x) \qquad \qquad \mathcal{P}_{22}\psi_e(k,x) + \psi_e(-k,x). \end{array}$$

poderemos mostrar com uma certa facilidade que chegaremos a um resultado semelhante ao do final do tópico (1.a), ou seja:

$$\cos(ka) = \frac{\cos(kd + \varphi)}{|\mathcal{P}_{12}|} \qquad \qquad (A-34)$$

onde d é o alcance da impureza e φ é uma fase com o mesmo significado expressado na equação (A-17).

O resultado acima é encontrado através de um cálculo semelhante ao empregado no referido tópico.

Formalismo de funções de Green de um corpo:

A) Aplicação a sistemas periódicos sem perturbação:

A função de Green pode ser definida como as soluções da equação diferencial inhomogênea do tipo:

$$[\epsilon - H_0(x)] G_0(x, x'; \epsilon) = \delta(x - x') \quad (B-1)$$

sujeita a certas condições de contorno para x ou x' , o índice (0) indica função de Green para o potencial perfeito. O operador Hermitiano $H_0(x)$ possui um conjunto completo de autofunções $\{\psi_\epsilon(x)\}$, isto é:

$$H_0(x) \psi_\epsilon(x) = \epsilon \psi_\epsilon(x) \quad (B-2)$$

onde $\{\psi_\epsilon(x)\}$ satisfaz às mesmas condições de contorno que $G(x, x'; \epsilon)$. O conjunto $\{\psi_\epsilon(x)\}$ pode ser considerado como ortonormal:

$$\int_{\Omega} \psi_{\epsilon'}^*(x) \psi_{\epsilon}(x) dx = \delta_{\epsilon', \epsilon} \quad (B-3)$$

Para $x > x'$, teremos:

$$[\epsilon - H_0(x)] G_0(x, x'; \epsilon) = 0$$

que é semelhante à equação de autovalores (B-2). Desta forma podemos escolher:

$$G_0(x, x'; \epsilon) = A_{\epsilon}(x') \psi_{\epsilon}(x) \quad , \quad \text{quando } x > x' \quad (B-4)$$

onde ϵ é um autovalor (por exemplo no contínuo), representando uma onda viajando para a direita, onde $A_{\epsilon}(x')$ é constante. Por outro lado, para $x < x'$, teremos também:

$$[\varepsilon - H_0(x)] G_0(x, x'; \varepsilon) = 0 ,$$

assim:

$$G_0(x, x'; \varepsilon) = B_\varepsilon(x') \psi_\varepsilon^*(x) , \quad \text{quando } x < x' \quad (B-5)$$

representando uma onda viajando para a esquerda, onde $B_\varepsilon(x')$ é constante. De forma geral podemos escrever:

$$G_0(x, x'; \varepsilon) = [\theta(x-x') A_\varepsilon(x') \psi_\varepsilon(x) + \theta(x'-x) B_\varepsilon(x') \psi_\varepsilon^*(x)] , \quad (B-6)$$

para um autovalor ε .

A função de Green deve ser contínua, assim:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ G_0(x'_-, x'; \varepsilon) \right\}_{x < x'} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ G_0(x'_+, x'; \varepsilon) \right\}_{x > x'} \quad (B-7)$$

com:

$$\begin{cases} x'_- = x' - \delta ; \\ x'_+ = x' + \delta . \end{cases}$$

Que nos fornece o seguinte resultado, se utilizarmos a equação (B-6):

$$A_\varepsilon(x') \psi_\varepsilon(x') - B_\varepsilon(x') \psi_\varepsilon^*(x') = 0 . \quad (B-8)$$

