

Materiais Elétricos e Magnéticos para Engenharia

Professor: Marcus V. Batistuta

Aula-3

Mecânica Quântica: Elétrons em Átomos e em Sólidos Cristalinos

1º Semestre de 2018

FGA - Universidade de Brasília

Equação de Schrödinger Independente do Tempo

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})\phi(t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\phi(t) = i\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}\psi(\vec{r})$$

Divide por: $\psi(\vec{r})\phi(t)$

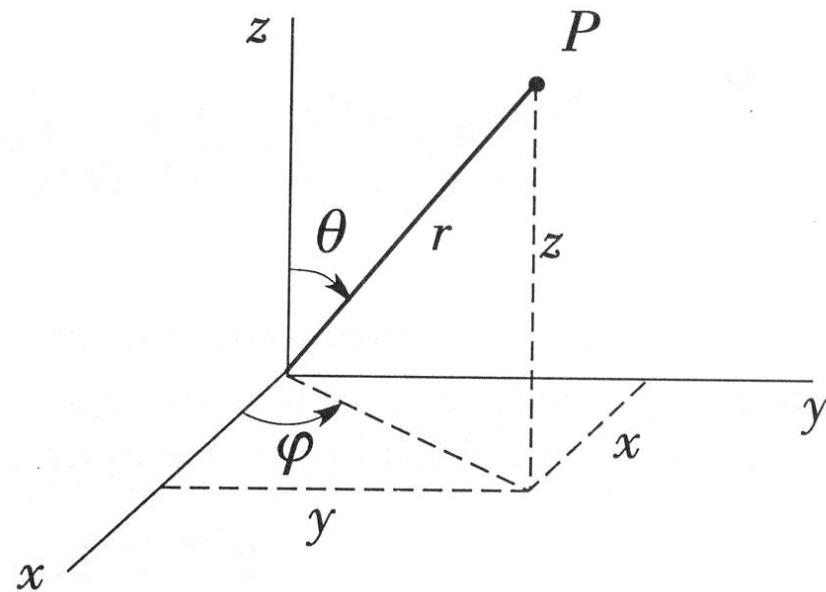
$$\frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) \right] = \frac{1}{\phi(t)} \left[i\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} \right]$$

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -i\frac{E}{\hbar}\phi(t) \quad \rightarrow \quad \phi(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Elétron no Átomo de Hidrogênio

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$



$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2n^2} \quad 0 \leq \ell \leq n-1$$

nº quântico principal: $n = 1, 2, 3, \dots$

nº quântico azimutal: $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$

nº quântico magnético: $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell$

$$E = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

$$\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)\Theta_{\ell m_\ell}(\theta)\Phi_{m_\ell}(\varphi)$$

$$\Phi_{m_\ell}(\varphi) = e^{im_\ell \varphi}$$

$$\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) = \sin^{|m_\ell|}\theta \times (\text{polinômio em } \cos\theta)$$

$$R_{n\ell}(r) = e^{-Cr/n} r^\ell \times (\text{polinômio em } r)$$

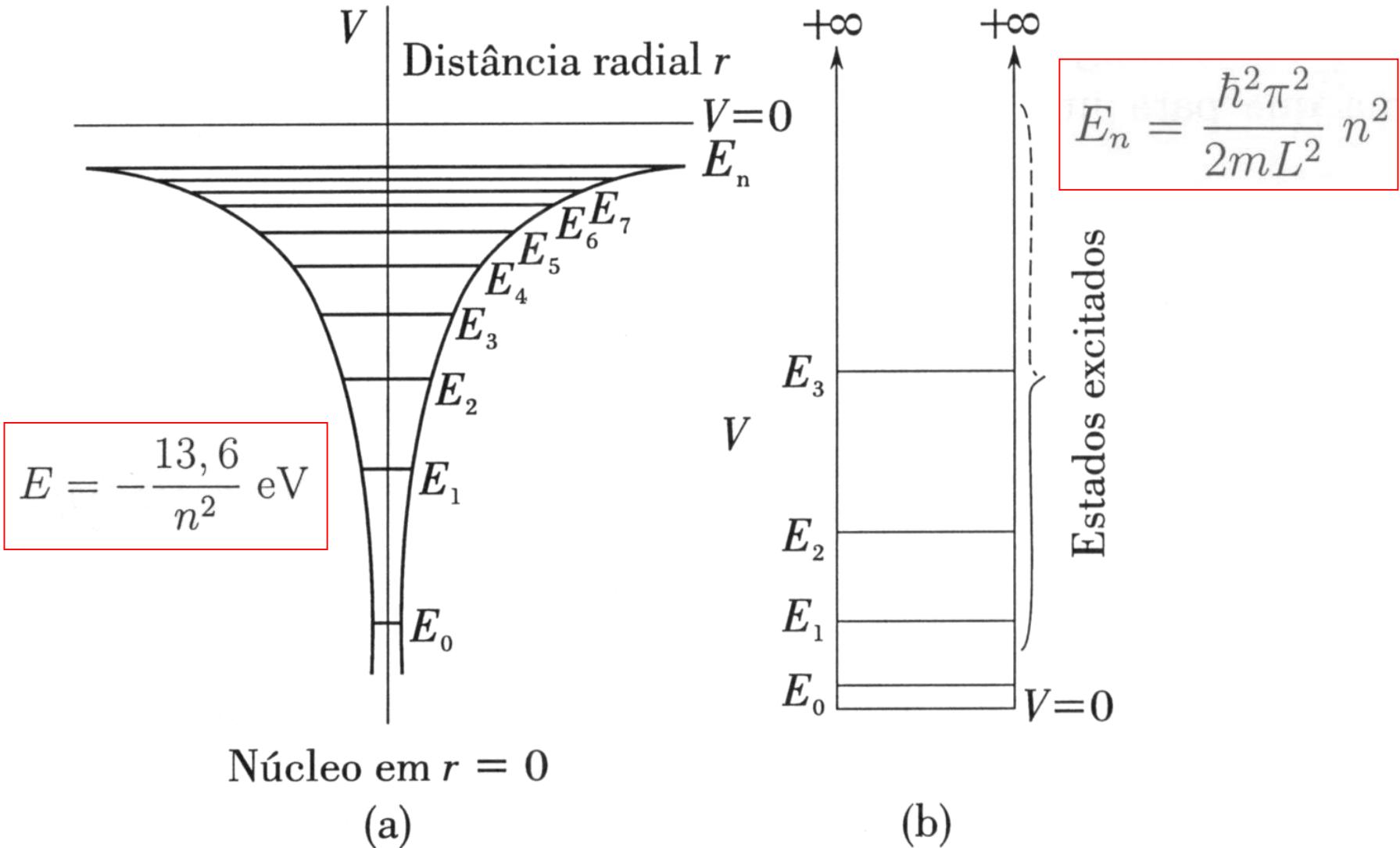


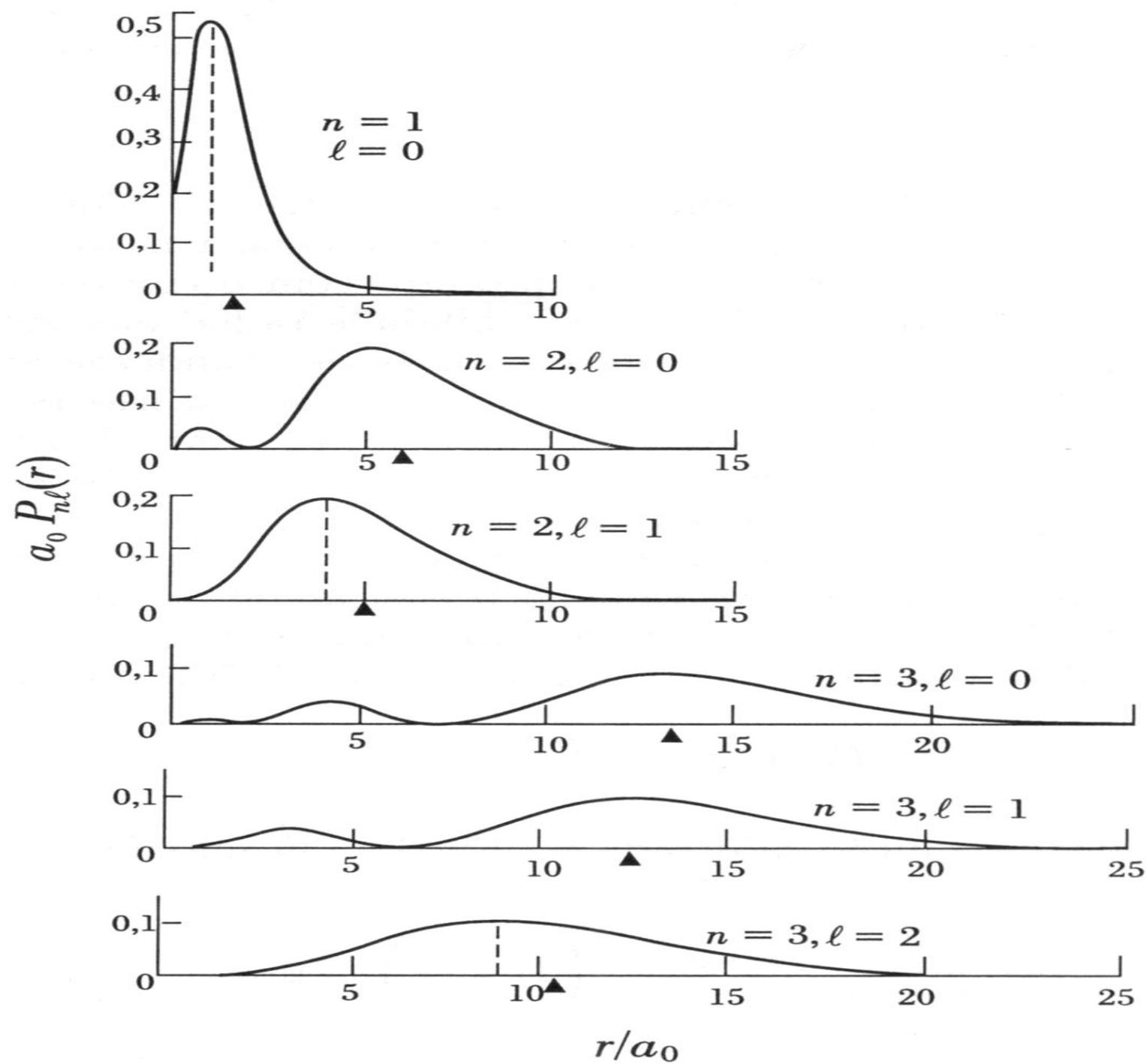
Figura 3.7: (a) Representação de um “poço” de potencial ao qual um elétron está submetido pelo núcleo de um átomo. (b) Diagrama de um modelo de caixa retangular de potencial que se aproxima, grosseiramente, do potencial visto pelo elétron em torno de um núcleo.

