



Estudo analítico do comportamento eletrônico em rede cristalina 1D sob campos elétricos DC/AC

Analytical study of electronic behavior in 1D crystalline network under DC/AC electric fields

HUDSON RODRIGUES ARMANDO¹ CARLOS DERLI ALMEIDA CORNÉLIO¹

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília.

Resumo

O presente artigo tem por objetivo principal descrever analiticamente as características do comportamento eletrônico variando a forma das condições iniciais da amplitude de Wannier. O estudo incluiu duas condições iniciais: uma função Delta de Dirac e uma função gaussiana como amplitude de Wannier. Os resultados mostraram que o desvio quadrático médio da amplitude de Wannier em forma de função Delta de Dirac é uma função periódica dependente do tempo, enquanto que para a função gaussiana, a análise foi realizada através de imagens geradas pelo software gráfico Gnuplot. Os resultados aqui discutidos confirmam os dados previamente obtidos por métodos puramente numéricos. Por fim, apresentamos uma breve análise dos resultados obtidos após variar os parâmetros da fase κ e desvio padrão σ da módulo ao quadrado da amplitude de Wannier.

Palavras-chave: Oscilações de Bloch. Amplitude de Wannier. Método tight-binding. Função de onda

Abstract

The main objective of this article is to analytically describe the characteristics of electronic behavior by varying the initial conditions of the Wannier amplitude. The study included two initial conditions: a Dirac Delta function and a Gaussian function as the Wannier amplitude. The results showed that the mean square deviation of the Wannier amplitude in the form of a Dirac Delta function is a periodic function dependent on time, while for the Gaussian function, the analysis was performed through images generated by the graphical software Gnuplot. The results discussed here confirm the data previously obtained by purely numerical methods. Finally, we present a brief analysis of the results obtained after varying the parameters of the phase κ and standard deviation σ of the squared modulus of the Wannier amplitude.

Keywords: Bloch oscillations. Wannier amplitude. Tight-binding method. Wave function.

I. INTRODUÇÃO

I. Modelo de Drude

Em 1900 o físico P. Drude propôs um modelo teórico para descrever o comportamento dos elétrons nos metais com o intuito de tentar entender fenômenos como a condução elétrica e a condutividade térmica em estruturas metálicas. Porém, a sua proposta foi concebida apenas três anos após a descoberta do elétron feita por J.J. Thomson (TABACNIKS, 2005) e, nessa época, as únicas teorias físicas existentes para sustentar seus argumentos eram a Mecânica Newtoniana e a Termodinâmica, ou seja, teorias clássicas que concebiam os elétrons como partículas sólidas com comportamento semelhante ao dos gases (MERMIN; ASHCROFT, 2006).

Em sua teoria, Drude levou em consideração que deveria existir um tipo de partícula muito mais pesada que o elétron com carga positiva para compensar a carga negativa associada a ele. Dessa forma, quando os átomos de um elemento metálico são reunidos para formar um metal, os elétrons das camadas mais externas se desprendem dos seus átomos de origem e passam a vagar livremente pela cadeia atômica, enquanto os íons positivos permanecem imóveis e inalterados. Dessa forma, os elétrons que se movem nas camadas mais externas tem seu comportamento influenciado pela presença de um campo eletromagnético externo. Essa dinâmica pode ser descrita pela equação diferencial

$$m \frac{d}{dt} \vec{v} = e \left(E + \frac{\vec{v}}{c} \times B \right) + m \frac{\vec{v}}{\tau}$$

onde o termo τ representa o *tempo de relaxação*, ou seja, um amortecimento por atrito resultante das colisões com outras partículas.

No caso em que não há campo magnético, a velocidade v do elétron é dada por

$$v = e^{-\frac{t}{\tau}} \left(v_0 + \frac{e\tau}{m} E \right) - \frac{e\tau}{m} E$$

com densidade de corrente j (para o caso de tempos muito longos, ou seja, sem o termo transiente) dada por

$$j = -nev = \sigma E$$

onde n é a mobilidade eletrônica $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ e a equação $j = \sigma E$ é a também conhecida *Lei de Ohm*.