Por outro lado, sabemos que o Hamiltoniano $H_0(x)$ pode ser escrito como:

$$H_0(x) = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (B-9)$$

onde $V(x)$ representa o potencial periódico do problema em estudo. Consequentemente a equação (B-1) torna-se:

$$\left[\epsilon + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - V(x) \right] G_0(x, x'; \epsilon) = \delta(x-x') , \quad (B-10)$$

integrando os dois lados da equação acima, encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{2m}{\hbar^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \epsilon \int_{x'_-}^{x'_+} G_0(x, x'; \epsilon) dx + \int_{x'_-}^{x'_+} \frac{d^2}{dx^2} G_0(x, x'; \epsilon) dx + \\ - \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x'_-}^{x'_+} V(x) G_0(x, x'; \epsilon) dx \end{aligned} \quad (B-11)$$

como $G_0(x, x'; \epsilon)$ é contínua e fazendo $\epsilon \rightarrow 0$ logo após a integração, encontramos que os únicos termos que não se anulam são:

$$\left[\frac{d}{dx} \Big|_{x=x'_+} - \frac{d}{dx} \Big|_{x=x'_-} \right] G_0(x, x'; \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} , \quad (B-12)$$

já que $G_0(x, x'; \epsilon)$ e $V(x)$ são funções contínuas. A equação acima é uma condição geral e válida para qualquer sistema em estudo.

Com o auxílio da equação (B-6), a equação acima nos fornece o seguinte resultado:

$$A_\epsilon(x') \psi_\epsilon'(x') - B_\epsilon(x') \psi_\epsilon^{*'}(x') = \frac{2m}{\hbar^2} . \quad (B-13)$$

Incorporando $(\hbar^2/2m)$ às constantes $A_\epsilon(x')$ e $B_\epsilon(x')$, as equações (B-8) e (B-13) tornam-se:

$$A_\epsilon(x') \psi_\epsilon(x') - B_\epsilon(x') \psi_\epsilon^{*'}(x') = 0 \quad (B-14)$$

$$A_\epsilon(x') \psi_\epsilon'(x') - B_\epsilon(x') \psi_\epsilon^{*'}(x') = 1 ,$$

$$\text{com: } A_{\epsilon}(x') = \frac{\hbar^2}{2m} A_{\epsilon}(x') \quad , \quad B_{\epsilon}(x') = \frac{\hbar^2}{2m} B_{\epsilon}(x'). \quad (\text{B-15})$$

Existirá uma única solução para os coeficientes desconhecidos $A_{\epsilon}(x')$ e $B_{\epsilon}(x')$, somente se o Wronskiano do sistema de equações acima não for nulo, ou seja:

$$W_{\epsilon}^0 = \psi_{\epsilon}^{*}(x') \cdot \psi'_{\epsilon}(x') - \psi_{\epsilon}^{*'}(x') \cdot \psi_{\epsilon}(x') \neq 0. \quad (\text{B-16})$$

$$\text{Desta forma: } \begin{cases} A_{\epsilon}(x') = \frac{\psi_{\epsilon}^{*}(x')}{W_{\epsilon}^0}; \\ B_{\epsilon}(x') = \frac{\psi_{\epsilon}(x')}{W_{\epsilon}^0}. \end{cases} \quad (\text{B-17})$$

Consequentemente, com o auxílio das equações (B-15) e (B-17), a equação (B-6) torna-se:

$$G_0(x, x'; \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{C_0}{W_{\epsilon}^0} \left[\theta(x-x') \psi_{\epsilon}^{*}(x') \psi_{\epsilon}(x) + \theta(x'-x) \psi_{\epsilon}(x') \psi_{\epsilon}^{*}(x) \right], \quad (\text{B-18})$$

a constante C_0 pode ser calculada com o auxílio da equação (B-12):

$$\left. \frac{d}{dx} \right|_{x=x'_+} G_0(x, x'; \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{C_0}{W_{\epsilon}^0} \psi_{\epsilon}^{*}(x') \psi'_{\epsilon}(x'_+), \quad (\text{B-19})$$

$$\left. \frac{d}{dx} \right|_{x=x'_-} G_0(x, x'; \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{C_0}{W_{\epsilon}^0} \psi_{\epsilon}(x') \psi_{\epsilon}^{*'}(x'_-),$$

logo (fazendo $\delta \rightarrow 0$, encontramos):

$$\frac{2m}{\hbar^2} \frac{C_0}{W_{\epsilon}^0} \left[\psi_{\epsilon}^{*}(x') \psi'_{\epsilon}(x') - \psi_{\epsilon}(x') \psi_{\epsilon}^{*'}(x') \right] = \frac{2m}{\hbar^2} C_0 = \frac{2m}{\hbar^2}.$$