N_OS quânticos

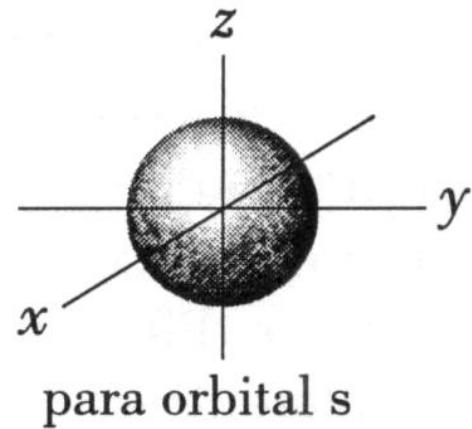
Autofunções

n	ℓ	m_ℓ	ψ_{nlm}
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

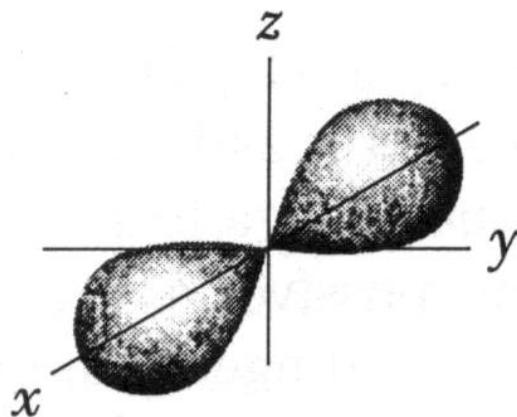
$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ é o raio de Bohr



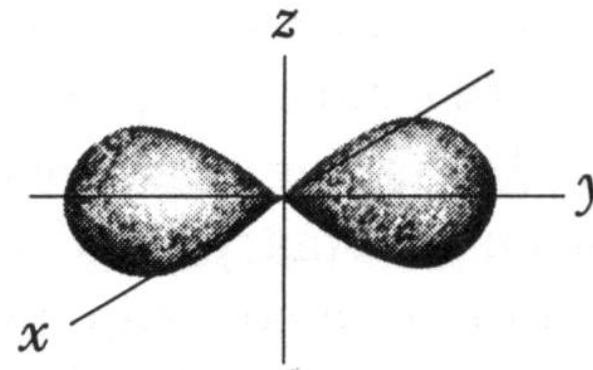
Orbitais no Átomo de Hidrogênio



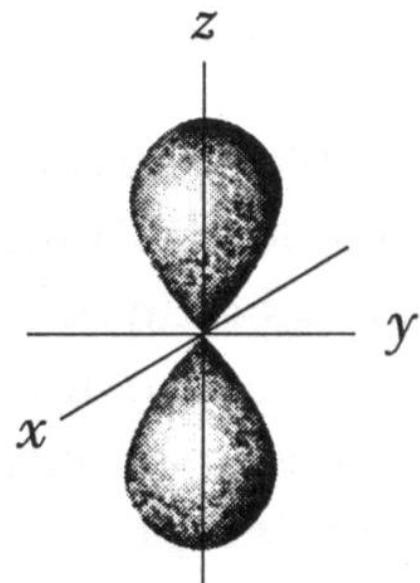
$$\ell = 0$$



para orbital p_x



para orbital p_y



para orbital p_z

$$\ell = 1$$

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$



s,p,d,f,g,...

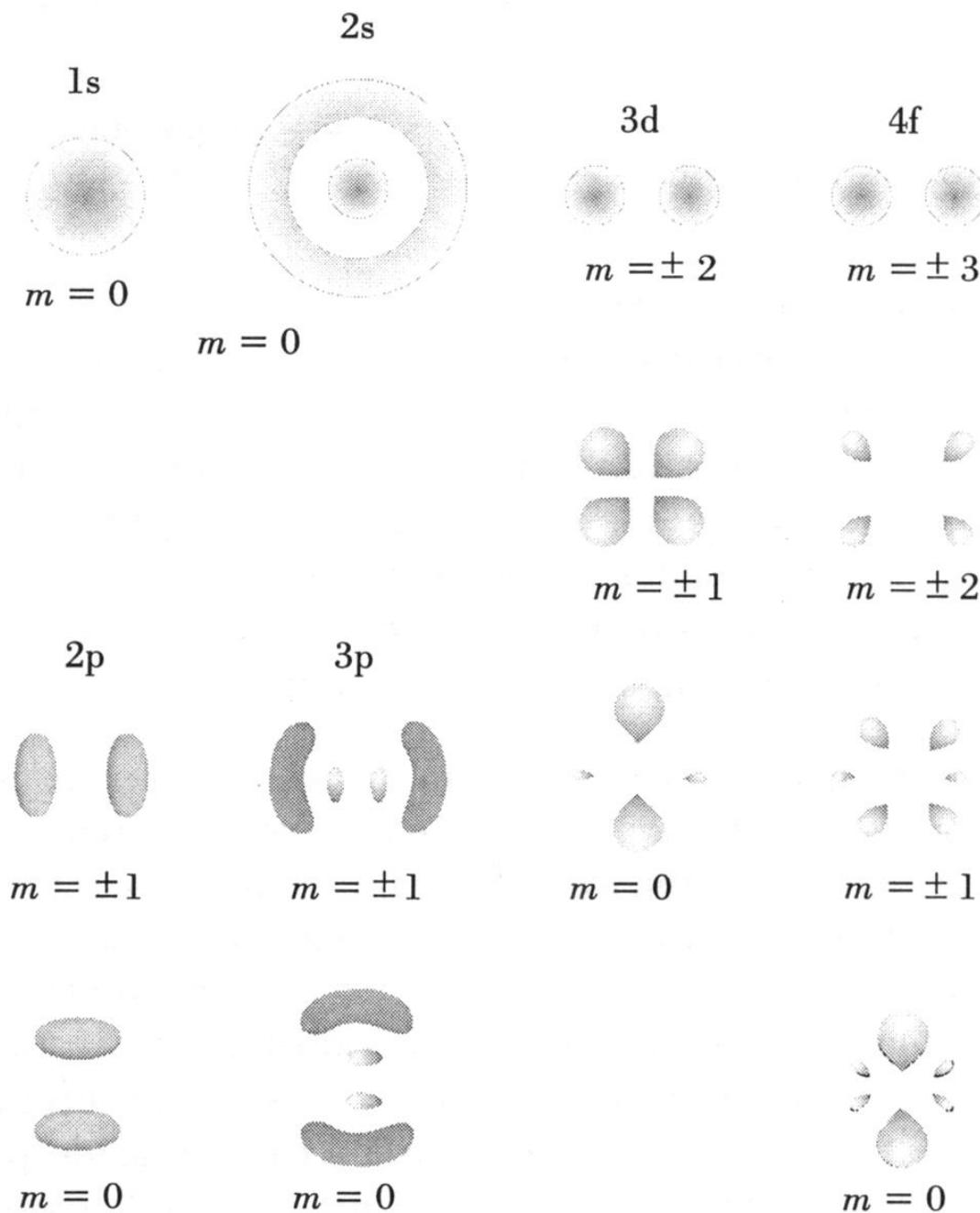
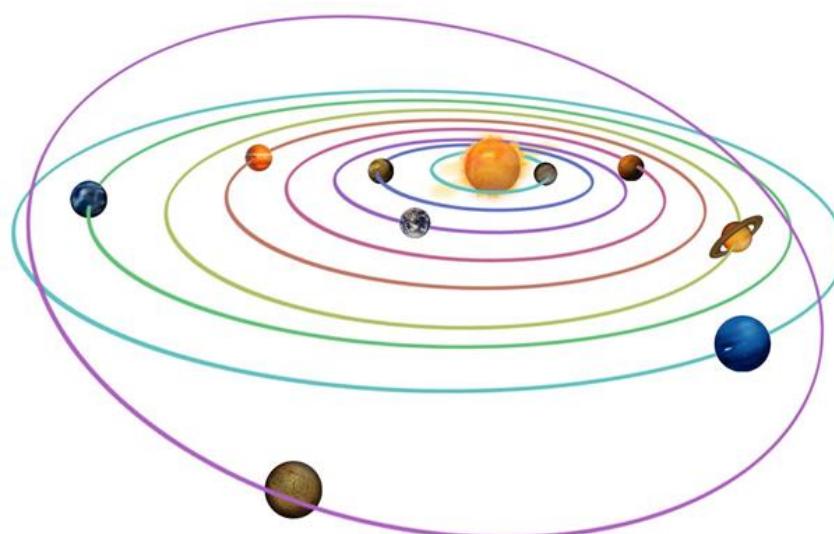
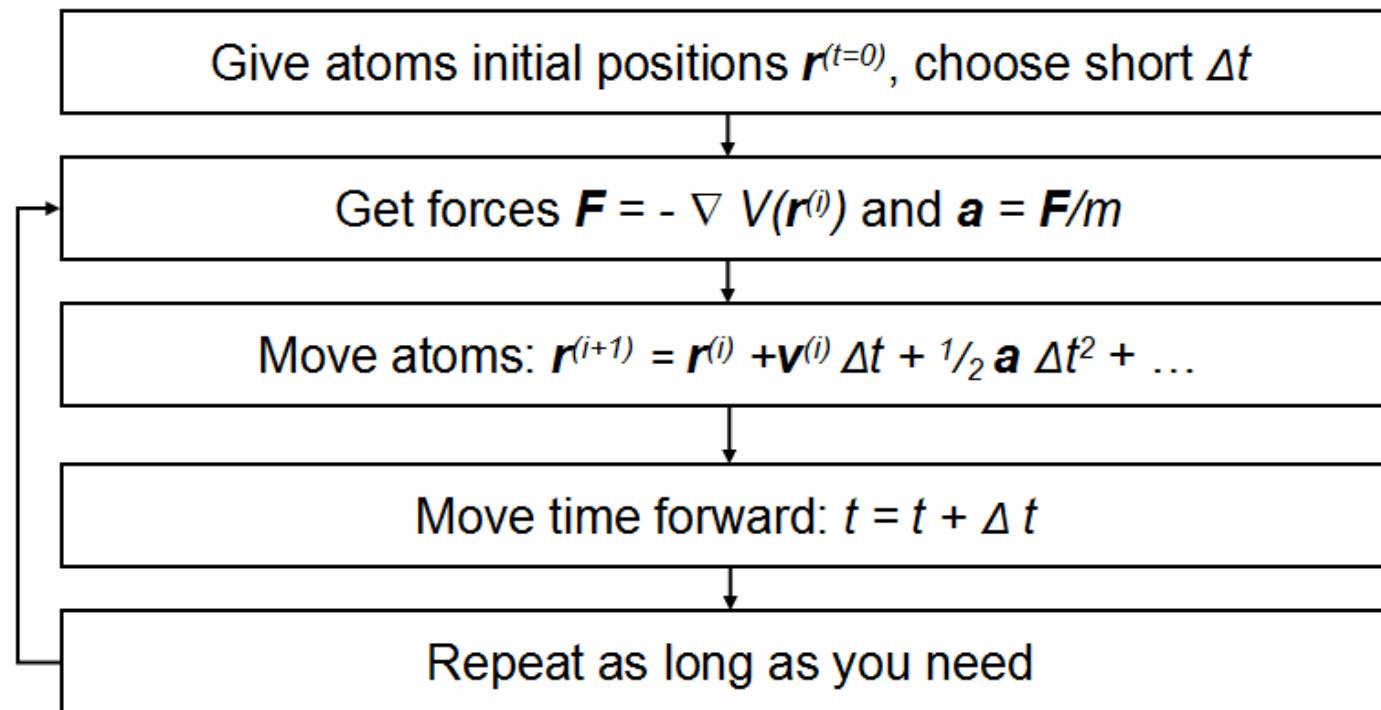