O estudo da dinâmica eletrônica é feito com base numa série de premissas restritivas; despreza-se o fenômeno do espalhamento dos elétrons causado pelas oscilações dos íons na rede cristalina, bem como a formação de *pólarons* resultantes do acoplamento das vibrações da rede. Outra premissa irreal é a consideração de que os íons da rede são imóveis. Estas e as várias outras limitações impostas ao modelo, possibilitam um certo grau de compreensão sobre muitos aspectos da dinâmica eletrônica.

Nesse artigo não faremos uma descrição detalhada do modelo de Drude, mas vale ressaltar que, por conta do seu considerável sucesso na época em que foi proposto, até hoje ele é utilizado por ser uma forma prática de descrever propriedades cuja compreensão mais

precisa demandaria uma análise com relevante grau de complexidade. Um dos principais avanços da teoria proposta por Drude foi justamente mostrar a ineficiência e limitação das abordagens clássicas para descrever propriedades do universo sub-atômico e, assim, enfatizar a necessidade de uma formulação quântica para tratar tais problemas.

II. Teoria Semi-Clássica da Condução Eletrônica

A ideia principal da descrição semi-clássica é analisar quanticamente a interação entre o elétron e a rede cristalina através do cálculo da banda de energia $\epsilon_n(k)$ (obtida por meio da solução da equação de Schrödinger com um potencial periódico), enquanto que a interação do elétron com o campo eletromagnético é tratada classicamente. Essa dupla abordagem é que motiva o nome “semi-clássica” na denominação da teoria. Em seu desenvolvimento teórico encontramos uma série de ferramentas que nos auxiliam a entender o comportamento do elétron na presença de campos eletromagnéticos externos, tais como as funções de Bloch e as funções de Wannier. Essas funções são conceitos fundamentais na teoria dos sólidos cristalinos e estão diretamente relacionadas à descrição quântica dos elétrons em um potencial periódico.

As funções de Bloch $\psi_k(r)$ descrevem os estados estacionários em um potencial periódico (SUZUKI; SUZUKI, 2006). Seus vetores de onda \vec{k} são bem definidos e satisfazem ao princípio da incerteza de Heisenberg, pois a incerteza em sua posição é total enquanto que a incerteza no vetor de onda é nula. Isso se deve ao fato de que na teoria proposta por Bloch, a probabilidade de se encontrar o elétron em qualquer ponto da rede cristalina é a mesma; e isso confere ao vetor \vec{k} uma natureza deslocalizada no espaço.

Em contraste com as funções de Bloch, as funções de Wannier (WANNIER, 1937; WANNIER, 1962) são localizadas no espaço real e não possuem a propriedade de unicidade, fato este que nos permite otimizar a sua localização. As funções eletrônicas de Bloch são autofunções comuns do operador de translação e do Hamiltoniano que são escolhidos como funções periódicas no espaço recíproco. Então, considerando-se a normalização, existe uma bijeção entre a posição de cada função de Bloch e o valor assumido pelo argumento, tornando possível adicionar uma fase dependente apenas do vetor de onda. No entanto, a relação mais notável entre as funções de Bloch e as funções de Wannier é que, devido à periodicidade, a função de Bloch de cada banda pode ser representada por uma série de Fourier cujos coeficientes são dados pelas funções de Wannier da respectiva banda.

Em 1959, o físico Walter Kohn publicou um artigo mostrando o resultado de suas pesquisas sobre o caso de um elétron num cristal unidimensional com simetria de inversão (KOHN, 1959). Nesse estudo ele demonstrou que é possível escolher convenientemente a fase das funções de Bloch de tal forma que se obtenha funções de Wannier reais simétricas ou anti-simétricas e exponencialmente localizadas. Embora não sejam nada triviais, as equações que levam a máxima localização das funções de Wannier permitem encontrar soluções analíticas para o problema.

As funções de Bloch da banda j e do vetor de onda k com período $L = \frac{2\pi}{a}$ podem ser expressas em uma série de Fourier:

$$\psi_{j,k}(x) = \sum_n w_{j,n} e^{ikna} \quad (1)$$

Assim, o n -ésimo coeficiente de Fourier dessa função é dado por

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

A função $w_{j,n}(x)$ da expressão (2) nada mais é do que a **Função de Wannier** da j -ésima banda e n -ésima célula.

Assim, podemos dizer que na teoria semi-clássica da condução eletrônica, as funções de Bloch fornecem uma base conveniente para descrever os estados eletrônicos em sólidos, enquanto as funções de Wannier fornecem uma representação mais localizada desses estados. A partir dessas representações, é possível desenvolver descrições semi-clássicas dos elétrons em sólidos, levando a uma compreensão mais intuitiva do transporte eletrônico e outras propriedades físicas.