Desta forma :

$$C_0 = 1.$$

(B-20)

Portanto:

$$G_0(x, x'; \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{W_\epsilon} \left[\theta(x-x') \psi_\epsilon^*(x') \psi_\epsilon(x) + \theta(x'-x) \psi_\epsilon(x') \psi_\epsilon^*(x) \right]. \quad (B-21)$$

A equação acima representa a função de Green para o cristal perfeito, ela é genérica, ou seja válida para qualquer potencial periódico $V(x)$, desde que conheçamos as autofunções $\{\psi_\epsilon(x)\}$ soluções da equação (B-2).

Bom, por outro lado sabemos que:

$$G_0(x, x; \epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_0(x)} = \frac{1}{\epsilon - H_0(x)} \sum \psi_{\epsilon'}^*(x) \psi_{\epsilon'}(x)$$

$$G_0(x, x; \epsilon) = \sum \psi_{\epsilon'}^*(x) \psi_{\epsilon'}(x) / (\epsilon - \epsilon')$$

Usando a identidade: $\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp i \pi \delta(x)$, conseguimos:

$$\text{Im}[G_0(x, x; \epsilon)] = -\pi \sum \delta(\epsilon' - \epsilon) |\psi_{\epsilon'}(x)|^2$$

consequentemente a densidade de estados por unidade de volume pode ser expressa pela equação:

$$\rho_0(x; \epsilon) = - \frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0(x, x; \epsilon)] \quad (B-22)$$

onde $G_0(x, x; \epsilon)$ é o elemento diagonal de $G_0(x, x'; \epsilon)$.

Substituindo a equação (B-21) na equação acima e integrando em todo o espaço, encontramos:

$$\rho_0(\epsilon) = - \frac{2m}{\hbar^2 \pi} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{W_\epsilon^0} \right), \quad (\text{B-23})$$

que é a densidade de estados total para o cristal perfeito. Aqui novamente a equação é genérica, basta conhecermos as autofunções $\{\psi_\epsilon(x)\}$, soluções da equação de Schrödinger, para que possamos avaliar o Wronskiano.

B) Adicionando impureza:

O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como a soma de um termo que identifica o cristal perfeito $H_0(x)$, mais uma perturbação identificada por $H_1(x)$, assim:

$$H(x) = H_0(x) + H_1(x) , \quad (B-24)$$

o nosso objetivo aqui é encontrar uma equação para a função de Green, onde o cristal perfeito está sujeito a perturbação $H_1(x)$.

Se $\{\phi^\epsilon(x)\}$ é o conjunto de funções de onda para o cristal com impureza, poderemos escrever:

$$H(x) \cdot \phi_1^\epsilon(x) = \epsilon \cdot \phi_1^\epsilon(x) ,$$

derivando em relação à energia conseguimos:

$$H(x) \cdot \frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial \epsilon} = \phi_1^\epsilon + \epsilon \cdot \frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial \epsilon} . \quad (B-25)$$

Se $\phi_2^\epsilon(x)$ é uma outra função de onda correspondendo ao mesmo valor ϵ de energia, ou seja:

$$H(x) \cdot \phi_2^\epsilon(x) = \epsilon \cdot \phi_2^\epsilon(x) ,$$

multiplicando a equação (B-25) por $\phi_2^\epsilon(x)$ e a equação acima por $(\partial \phi_1^\epsilon(x)/\partial \epsilon)$, a seguir subtraindo os resultados encontramos:

$$\phi_2^\epsilon(x) \cdot H(x) \cdot \frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial \epsilon} - \frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial \epsilon} \cdot H(x) \cdot \phi_2^\epsilon(x) = \phi_2^\epsilon(x) \cdot \phi_1^\epsilon(x) ,$$

por outro lado, substituindo o Hamiltoniano no resultado acima conseguimos reduzir a equação a:

$$\phi_2^\epsilon(x) \cdot \phi_1^\epsilon(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial \epsilon} \cdot \frac{\partial \phi_2^\epsilon(x)}{\partial x} - \phi_2^\epsilon(x) \cdot \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[\frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial x} \right] \right] \quad (B-26)$$