Figura 3.10: Ilustrações em diferentes escalas das densidades de probabilidade eletrônicas nos vários estados do átomo de hidrogênio. O eixo dos z está colocado no plano da folha

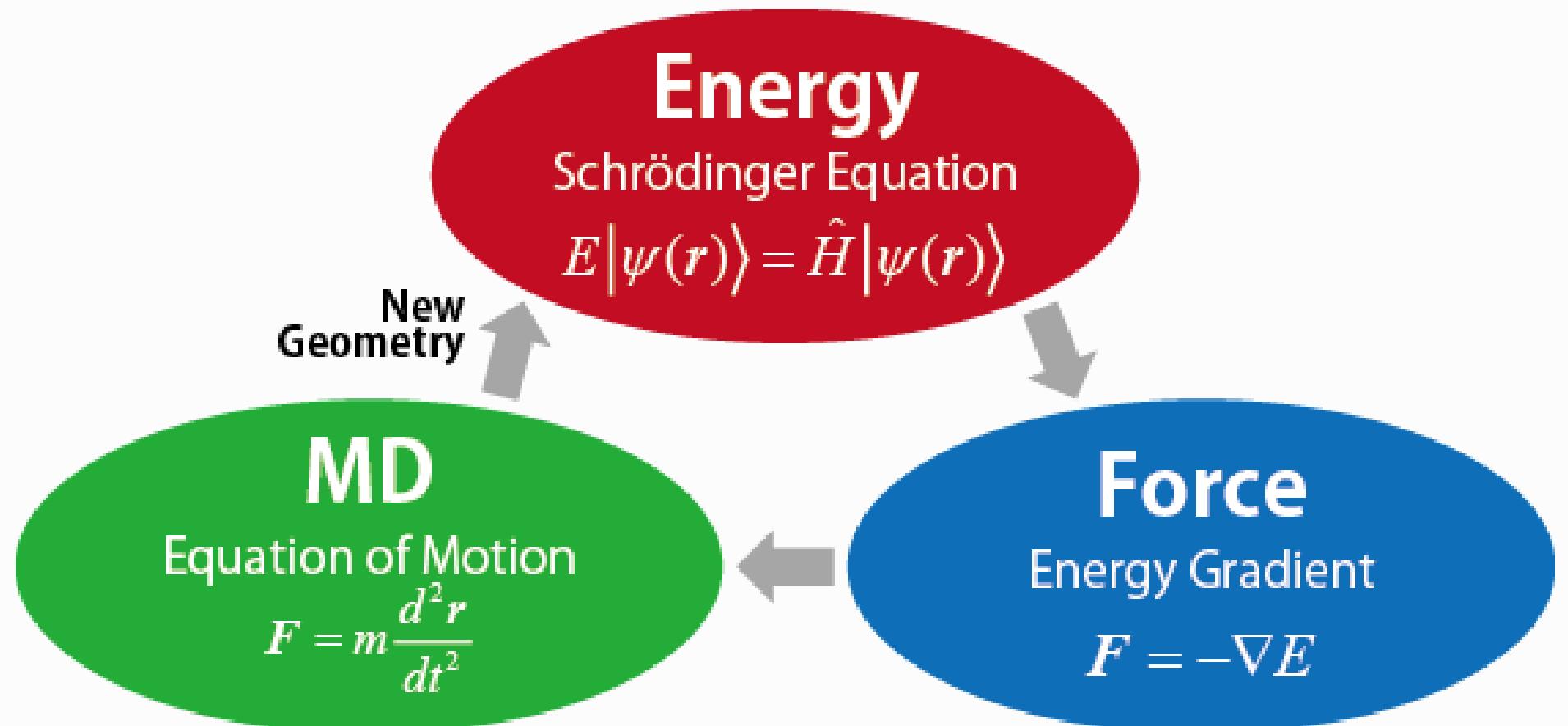
Simulações Numéricas da Dinâmica de Sistemas



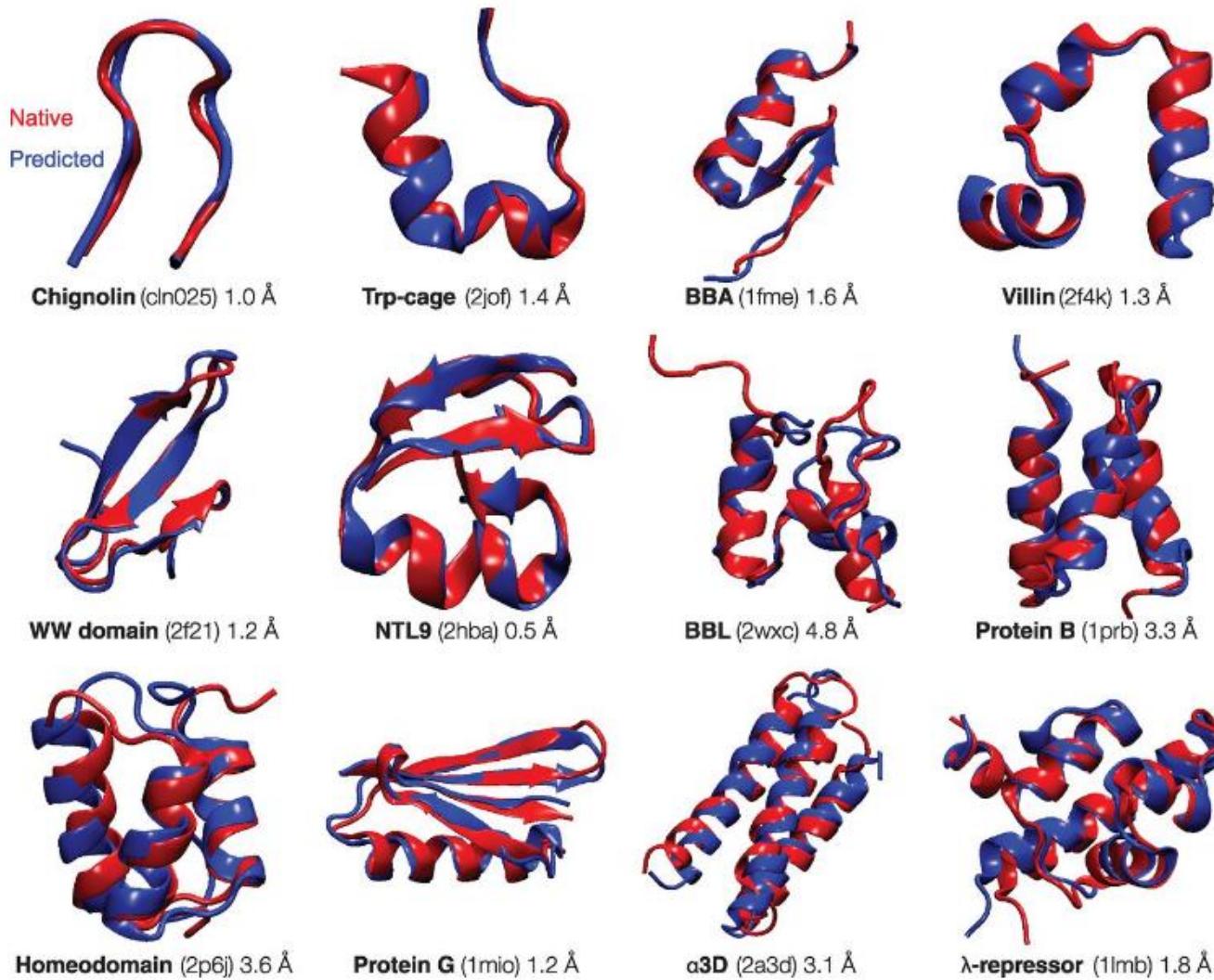
Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD)