Outra característica importante da teoria semi-clássica consiste na determinação simultânea da posição / *momentum* do elétron que não viola o princípio da incerteza. Isso é possível graças a um certo grau de imprecisão, ou seja, definindo a posição do elétron em relação a comprimento de onda λ dos campos externos aplicados, ao passo em que se define o vetor de onda \vec{k} em comparação às dimensões da zona de Brillouin.

Embora não seja o escopo do nosso estudo fazer uma análise detalhada do modelo semi-clássico, vale ressaltar alguns aspectos matemáticos dessa teoria que serão úteis aos desenvolvimentos que se seguem. Para dar início à nossa discussão, vamos considerar uma partícula sob a influência de um campo elétrico DC com um hamiltoniano dado por

$$H = H_k - eE na \quad (3)$$

sendo H_k o termo que satisfaz a periodicidade de Bloch da zona de Brillouin e a o parâmetro da rede.

Utilizando o operador de evolução temporal (GRIFFITHS; QUÂNTICA, 2011) dado por

$$\Psi(a, t) = e^{-i(H_k - eE na) \frac{t}{\hbar}} \Psi(a, 0) \quad (4)$$

onde o estado inicial $\Psi(a, 0)$ da vetor de onda $|k\rangle$ é expresso por

$$\Psi(a, 0) = e^{ika} \phi_k(a) \quad (5)$$

tal que a função ϕ_k também seja periódica, ou seja, $\phi_k(a) = \phi_k(a + r)$, sendo r um vetor da rede cristalina.

Agora, transladando o vetor pela rede através do operador de translação, temos

$$T(r) = \Psi(a, t) = \Psi(a, t) e^{i(k + \frac{eEt}{\hbar})a} \quad (6)$$

Isso indica que a função de onda evolui no tempo, mas com um vetor cuja dependência temporal é da forma

$$k(t) = k + \frac{eEt}{\hbar} \quad (7)$$

A equação (7) também é conhecida como **Relação de Peierls**, e por meio da sua derivada

em relação ao tempo, obtemos a segunda lei de Newton

$$\hbar \frac{dk}{dt} = eE \quad (8)$$

que também é chamada de *Equação do Movimento do Elétron* (ASHCROFT; MERMIN, 2022). A equação (8) informa que a taxa de variação do *momentum* k é dada por eE/\hbar que, por sua vez, pode ser identificado como $\frac{2\pi}{a}/T_B$. É por isso que o período das oscilações de Bloch pode ser expresso por

$$T_B = \frac{h}{eEa} \quad (9)$$

Em uma rede 1D no sistema *tight-binding* a relação de dispersão tem a seguinte estrutura

$$\epsilon(k) = -2|W| \cos(ka)$$

que será deduzida em detalhes mais adiante no presente artigo.

Aplicando as relações expressas em (9) e (7) na equação que descreve a *velocidade de grupo* (KITTEL; HOLBROW, 1963) dada por

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk}$$

obtemos

$$v(k) = \frac{2|W|a}{\hbar} \sin(k(t)a) = \frac{2|W|a}{\hbar} \sin\left(k_0a + \frac{eEat}{\hbar}\right)$$

$$v(t) = \frac{2|W|a}{\hbar} \left(\sin(k_0a) \cos\left(\frac{eEat}{\hbar}\right) + \sin\left(\frac{eEat}{\hbar}\right) \cos(k_0a) \right)$$

A partir da equação acima, é possível obter a evolução temporal da posição da onda integrando a velocidade $v(t)$ em relação ao tempo, assumindo $k_0 = 0$ como condição inicial:

$$s - s_0 = \frac{2|W|}{eE} (1 - \cos(\Omega t)) \quad (10)$$

Onde a frequência de Bloch foi representada por Ω , ou seja

$$\Omega = \frac{eEa}{\hbar} \quad (11)$$

Dessa forma, fica demonstrado que é possível obter, através da teoria semi-clássica, algumas respostas obtidas por meio da mecânica quântica.

II. Dinâmica Eletrônica em Sólidos Cristalinos

A dinâmica eletrônica em sólidos cristalinos é o ramo da física que estuda o comportamento dinâmico dos elétrons em um cristal, incluindo fenômenos como a resposta dos elétrons a campos elétricos e magnéticos externos, bem como o transporte de elétrons em resposta a uma perturbação (SALINAS, 1999).