Integrando a equação acima no intervalo (a,b) de comprimento encontramos:

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_a^b \phi_2^\epsilon(x) \cdot \phi_1^\epsilon(x) dx = F(\phi_1^\epsilon, \phi_2^\epsilon; x) \Big|_a^b \quad (B-27)$$

com:
$$F(\phi_1^\epsilon, \phi_2^\epsilon; x) = \left[\frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial \epsilon} \cdot \frac{\partial \phi_2^\epsilon(x)}{\partial x} - \phi_2^\epsilon(x) \cdot \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[\frac{\partial \phi_1^\epsilon(x)}{\partial x} \right] \right]$$

o lado direito da equação (B-27) só depende dos pontos limites do intervalo.

Agora vamos tentar determinar quanto vale a integral acima, quando $a \rightarrow (-Nd/2)$ e $b \rightarrow (Nd/2)$, onde $L \equiv \text{Left}$ e $R \equiv \text{Right}$. Primeiro vamos expressar as funções em termos da matrix espalhamento:

$$\phi_R^\epsilon(x) : \begin{array}{c} \xrightarrow{\psi_\epsilon^*(x)} \\ \xleftarrow{\mathcal{J}_{21} \psi_\epsilon^*(x)} \quad \xrightarrow{\mathcal{J}_{22} \psi_\epsilon(x)} \end{array} , \quad \phi_L^\epsilon(x) : \begin{array}{c} \xleftarrow{\psi_\epsilon(x)} \\ \xleftarrow{\mathcal{J}_{11} \psi_\epsilon^*(x)} \quad \xrightarrow{\mathcal{J}_{12} \psi_\epsilon(x)} \end{array}$$

Para : $x \rightarrow b$
$$\begin{cases} \phi_L^\epsilon(x) = \mathcal{J}_{12} \psi_\epsilon(x); \\ \phi_R^\epsilon(x) = \psi_\epsilon^*(x) + \mathcal{J}_{22} \psi_\epsilon(x); \end{cases}$$

para : $x \rightarrow a$
$$\begin{cases} \phi_L^\epsilon(x) = \psi_\epsilon(x) + \mathcal{J}_{11} \psi_\epsilon^*(x); \\ \phi_R^\epsilon(x) = \mathcal{J}_{21} \psi_\epsilon^*(x); \end{cases}$$

onde as funções $\psi(x)$ são soluções do problema sem impureza, depois de algumas manipulações algébricas poderemos chegar ao seguinte resultado:

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_a^b \phi_R^\varepsilon(x) \cdot \phi_L^\varepsilon(x) dx = \left[\mathcal{J}_{12} \cdot F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; b) + \mathcal{J}_{12} \cdot \mathcal{J}_{22} \cdot F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; b) + \right. \\ \left. - \frac{\partial \mathcal{J}_{12}}{\partial \varepsilon} \cdot W_\varepsilon^0(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*) \right] - \left[\mathcal{J}_{21} F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; a) + \mathcal{J}_{21} \cdot \mathcal{J}_{11} F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; a) \right]. \quad (B-28)$$

Existe um fato que deve ser considerado aqui, em nossa derivação de ψ e ψ^* através do teorema de Bloch com os devidos fatores de normalização, estas são definidas a menos de um fator de fase multiplicativo $e^{i\eta(\varepsilon)}$ ($\psi_\varepsilon(x) = e^{i\eta(\varepsilon)} \chi_\varepsilon(x)$) em $(\partial\psi/\partial\varepsilon)$ e $(\partial^2\psi/\partial\varepsilon\partial x)$. Entretanto $\mathcal{J}_{11}$ e $\mathcal{J}_{22}$ também são alterados por este fator de fase ($\mathcal{J}_{12}$ e $\mathcal{J}_{21}$ não alteram) o que deixa a equação acima inalterada.