“ab initio” = “desde o começo”

Proposta da Química Quântica



Protein Folding Problem



<http://science.sciencemag.org/content/338/6110/1042/F2>

(2012)

All-atom Molecular Dynamics Simulation of the Bacterial Cytoplasm



<https://www.youtube.com/watch?v=5JcFgj2gHx8>

Átomo de Hidrogênio

$$E_f - E_i = h\nu$$

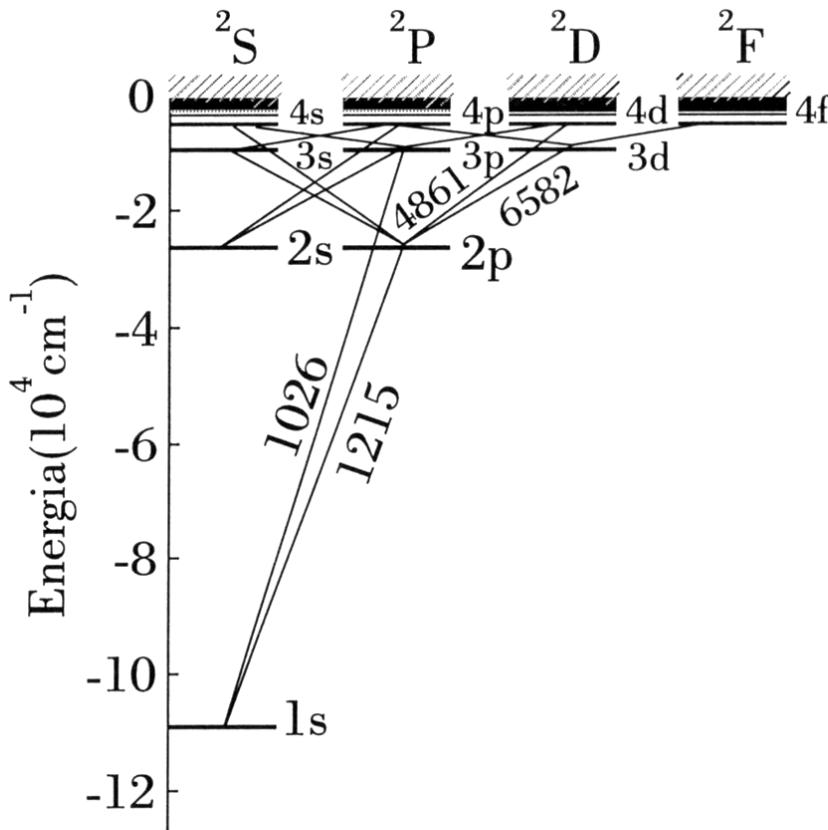


Figura 3.11: Representação de transições com absorção ou emissão de fótons entre níveis de energia do átomo de hidrogênio. As linhas diagonais mostram as transições possíveis. Os comprimentos de onda correspondentes estão indicados em Angstroms.

Átomos com Muitos Elétrons

I A															VIII A			
H ¹															He ²			
1s															1s ²			
Li ³	Be ⁴																	
2s	2s ²																	
Na ¹¹	Mg ¹²																	
3s	3s ²	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B									
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶	
4s	4s ²	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ²	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶		
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴	
5s	5s ²	4d ¹ 5s ²	4d ² 5s ²	4d ³ 5s	4d ⁴ 5s	4d ⁵ 5s	4d ⁶ 5s	4d ⁷ 5s	4d ⁸ -	4d ¹⁰ 5s	4d ¹⁰ 5s ²	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶	
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷ *	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	O ₈ ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶	
6s	6s ²	5d ¹ 6s ²	5d ² 6s ²	5d ³ 6s ²	5d ⁴ 6s ²	5d ⁵ 6s ²	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ -	5d ⁸ -	5d ⁹ 6s	5d ¹⁰ 6s	5d ¹⁰ 6s ²	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹ **	Ce ⁵⁸ 4f ² 6s ²	Pr ⁵⁹ 4f ³ 6s ²	Nd ⁶⁰ 4f ⁴ 6s ²	Pm ⁶¹ 4f ⁵ 6s ²	Sm ⁶² 4f ⁶ 6s ²	Eu ⁶³ 4f ⁷ 6s ²	Gd ⁶⁴ 4f ⁸ 5d 6s ²	Tb ⁶⁵ 4f ⁹ 5d 6s ²	Dy ⁶⁶ 4f ¹⁰ 6s ²	Ho ⁶⁷ 4f ¹¹ 6s ²	Er ⁶⁸ 4f ¹² 6s ²	Tm ⁶⁹ 4f ¹³ 6s ²	Yb ⁷⁰ 4f ¹⁴ 6s ²	Lu ⁷¹ 4f ¹⁴ 5d 6s ²		
7s	7s ²	6d ¹ 7s ²	Th ⁹⁰ - 6d ² 7s ²	Pa ⁹¹ 5f ² 6d 7s ²	U ⁹² 5f ³ 6d 7s ²	Np ⁹³ 5f ⁴ 7s ²	Pu ⁹⁴ 5f ⁵ 7s ²	Am ⁹⁵ 5f ⁶ 7s ²	Cm ⁹⁶ 5f ⁷ 6d 7s ²	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³			

Tabela 3.2: Tabela Periódica dos elementos. A notação espectroscópica indica o número de elétrons e os orbitais correspondentes das últimas camadas ocupadas.

Princípio da Exclusão de Pauli

Bandas de Energia em Sólidos

N Átomos de Sódio

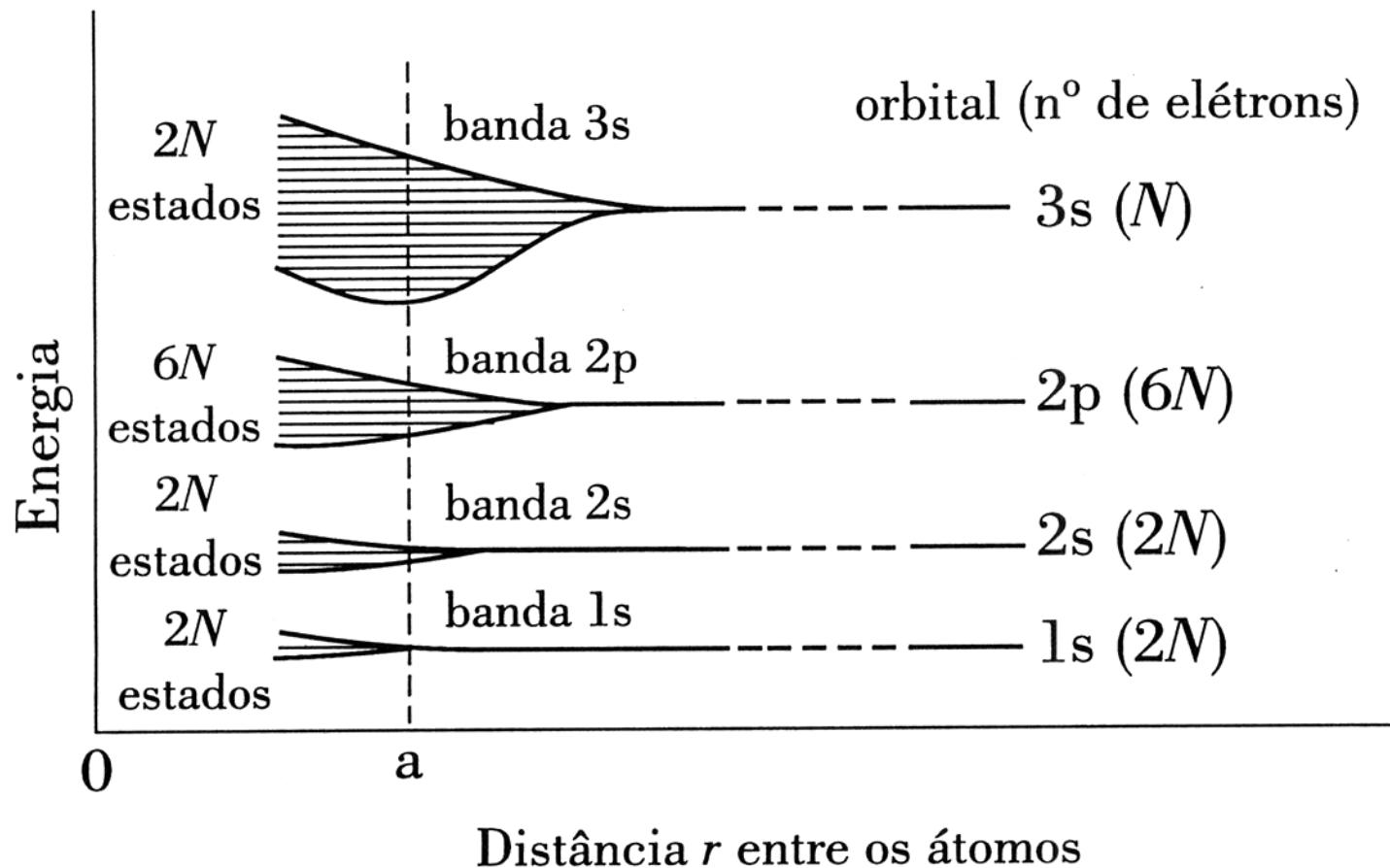
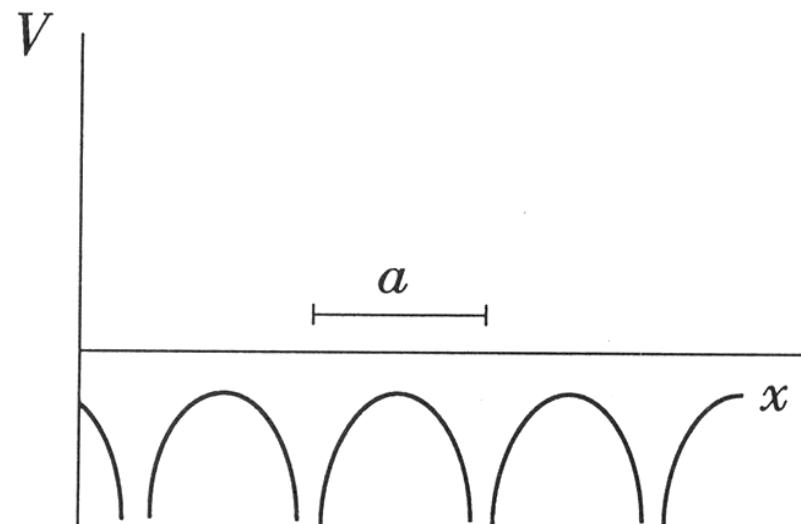
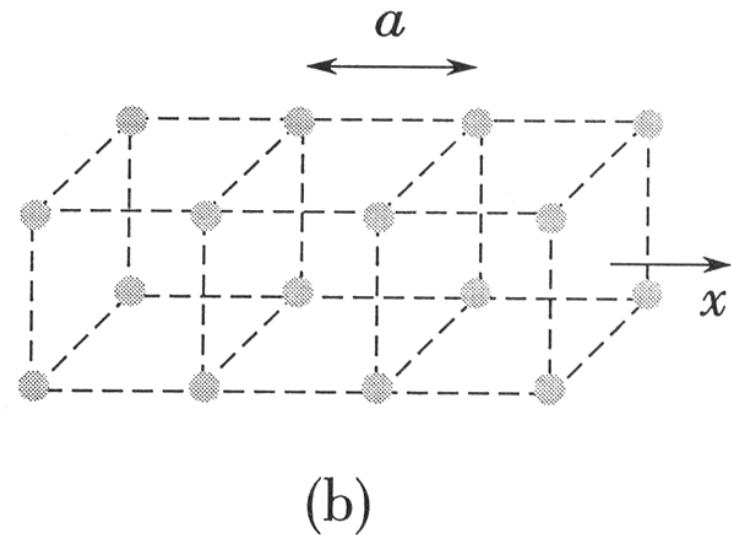