Dentre as abordagens teóricas usadas para estudar a dinâmica eletrônica em sólidos cristalinos, uma das ferramenta mais valiosas para modelar esses sistemas é conhecida como método *tight-binding*. Este método fornece uma descrição eficaz e computacionalmente eficiente das propriedades eletrônicas em sólidos cristalinos, pois seu princípio mais elementar consiste na ideia de que os elétrons em um sólido têm forte interação apenas com os átomos mais próximos (SUTTON et al., 1988). Vejamos com um pouco mais de detalhe a formulação matemática desse método.

I. Método *tight binding*

O método *tigh binding* (ligação forte, em português) consiste em considerar que os átomos de uma cadeia atômica estão afastados o suficiente para que as interações entre si possam ser desprezadas e, dessa forma, a função de onda nas proximidades de cada átomo é essencialmente determinada pelo seu potencial (RIBEIRO, 2010).

Assim, de acordo com esse método, podemos obter uma boa aproximação para a função de onda de um conjunto atômico através da combinação linear dos orbitais de cada um desses átomos. Por essa razão, uma outra denominação desse método é **LCAO** (*linear combination of atomic orbitals*).

Para ilustrar uma aplicação do método *tight binding*, seja $\psi(x)$ a função de onda que descreve o comportamento do elétron situado no orbital eletrônico s de um átomo isolado, pois a simetria esférica desse orbital torna mais simples a argumentação matemática envolvida nos cálculos que seguirão.

A evolução temporal da função ψ pode ser analisada a partir da equação de Schrödinger dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = \epsilon\psi(x) \quad (12)$$

Assim, um cristal unidimensional formado por N átomos semelhantes ao descrito acima, dispostos periodicamente a uma distância interatômica a , terá um Hamiltoniano da forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_n V(x - na) \quad (13)$$

Cujas autofunções satisfazem a condição de periodicidade das funções de Bloch. Dessa forma, considerando a combinação linear dessas N autofunções, temos

$$\Phi_k(x) = \sum_n e^{ikna} \psi(x - na) \quad (14)$$

As funções de Bloch (14) podem ser combinadas para gerar uma autofunção Φ do hamiltoniano (13). Assim, temos

$$\Phi(x) = \sum_n \alpha_n \Phi_k(x) = \sum_n \alpha_n e^{ikna} \psi(x - na) \quad (15)$$

Assim como orbitais moleculares localizados, as funções de Wannier podem ser escolhidas de várias maneiras diferentes (MARZARI et al., 2012). Porém, na física do estado sólido,

há uma definição que é considerada a “original” (WANNIER, 1937). De acordo com essa referida definição, as funções de Wannier consistem no conjunto de funções usadas para expressar $\Phi(x)$ da equação (15) como uma combinação linear, onde k representa o vetor de onda.

Podemos calcular o valor esperado da energia para estabelecer a relação entre o vetor de onda k e a energia. Para isso, basta calcular a integral (sobre a zona de Brillouin) da equação de autovalores multiplicada pelo conjugado da função de onda, ou seja:

$$\int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = \int \psi^*(x) E(k) \psi(x) dx \quad (16)$$

Agora, substituindo a expressão (15) em (16) e levando em consideração que $V(x + na) \approx 0$ e que ψ é normalizada, podemos reduzir a expressão (16) a

$$E(k) - \epsilon = \sum_{n \neq 0} \int \psi^*(x) (H - H(x)) e^{ikna} \psi(x - na) dx \quad (17)$$

Levando em conta que o alcance da função ψ está restrito aos seus primeiros vizinhos, a equação anterior pode ser escrita da forma

$$E(k) - \epsilon = e^{ika} \int \psi^*(x) \psi(x - a) dx + e^{-ika} \int \psi^*(x) \psi(x + a) dx \quad (18)$$

E, além disso, pela simetria esférica do orbital que a função ψ ocupa, podemos assumir que $\psi(x - a) = \psi(x + a)$, portanto

$$E(k) - \epsilon = (e^{ika} + e^{-ika}) \int \psi^*(x) \psi(x + a) dx$$

$$E(k) = \epsilon + 2\alpha \cos(ka) \int \psi^*(x) \psi(x + a) dx \quad (19)$$

Onde o coeficiente α é o termo que preserva a coerência dimensional da *integral de hopping* que aparece no lado direito da equação acima. Esta integral é assim chamada por representar a probabilidade de salto do elétron entre sítios adjacentes da rede cristalina.