Desta forma para um potencial de impureza simétrico, poderemos escrever: ($\mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{21}$ e $\mathcal{J}_{11} = \mathcal{J}_{22}$)

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_a^b \phi_R^\varepsilon(x) \cdot \phi_L^\varepsilon(x) dx = \mathcal{J}_{12} \cdot \left[F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; b) - F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; a) \right] - \frac{\partial \mathcal{J}_{12}}{\partial \varepsilon} \cdot W_\varepsilon^0(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*) \\ + \mathcal{J}_{12} \cdot \mathcal{J}_{22} \left[F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; b) - F(\psi_\varepsilon^*, \psi_\varepsilon^*; a) \right] \quad (B-29)$$

Com o auxílio de (B-27), o primeiro termo do lado direito da equação acima pode ser identificado com:

$$F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; b) - F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon^*; a) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_a^b |\psi_\varepsilon(x)|^2 dx = \frac{2m}{\hbar^2} \int_a^b |\chi_\varepsilon(x)|^2 dx = \frac{2m}{\hbar^2}.$$

$$F(\psi_\varepsilon^*, \psi_\varepsilon^*; b) - F(\psi_\varepsilon^*, \psi_\varepsilon^*; a) = \frac{2m}{\hbar^2} e^{2i\eta(\varepsilon)} \int_a^b [\chi_\varepsilon^*(x)]^2 dx = 0.$$

Já que $\psi_\varepsilon(x) = \psi_\varepsilon^*(-x)$, poderemos mostrar que:

$$F(\psi_\varepsilon^*, \psi_\varepsilon^*; b) = -F(\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon; a).$$

consequentemente:

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_a^b \phi_R^\epsilon(x) \cdot \phi_L^\epsilon(x) dx = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \mathcal{J}_{12} - \frac{\partial \mathcal{J}_{12}}{\partial \epsilon} \cdot W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*) + 2 \cdot \mathcal{J}_{12} \cdot \mathcal{J}_{22} \cdot F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*; b) \quad (B-31)$$

Agora a função de Green retardada pode ser identificada como:

$$G^R(x, x'; \epsilon) = A \cdot [\theta(x-x') \phi_R^\epsilon(x') \cdot \phi_L^\epsilon(x) + \theta(x'-x) \phi_L^\epsilon(x') \phi_R^\epsilon(x)],$$

da mesma forma que no início do Apêndice, podemos mostrar que:

$$A = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{W_\epsilon(\phi_L^\epsilon, \phi_R^\epsilon)},$$

consequentemente: (para $x' - x^+ = x + \delta$)

$$W_\epsilon(\phi_L^\epsilon, \phi_R^\epsilon) = \mathcal{J}_{12} \cdot W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*),$$

desta forma, fazendo $x' \rightarrow x$, teremos a seguinte forma para a função de Green retardada:

$$G^R(x, x; \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\mathcal{J}_{12} W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \cdot \phi_R^\epsilon(x) \cdot \phi_L^\epsilon(x),$$

integrando no intervalo (a,b) chegamos a:

$$\int_a^b G^R(x, x; \epsilon) dx = \frac{1}{\mathcal{J}_{12} W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \int_a^b \phi_R^\epsilon(x) \cdot \phi_L^\epsilon(x) dx. \quad (B-32)$$

Substituindo (B-31) em (B-32), encontramos:

$$\int_a^b G^R(x, x; \epsilon) dx = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} - \frac{1}{\mathcal{J}_{12}} \cdot \frac{\partial \mathcal{J}_{12}}{\partial \epsilon} + \frac{2 \cdot \mathcal{J}_{22}}{W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \cdot F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*; b),$$

por outro lado:

$$\rho(\epsilon) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_a^b G^R(x, x; \epsilon) dx,$$

consequentemente:

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon) = & - \frac{2m}{\pi \hbar^2} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \right] + \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\psi_{12}} \cdot \frac{\partial \psi_{12}}{\partial \epsilon} \right] \\ & - \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{\psi_{22}}{W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \cdot F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; b) \right]. \end{aligned}$$