Figura 4.1: Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido.

Potencial Periódico



(a)



(b)

Figura 4.2: (a) Energia potencial V de um elétron ao longo do eixo x do cristal mostrado em (b).

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \mathrm{e}^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Bandas de Energia

Relação de Dispersão (Elétron Livre): $E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Condição de Bragg: $2a \operatorname{sen}\theta = m\lambda = m2\pi/k \rightarrow k = m\pi/a$

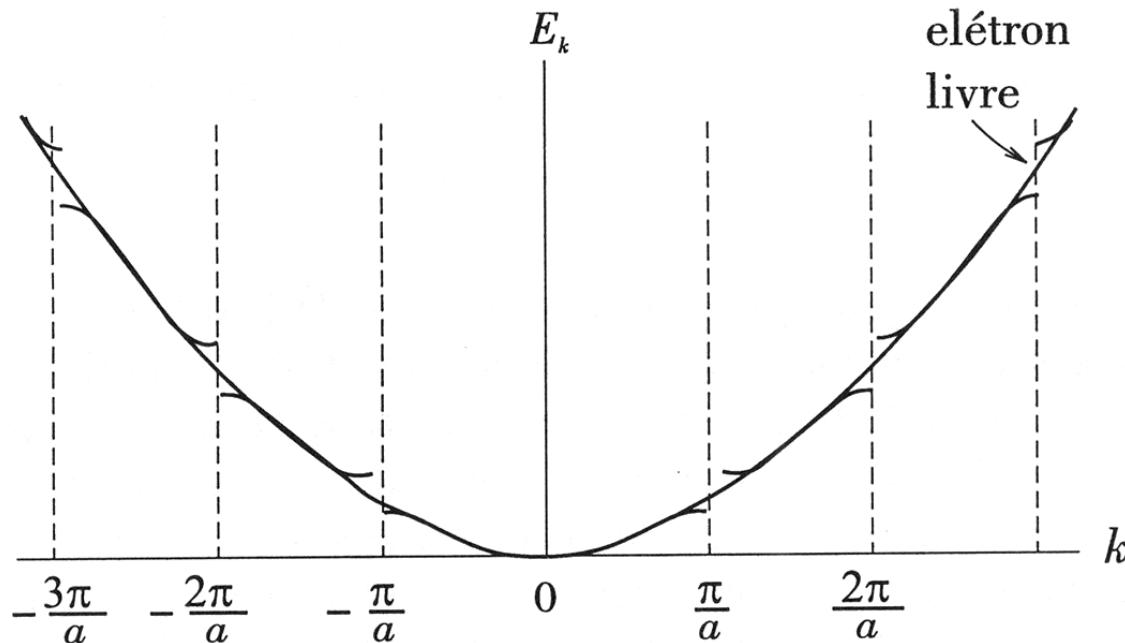


Figura 4.3: Modificação da relação de dispersão pelo efeito do potencial periódico no modelo de elétron quase livre.

Rede Cristalina

$$U(\vec{r} + n\vec{a}) = U(\vec{r}) \quad \text{Invariantes na translação!}$$

$u_k(\vec{r}, t)$ é uma função com a mesma periodicidade que $U(\vec{r})$

Funções de Bloch: $\Psi_k(\vec{r}, t) = e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}, t)$ **Solução da Eq. de Schrödinger com a invariância de translação.**

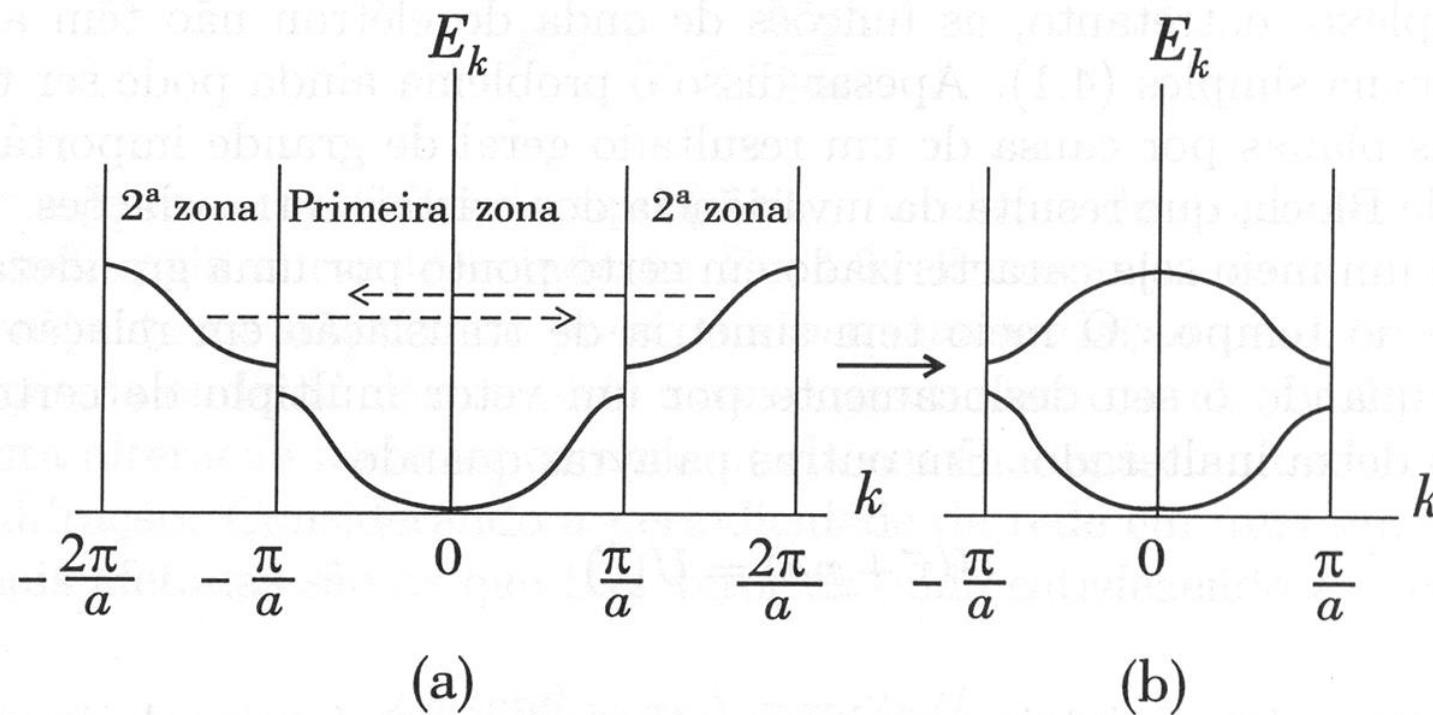
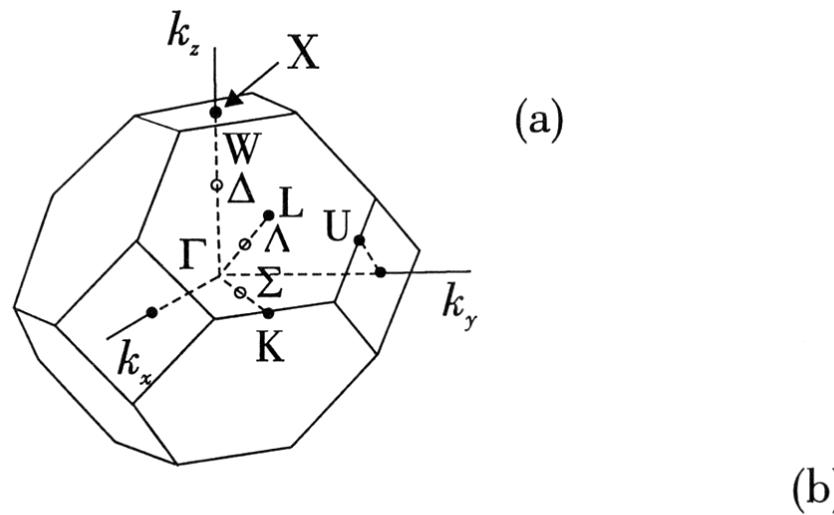