III. Funções de Onda livres da ação de campos elétricos

Ao estudar as funções de Bloch, concluímos que é fisicamente razoável supor que em um potencial que satisfaça a condição de periodicidade de Bloch, com parâmetro de rede a , dada por

$$V(x) = V(x + a)$$

a função de onda estacionária $\psi(x)$ satisfaça a seguinte condição:

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + a)|^2$$

Ou seja, realizar uma translação de comprimento a na rede cristalina equivale a introduzir uma fator de fase na função de onda expressa por $e^{i\vec{k}a}$. Essas considerações culminam na

formulação matemática do Teorema de Bloch dada pela equação

$$T(a)\phi(x) = e^{i\vec{k}a}\phi(x)$$

onde $T(a)$ representa o operador de translação da rede com parâmetro a .

Utilizando os limites da zona de Brillouin como condições de contorno, acabamos por identificar os valores de \vec{k} com a quantidade de sítios da rede, fato este que motiva a inserção do índice \vec{k} na função de onda $\phi_{\mathbf{k}}(x)$, que também pode ser expressa de forma mais sucinta na notação de Dirac como $|k\rangle$ (GRIFFITHS; QUÂNTICA, 2011).

Portanto, quando os estados estacionários satisfazem a equação de autovalores

$$H|k\rangle = E|k\rangle$$

Onde o operador H é o hamiltoniano do sistema que, na teoria tight-binding, pode ser expresso da forma

$$H = -w \sum_n |n+1\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n+1|$$

onde w representa o termo *hopping* de energia.

Então, usando o hamiltoniano *tight-binding* na equação de autovalores, obtemos:

$$\begin{aligned} -w \left(\sum_n |n+1\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n+1| \right) |k\rangle &= \epsilon(k)|k\rangle \\ -w \left(\sum_n e^{-ikna} |n+1\rangle + e^{-ik(n+1)a} |n\rangle \right) |k\rangle &= \epsilon(k)|k\rangle \\ -w \left(\sum_n e^{ik(n-1)a} |n\rangle + e^{-ik(n+1)a} |n\rangle \right) |k\rangle &= \epsilon(k)|k\rangle \\ -w \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) \sum_n e^{-ikna} |n\rangle &= \epsilon(k)|k\rangle \\ -2w \cos(ka) |k\rangle &= \epsilon(k)|k\rangle \end{aligned}$$

Portanto, o termo de dispersão, ou energia $\epsilon(k)$, do elétron numa rede cristalina isenta da ação de algum campo elétrico é dada por

$$\epsilon(k) = -2|w| \cos(ka) \quad (20)$$

que é uma função de período $2\pi/a$ no espaço dos k 's, cujos valores pertencem ao domínio da Zona de Brillouin.

Podemos admitir a expansão das autofunções nos estados de Wannier dada por

$$\phi_{\mathbf{k}}(x) = \sum_n g(k, n) w_n(x)$$

sendo o termo $w_n(x)$ o estado de Wannier localizado sobre o sítio n , que também pode ser

representado na notação de Dirac como $\langle x|n\rangle$.

Se a função escolhida para assumir a forma da amplitude de Wannier $g(k, n)$ for a expressão que representa a mudança de fase de uma rede cristalina periódica, ou seja, $g(k, n) = e^{ikna}$, então o teorema de Bloch é satisfeito e $w(x) = w(x + a)$.

Assim, reescrevendo a equação de autovalores fazendo $\phi_{\mathbf{k}}(x) = g(k, n)$, que é a função da amplitude de Wannier nas proximidades do sítio n , e limitando o somatório aos primeiros vizinhos de n , obtemos a expressão:

$$E(k)g(k, n) = \epsilon_n g(k, n) + w [g(k, n + 1) + g(k, n - 1)] \quad (21)$$

onde, graças à periodicidade da rede, podemos afirmar que $\epsilon_n = \epsilon_0$. Assim temos

$$E(k)g(k, n) = \epsilon_0 g(k, n) + w \left(e^{ik(n+1)a} + e^{ik(n-1)a} \right)$$

$$E(k)g(k, n) = \epsilon_0 g(k, n) + wg(k, n) \left(e^{ika} + e^{-ika} \right)$$

$$E(k)g(k, n) = \epsilon_0 g(k, n) + 2wg(k, n) \cos(ka)$$

Portanto

$$E(k) = \epsilon_0 + 2w \cos(ka) \quad (22)$$

Essa *Relação de Dispersão* expressa acima é uma função no espaços dos k 's com periodicidade igual à de uma zona de Brillouin, ou seja, $2\pi/a$.