O primeiro termo do lado direito já é nosso conhecido, ou seja, a densidade de estados para o cristal perfeito $\rho_0(\epsilon)$, e escrevendo $\psi_{12} = |\psi_{12}| \cdot e^{i\xi}$, a diferença entre a densidade de estados do cristal com impureza e a densidade de estados do cristal perfeito pode ser identificada com:

$$\Delta = \rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial \xi}{\partial \epsilon} - \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{\psi_{22}}{W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \cdot F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; b) \right], \quad (B-33)$$

o primeiro termo do lado direito da equação acima já é conhecido dos físicos de estado sólido, mais comumente conhecido como Teorema de Friedel que dá origem às ressonâncias e anti-ressonâncias, entretanto o segundo termo é novo e deve ser analisado com mais detalhes.

O elemento ψ_{22} e o Wronskiano nós já entendemos e conhecemos o comportamento, por outro lado o elemento $F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; b)$ possuindo a forma descrita em (B-26) e (B-27) reflete a dimensionalidade do problema em estudo. Se o nosso problema fosse infinito este termo seria nulo, devido às condições de contorno e periódicas:

$$\psi_\epsilon(a) = \psi_\epsilon(b),$$

o elemento $F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; b)$ é imaginário puro. Por outro lado, se o cristal fosse infinito este termo seria nulo uma vez que ele surge como consequência das condições de contorno periódicas (Born-Von Karman).

Se o potencial de impureza não for simétrico, teremos:

$$\begin{cases} \mathcal{J}_{11} = - \frac{\mathcal{J}_{12}}{\mathcal{J}_{12}^*} \mathcal{J}_{22}^* = -e^{2i\xi} |\mathcal{J}_{12}| \mathcal{J}_{22}^* \\ \mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{21} \end{cases}$$

segue que, com um raciocínio semelhante ao que fizemos acima, a diferença entre a densidade do cristal com impureza e o cristal perfeito pode ser identificada como:

$$\Delta = \rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial \xi}{\partial \epsilon} - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{(\mathcal{J}_{12}^* \mathcal{J}_{22} - \mathcal{J}_{11} \mathcal{J}_{22}^*)}{|\mathcal{J}_{12}| W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; b) \cdot e^{i\xi} \right]. \quad (\text{B-34})$$

Uma outra forma de detectar o efeito da impureza, sobre a densidade de estados, é calcular a densidade de estados local. Ou seja, determinar a densidade de estados como função da distância em relação à impureza. Podemos chegar a este resultado a partir da equação (B-29), fazendo $a=ld$ e $b=(l+1)d$ (intervalo de uma célula unitária com $ld \rightarrow b$), para o caso de um poço de impureza simétrico conseguimos:

$$\begin{aligned} \frac{2m}{\hbar^2} \int_{ld}^{(l+1)d} \phi_R^\epsilon(x) \cdot \phi_L^\epsilon(x) dx &= \mathcal{J}_{12} \cdot \left[F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*; (l+1)d) - F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*; ld) \right] + \\ &+ \mathcal{J}_{12} \cdot \mathcal{J}_{22} \left[F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; (l+1)d) - F(\psi_\epsilon^*, \psi_\epsilon^*; ld) \right]. \quad (\text{B-35}) \end{aligned}$$

Com o auxílio das funções de onda da página 8, o primeiro termo do lado direito da equação acima pode ser identificado com:

$$F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*; (1+1)d) - F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*; 1d) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{1d}^{(1+1)d} |\psi_\epsilon(x)|^2 dx = \frac{1}{N} \cdot \frac{2m}{\hbar^2},$$

podemos também perceber que:

$$F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; (1+1)d) - F(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon; 1d) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{1d}^{(1+1)d} [\psi_\epsilon(x)]^2 dx,$$

consequentemente:

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_{1d}^{(1+1)d} \phi_R^\epsilon(x) \cdot \phi_L^\epsilon(x) dx = \gamma_{12} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \int_{1d}^{(1+1)d} |\psi_\epsilon(x)|^2 dx + \gamma_{12} \cdot \gamma_{22} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \int_{1d}^{(1+1)d} [\psi_\epsilon(x)]^2 dx.$$