Figura 4.4: (a) Ilustração do deslocamento das bandas na segunda zona de Brillouin de $\pm 2\pi/a$. (b) Esquema de bandas reduzido à primeira zona, resultante desse deslocamento.



(a)

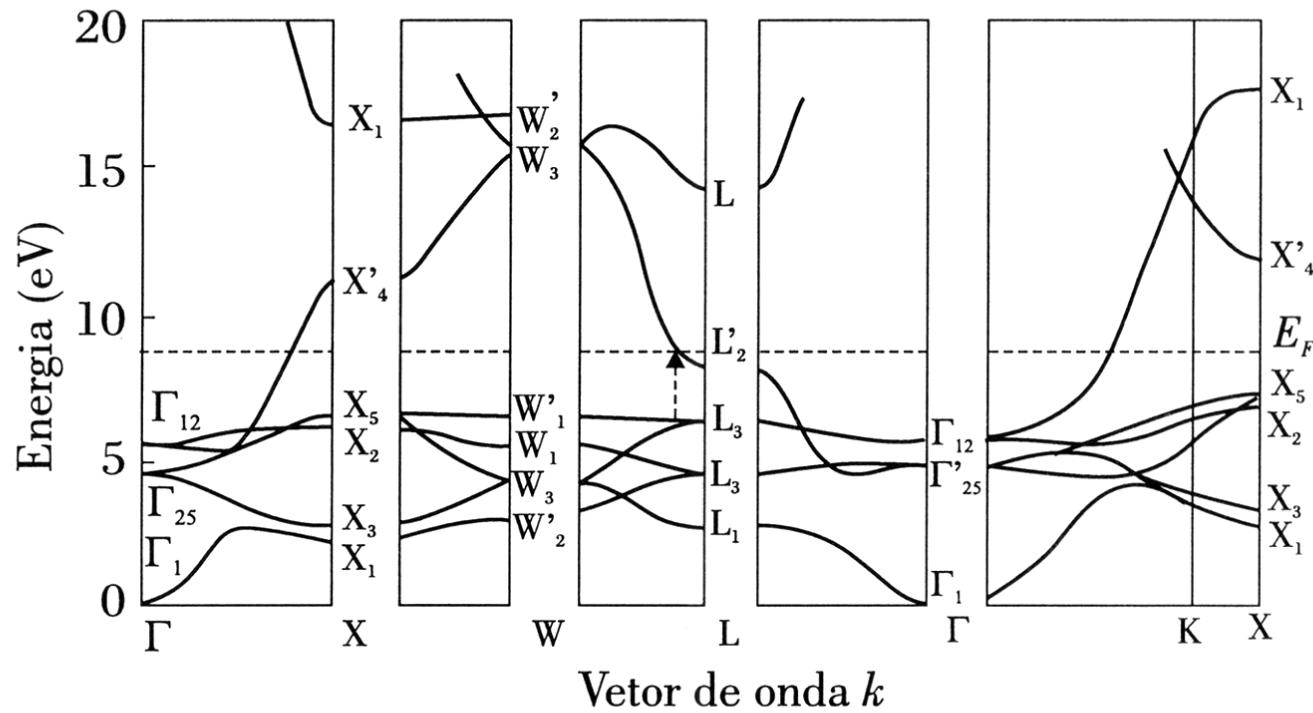


Figura 4.5: (a) Primeira zona de Brillouin de um cristal fcc; (b) Estrutura de bandas de energia do cobre fcc calculada teoricamente [B. Segal, Phys. Rev. 125, 109 (1962)]. A energia de Fermi E_F será definida na seção 4.4.

Isolantes e Condutores

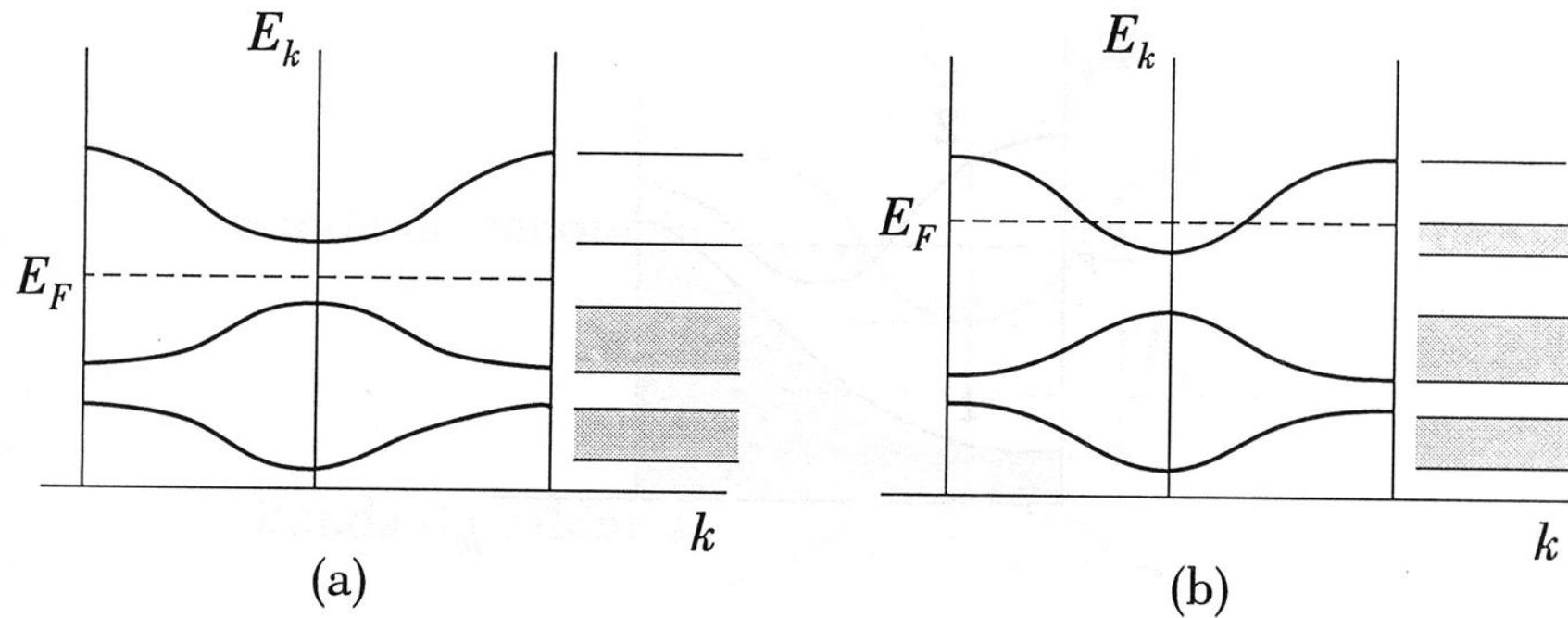


Figura 4.6: Ocupação das bandas em isolantes (a) e em condutores (b). As regiões hachuradas representam as faixas de energia ocupadas pelos elétrons.

Semi-metais

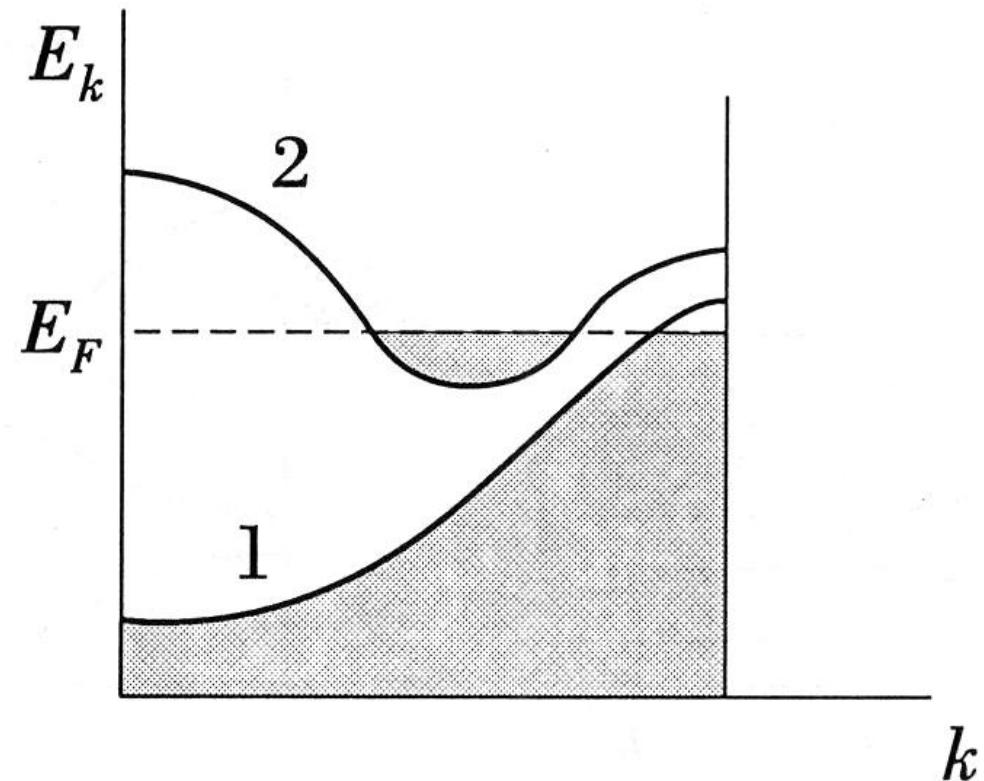


Figura 4.7: Ocupação das bandas de energia em semi-metais.