IV. Funções de Onda sob a ação de um campo elétrico

Ainda nos primórdios da mecânica quântica, os estudos inovadores de Bloch mostraram que o vetor *quasi-momentum* caracteriza um estado translacional em um cristal perfeito representado por \vec{k} , que varia com o tempo de acordo com a equação clássica do movimento sob a ação de um campo elétrico \vec{E} . Dessa forma, restringindo-se a uma única banda de energia, o estado de Bloch com vetor de onda \vec{k}_0 pode evoluir no tempo ao longo dessa banda energética específica, tornando-se o estado de Bloch correspondente à evolução temporal de \vec{k} . Esse tratamento teórico é conhecido como *Modelo de Banda Simples* (NAZARENO; GALLARDO, 1989).

Sempre que a fronteira da zona Brillouin é alcançado, ocorre uma inversão da posição do vetor com período da oscilação de Bloch dado por

$$T = \frac{\hbar \vec{G}}{e|\vec{E}|}$$

onde \vec{G} é um vetor da zona recíproca.

Sabendo que a derivada de ϵ em relação ao vetor \vec{k} indica a velocidade associada com o estado de Bloch de energia ϵ , obtém-se também o movimento periódico no espaço direto.

Situação similar ocorre no caso de um campo elétrico alternado AC, onde a força elétrica dependente do tempo é dada por

$$F(t) = F \sin(\omega t)$$

Para dar um tratamento matemático mais formal ao problema, podemos partir da análise das soluções da equação de Schrödinger com as condições periódicas de contorno das funções de Bloch numa zona de Brillouin.

Assim, partimos da equação de Schrödinger dependente do tempo dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (23)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano dependente do tempo (LANDAU et al., 1980) dada por

$$\hat{H} = \left(\frac{1}{2m} \right) (\vec{p} - e\vec{A})^2 + v(\vec{r}) \quad (24)$$

com

$$v(\vec{r}) = v(\vec{r} + a) \quad \vec{A} = -\vec{E}t \quad (25)$$

Esse valor do vetor potencial \vec{A} decorre de uma expressão do eletromagnetismo que estabelece a sua relação com o vetor campo elétrico \vec{E} :

$$\vec{E} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (\text{se } \Phi=0) \quad \longrightarrow \quad \vec{A} = -\vec{E}t \quad (26)$$

Expandindo as soluções da função de onda em termos das autofunções de $H(t)$, onde t é um parâmetro:

$$H(t)\Phi_\alpha(\vec{r}, t) = \epsilon_\alpha(\vec{r}, t)\Phi_\alpha(\vec{r}, t) \quad (27)$$

onde

$$\Phi_\alpha(\vec{r}, t) = e^{ie\vec{A}\cdot\vec{a}/\hbar} \varphi_{\vec{k}(t)}(\vec{r}) \quad (28)$$

e $\varphi_{\vec{k}(t)}(\vec{r})$ é um estado de Bloch com vetor de onda $\vec{k}(t)$ e $\epsilon_\alpha(t) = \epsilon_{\vec{k}(t)}$. Desde que o Hamiltoniano seja estritamente periódico, podemos definir o vetor \vec{k} na zona de Brillouin aplicando a condição de contorno periódica tal que

$$T(\vec{R}_l)\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\varphi(\vec{r}) \quad (29)$$

onde o vetor \vec{k} satisfaz a *Relação de Peierls* (HOLSTEIN, 1959):

$$\vec{k} = \frac{e\vec{A}}{\hbar} + \vec{k}(t) \quad (30)$$

e $\vec{k}(t)$ evolui no tempo de acordo com a *Equação Clássica do Movimento*:

$$\frac{\hbar d\vec{k}}{dt} = e\vec{E} \quad (31)$$

Isso implica que, em $t = 0$ teremos $\vec{k} = \vec{k}(0)$. Ou seja, \vec{k} representa o vetor de onda em sua posição inicial. Expandindo a função de onda $\psi(\vec{r}, t)$ nas autofunções de $H(t)$:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) \phi_{\alpha}(t) = c_k \phi_k \quad (32)$$