Nos levando a deduzir que a densidade de estados local, que pode ser identificada como:

$$\rho(\epsilon) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{1d}^{(1+1)d} G^R(x, x; \epsilon) dx,$$

pode ser escrita na forma:

$$\rho(\epsilon) = \frac{\rho_0(\epsilon)}{N} - \frac{1}{\pi} \cdot \operatorname{Im} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{\gamma_{22}}{W_\epsilon^0(\psi_\epsilon, \psi_\epsilon^*)} \cdot e^{i2k1d} \cdot \int_0^d [\psi_\epsilon(x)]^2 dx \right\}. \quad (B-36)$$

Que é a densidade de estados local em termos de (1) células unitárias distante da impureza. O mesmo resultado seria obtido se considerássemos (1d-a).

REFERÊNCIAS:

- [1] W.Hartree, Proc.Camb.Phil.Soc., 21, 89 (1928)
V.Fock, Z. Phys., 61, 126 (1930)
- [2] F.Bloch, Z. Phys., 52, 555 (1928)
- [3] R.L.Kronig and W.G.Penney, Proc.Roy.Soc., A130, 499 (1930)
- [4] I.Tamm, Phys.Z.Sowjetunion, 1, 733 (1932)
- [5] F.Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, NY 1940
- [6] D.Saxon and R.A.Hutner, Phi.Reseachr Rep., 4, 81 (1949)
- [7] H.D.Hagstrum and G.E.Becker, Phys.Rev. B8, 1580 (1973)
- [8] D.E.Eastman and W.D.Grobman, Phys.Rev.Lett., 28, 1378 (1972)
- [9] J.G.Gay and J.R.Smith, Phys.Rev.Lett., 32, 774 (1974)
Phys.Rev. B11, 4906 (1974)
- [10] A.Sommerfeld and H.Bethe, Elektronentheorie der Metalle "Handbuch der Physik", pp333-622, Springer, Berlin 24/2 1953
- [11] C.Kittel and A.H.Mitchell, Phys.Rev. 96, 1488 (1954)
J.M.Luttinger and W.Kohn, Phys.Rev. 97, 869 (1955)
- [12] W.Kohn, Phys.Rev. 115, 1460 (1959)
- [13] E.I.Blount, Phys.Rev. 126, 1636 (1962)
- [14] L.M.Roth, J.Phys.Chem. Solids 23, 433 (1962)
- [15] L.D.Landau and E.M.Lifshitz, "Quantum Mechanics" Pergamon Press, London, 1958
- [16] J.Zak, Phys.Rev.Lett. 19, 1385 (1967)
- [17] G.Wannier, Phys.Rev., 52, 191 (1937)
- [18] J.C.Slater, Handb.Phys., 19, 1 (1956)
- [19] L.M.Falicov and F.Yndurain, J.Phys. C 8, 147 (1975)
- [20] P.Dean, Rev. Modern Physics 44, n^o 2, 167 (1972)
- [21] R.L. Agacy and R.E. Borland, Proc.Phys.Soc. 84, 1017 (1964)
- [22] R.E. Borland, Proc.Roy.Soc. 274, 529 (1963)
- [23] P. Dean, Proc.Roy.Soc. 254, 507 (1960)
- [24] F.G. Fumi, Phyl.Mag. 46, 1007 (1955)

BIBLIOGRAFIA:

- [1] Energy Band Theory
Joseph Callaway - Academic Press (1964)
- [2] Mechanics of Cristaline Solids
R.A.Smith - Chapman and Hall Ltd. (1969)
- [3] Principles of Theory of Solids
J.M.Ziman - Cambridge Univ. Press (1972)
- [4] Green's Functions in Quantum Physics
E.N.Economou - Springer Series in Solid-State Sciences
volume 7, segunda edição (1983)
Ed. M.Cardona, P.Fulde and H.-J.Queisser
- [5] Models of Disorder
J.M.Ziman - Cambridge Univ. Press (1979)
- [6] Spectral Properties of Disordered Chains and Lattices
J.Hori - International Series of Monographs in
Natural Philosophy - Edt.:D. ter Haar
Pergamon Press (1968)