Metais, Semi-metais, Não-metais

1	H																	2	He
3	Li	Be																10	Ne
11	Na	Mg																18	Ar
19	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	35	Br	Kr
37	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	53	I	Xe
55	Cs	Ba	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	Rn
87	Fr	Ra	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	Uuo

Metal
Metalloid
Nonmetal

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

Semicondutores

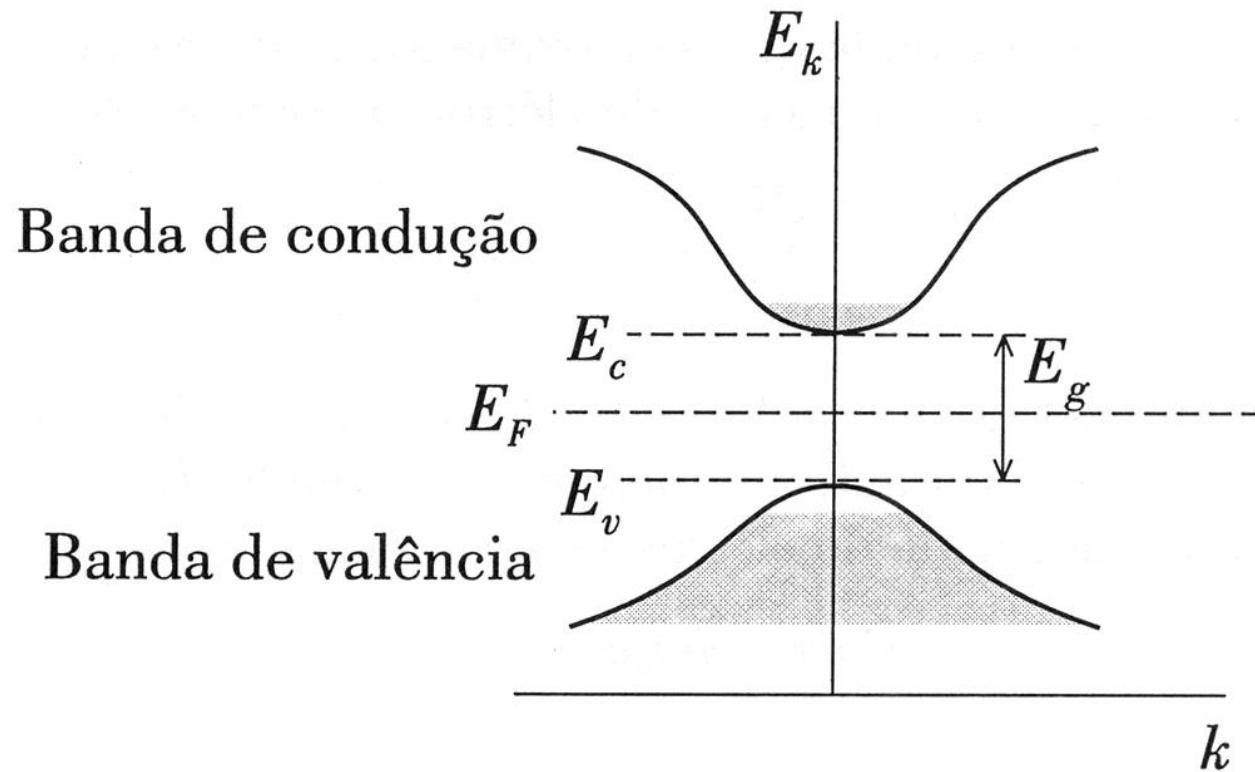


Figura 4.8: Bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0$. A distância entre as bandas é o gap de energia E_g .

Massa Efetiva

$$v_g = \partial\omega/\partial k$$

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \hbar v_g$$

$$E = \hbar\omega$$

$$dE = F dx$$

$$F dx = \hbar v_g dk$$

$$dx = v_g dt$$

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \hbar^{-1} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}$$

$$F = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} a$$

$$F = ma$$

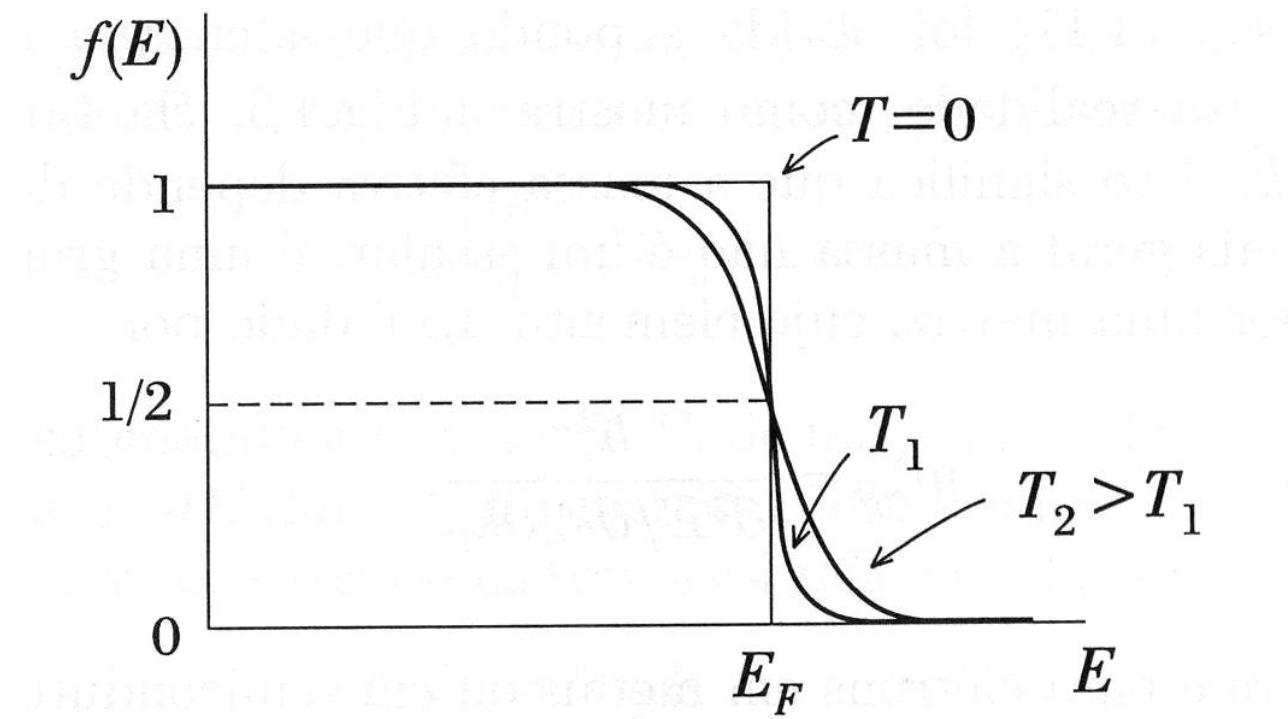
$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$$

$$m_{\alpha\beta}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

Distribuição de Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}}$$

Boltzmann ($k_B \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ J/K)



Densidade de Estados (Poço 3D)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L} \quad , \quad k_y = n_y \frac{2\pi}{L} \quad , \quad k_z = n_z \frac{2\pi}{L}$$

$$V D(E) dE = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k_E^2 dk$$

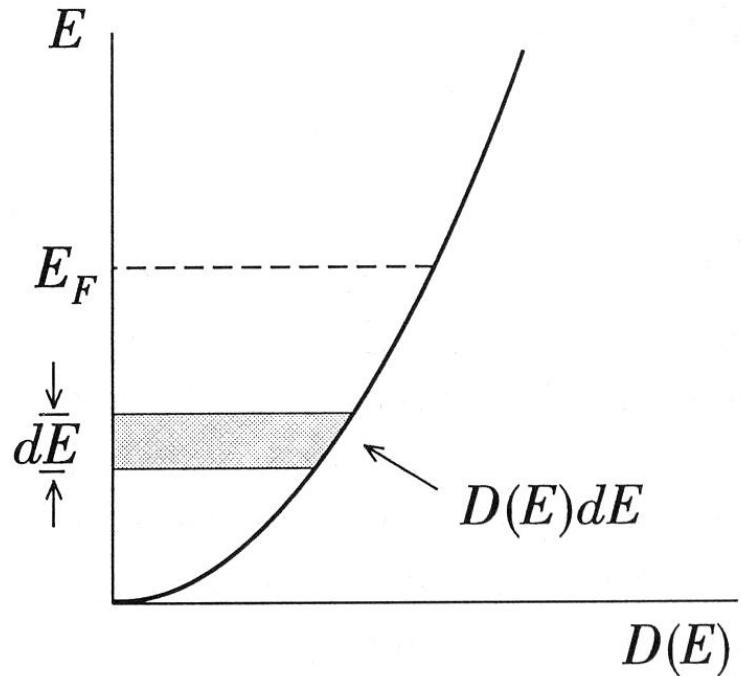
$$V = L^3$$

$$k_E^2 dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$\int_0^{E_F} D(E) dE = N$$



$$\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} = N$$

$$E_F = (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$$

N elétrons em $T = 0$

Em $T = 0$ todos estados com energia $E \leq E_F$ estão ocupados.