Para escrever a equação de Schrödinger a partir dos termos dessa expansão, derivamos parcialmente a função $\psi(\vec{r}, t)$ em relação a t , obtendo

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \phi_k \frac{dC_k}{dt} + C_k \frac{d\phi_k}{dt} \quad (33)$$

Usando o *Truque de Fourier* (TONIDANDEL; ARAÚJO, 2012) na expressão acima

$$\int \phi_k^* \frac{\partial \psi}{\partial t} dk = \int \phi_k^* \phi_k \frac{dC_k}{dt} dk + \int C_k \phi_k^* \frac{d\phi_k}{dt} dk \quad (34)$$

e reescrevendo o lado esquerdo da equação (34) na notação de Dirac, temos:

$$\int \phi_k^* \frac{\partial \psi}{\partial t} dk = \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle \quad (35)$$

e, por fim, lembrando que

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \quad \phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (36)$$

Então

$$\int \phi_k^* \frac{\partial \psi}{\partial t} dk = \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle = \frac{dC_k}{dt} \int |u_k(\mathbf{r})|^2 + \frac{e\epsilon}{\hbar} \int C_k \phi_k^* \frac{d\phi_k}{dk} \quad (37)$$

A primeira integral do lado direito da equação acima é igual a 1, e reescrevendo a segunda integral usando a notação de Dirac obtemos

$$\left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle = \frac{dC_k}{dt} + \frac{e\epsilon}{\hbar} C_k \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \phi}{\partial k} \right. \right\rangle \quad (38)$$

multiplicando ambos os lados da equação por $i\hbar$:

$$i\hbar \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle = i\hbar \frac{dC_k}{dt} + i \frac{e\epsilon}{\hbar} C_k \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \phi}{\partial k} \right. \right\rangle \quad (39)$$

Ao se multiplicar uma constante pelo produto interno do lado esquerdo da equação, o mesmo pode ser reescrito como

$$\left\langle \phi_k \left| i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle = i\hbar \frac{dC_k}{dt} + i \frac{e\epsilon}{\hbar} C_k \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \phi}{\partial k} \right. \right\rangle \quad (40)$$

de acordo com a equação (23), podemos reescrever (40) como

$$\left\langle \phi_k \left| i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle = \langle \phi_k | H \psi \rangle = H \langle \phi_k | \psi \rangle \quad (41)$$

de onde obtemos

$$H \langle \phi_k | \psi \rangle = \epsilon_k C_k \quad (42)$$

mas

$$\langle \phi_k | \psi \rangle = C_k \quad (43)$$

Dessa forma, a equação (23) escrita em termos das autofunções de $H(t)$ é

$$i\hbar \frac{dC_k}{dt} + i \frac{e\vec{E}}{\hbar} C_k \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial \phi}{\partial k} \right. \right\rangle = \epsilon_k C_k \quad (44)$$

onde levamos em consideração a ortogonalidade de Bloch da função $\phi_{\vec{k}}(r)$ e restringimos parte do seu período a única banda. Mas para um cristal com inversão simétrica, o elemento de matriz $\langle \phi_k | \frac{\partial \phi}{\partial k} \rangle = 0$, de onde obtemos a seguinte equação diferencial de primeira ordem:

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = C_k \epsilon_k(t) \quad (45)$$

cuja solução para C_k é dada por

$$C_k(t) = C_k(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \epsilon_k(t') dt'} \quad (46)$$

sendo que o valor de ϵ_k em 1D dado pela aproximação *tigh – binding* é

$$\epsilon(k) = 2V \cos(ka) \quad (47)$$

onde V é o termo *hopping* (COSTA; MENDOZA, 2020).