$$k \leq k_F$$

$$k_F^2 = \frac{2m E_F}{\hbar^2}$$

→ Vetor de Onda de Fermi

Superfície de Fermi

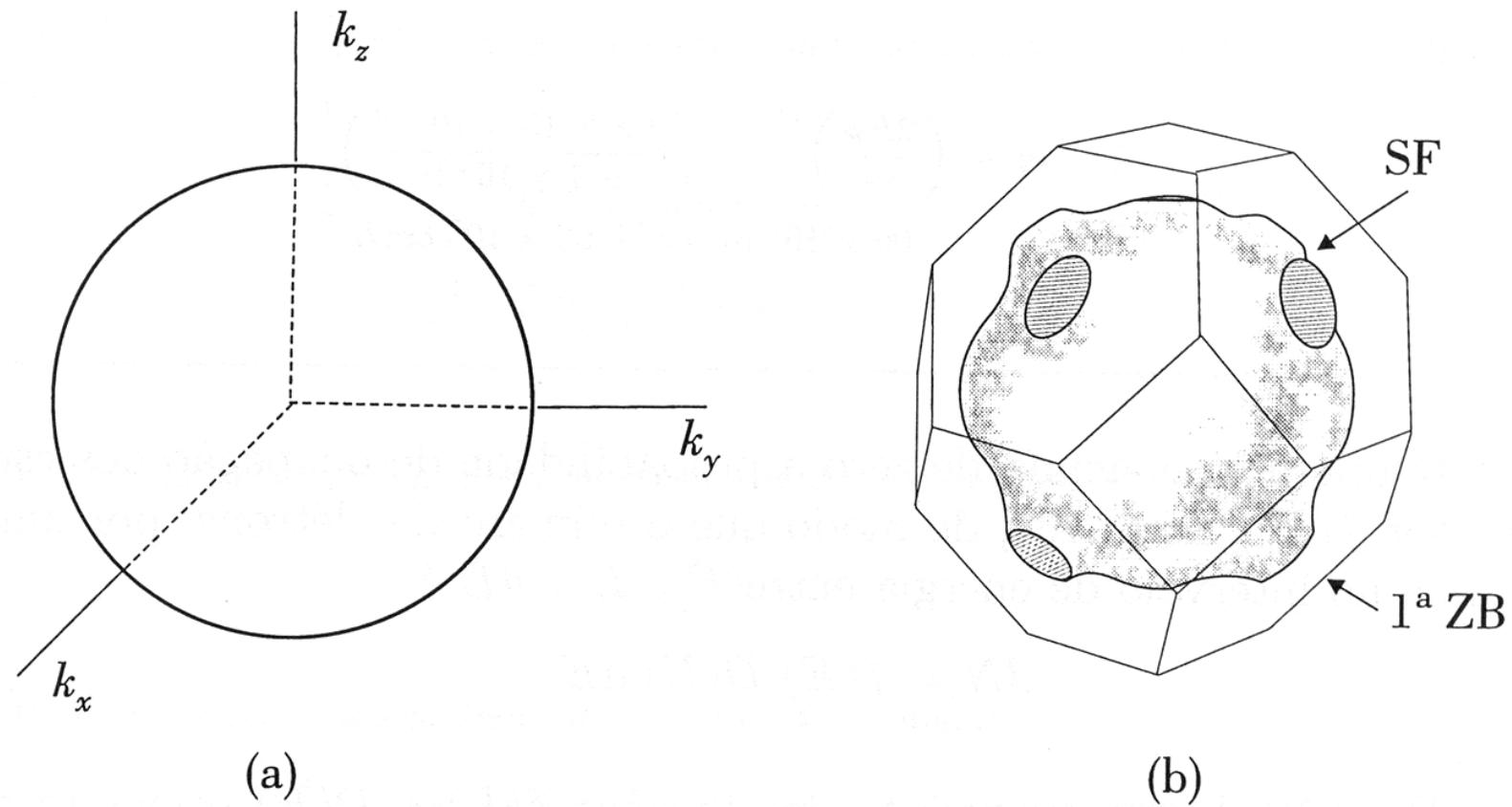


Figura 4.11: (a) Superfície de Fermi para um sistema de elétrons livres. (b) Superfície de Fermi (SF) e a primeira zona de Brillouin do cobre fcc.

Exemplo 4.1: O sódio cristaliza na estrutura bcc, tendo dois átomos por célula unitária, cada um com um elétron 3s. Sabendo que o parâmetro de rede do sódio em $T = 5K$ é 4,225 Å, calcule: a) A energia de Fermi; b) a velocidade dos elétrons com energia no nível de Fermi, chamada **velocidade de Fermi** v_F .

- a) Para calcular a energia de Fermi, através da Eq.(4.20), é preciso inicialmente calcular o número de elétrons livres por unidade de volume. Havendo dois elétrons por célula unitária com parâmetro de rede a ,

$$N = \frac{2}{a^3} = \frac{2}{4,225^3 \times 10^{24}} = 2,65 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 2,65 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}.$$

A energia de Fermi é relacionada com N pela Eq.(4.20),

$$E_F = (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}.$$

Em primeira aproximação podemos considerar a massa dos elétrons livres como sendo a massa do elétron no vácuo, $9,1 \times 10^{-31}$ kg. Assim,

$$E_F = (3 \times 3,14^2 \times 2,65 \times 10^{28})^{2/3} \frac{1,05^2 \times 10^{-68}}{2 \times 9,1 \times 10^{-31}} = 5,15 \times 10^{-19} \text{ J} \quad \text{ou}$$

$$E_F = \frac{5,15 \times 10^{-19} \text{ J}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}} = 3,22 \text{ eV}$$

- b) Como a energia dos elétrons livres é de natureza cinética,

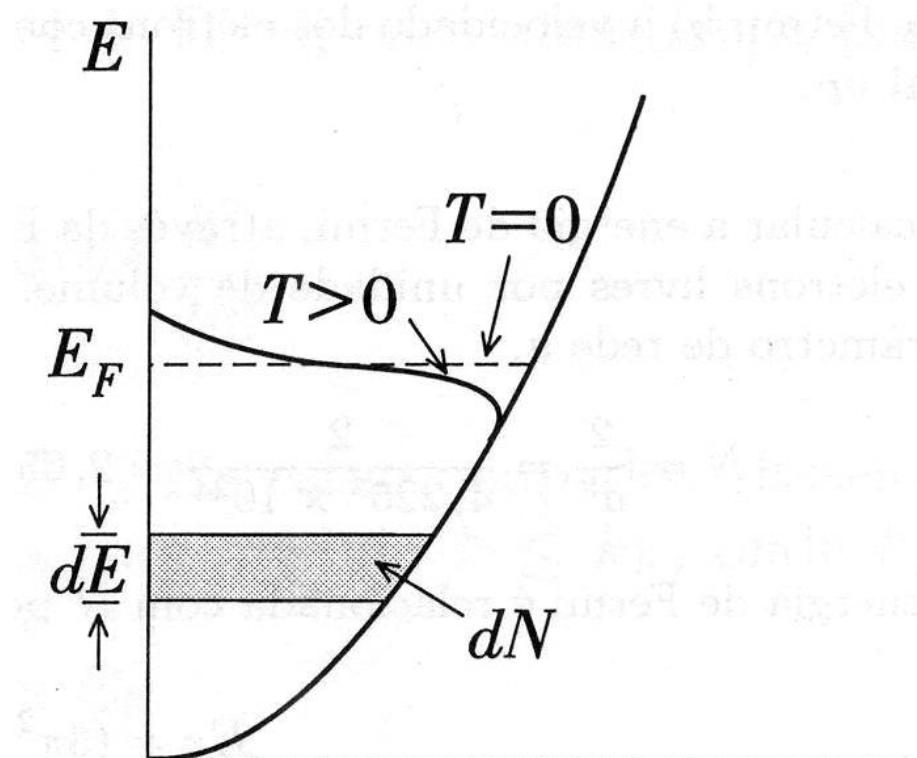
$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2.$$

$$v_F = \left(\frac{2E_F}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2 \times 5,15 \times 10^{-19}}{9,1 \times 10^{-31}} \right)^{1/2}$$

$$v_F = 1,06 \times 10^6 \text{ m/s} = 1,06 \times 10^8 \text{ cm/s}$$

Temperatura Finita ($T > 0$)

$$dN = f(E) D(E) dE$$



$$N(E) = f(E)D(E)$$

Exemplo 4.2: Calcule a energia total dos elétrons livres numa amostra de sódio de volume 1 cm^3 , em $T = 0$.

A energia dos elétrons por unidade de volume é a soma das energias dos elétrons livres, que pode ser calculada usando (4.22),

$$\frac{U}{V} = \int E dN = \int E f(E) D(E) dE .$$

Em $T = 0$, a distribuição de Fermi-Dirac tem valor 1 para $E < E_F$ e valor 0 para $E > E_F$, logo, com (4.17),

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \int_0^{E_F} E D(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} E_F^{5/2} . \end{aligned}$$

Utilizando (4.20) podemos exprimir este resultado na forma,

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{5} N E_F .$$

Portanto, usando os resultados do Exemplo 4.1, obtemos,

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{5} \times 2,65 \times 10^{28} \times 5,15 \times 10^{-19} = 8,19 \times 10^9 \text{ J m}^{-3} .$$

Então, a energia dos elétrons numa amostra de 1 cm^3 é

$$U = 8,19 \times 10^9 \times 10^{-6} = 8,19 \times 10^3 \text{ J} .$$