Assim, a equação (46) fica

$$c_k(t) = c_k(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t 2V \cos(ka) dt} \quad (48)$$

que, para a condição inicial $t = 0$ possui uma solução da forma

$$C_k(t) = C_k(0) e^{-i\beta[\sin(ka) - \sin k(0)a]} \quad (49)$$

onde

$$\beta = \frac{2V}{Fa} \quad e \quad F = eE \quad (50)$$

Então, podemos reescrever a função de onda dada em (32) na equação (28) e o resultado para $C_k(t)$ obtido em (49). Ou seja,

$$\psi(x, t) = \sum_k C_k(0) e^{-i\beta[\sin(ak(t)) - \sin k(0)a]} e^{i \frac{eAx}{\hbar}} \phi_{k(t)}(x) \quad (51)$$

Podemos simplificar a expressão (51) utilizando-se para isso a equação (30) e, com o

intuito de deixar a notação menos carregada, pode-se substituir os termos $C_k(0)$ e $k(0)$ por C_k e k , respectivamente, obtendo assim

$$\psi(x, t) = \sum_k C_k e^{-i\beta[\sin(k - eA/\hbar)a - \sin ka]} e^{i\frac{eAx}{\hbar}} \varphi_{k(t)}(x) \quad (52)$$

onde $\varphi_k(x)$ é a onda de Bloch do vetor de onda \vec{k} .

Para simplificar a soma de senos dentro dos colchetes da equação (52) para, em seguida, realizar o somatório, é conveniente utilizar uma das identidades trigonométricas conhecida como Fórmula de Prostaferese (IEZZI, 2013) dada por

$$\sin z_1 - \sin z_2 = 2 \cos \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right) \sin \left(\frac{z_1 - z_2}{2} \right)$$

Portanto, temos

$$\sin \left(ka - \frac{eAa}{\hbar} \right) - \sin ka = 2 \cos \left(ka - \frac{eAa}{2\hbar} \right) \sin \left(-\frac{eAa}{2\hbar} \right)$$

Dessa forma, a função ψ passa a depender apenas da variável t e pode ser reescrita como

$$\psi(t) = \sum_k C_k e^{2i\beta \cos k(t) \sin \left(\frac{eAa}{2\hbar} \right)}$$

O termo que aparece no domínio da função seno expresso na relação acima aparecerá muitas vezes no decorrer deste trabalho. Portanto, é interessante sugerir neste momento uma mudança na notação até então utilizada para tornar as manipulações matemáticas que se seguirão mais fáceis de manipular. Assim, temos

$$\frac{eAa}{\hbar} = \frac{eEa}{\hbar} = \frac{eEa}{w} \cdot \frac{t}{\hbar/w}$$

Então, chamaremos

$$\eta = \frac{eEa}{w} \quad \tau = \frac{wt}{\hbar} \quad (53)$$

Também é possível expandir a função $\varphi_k(x)$ de Bloch em termos de uma função de Wannier na forma

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \sigma(x - na) \quad (54)$$

onde o termo $\sigma(x - na)$ representa o estado fundamental de um elétron que se move sob a influência de um potencial $U(x - na)$ de uma rede periódica de átomos com período a .

A função (52) pode ser reescrita como uma função dependente apenas do tempo e expandida em termos dos coeficientes n em vez de k . Usando a notação de Dirac podemos representar a amplitude dessa função na forma

$$C_n(t) = \langle n | \varphi(t) \rangle \quad (55)$$

Onde a função dos coeficientes $C_n(t)$ é chamada de n -enésima amplitude de Wannier da função $\psi(t)$.

A partir daqui, os cálculos desenvolvidos terão por objetivo chegar a uma expressão analítica que descreva a probabilidade de um elétron fazer transições para outras regiões da rede cristalina quando está sob a influência de um campo elétrico. O problema será abordado com duas condições de contorno distintas: A primeira, quando a amplitude de Wannier for uma função delta de Dirac da forma

$$C_n(t=0) = \delta_{n,0}$$

e a segunda quando essa mesma condição inicial for uma função gaussiana da forma

$$C_n(0) = e^{ikna} e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2\sigma^2}}$$

Feitas essas considerações, segue-se a análise do primeira premissa.

I. Condição inicial: Função Delta de Dirac

Seja a equação que representa a evolução temporal da função $\Psi(t)$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |n\rangle \quad (56)$$

Em $t = 0$, a autofunção $\Psi(0)$ é expressa como

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n C_n(0) |n\rangle \quad (57)$$

tal que o coeficiente $C_n(0)$ tem a forma

$$C_n(t=0) = \delta_{n,0} \quad (58)$$

Assim, partindo da Equação de Schrödinger, mas dessa vez usando a notação de Dirac

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (59)$$

e substituindo, na equação (59), a função $\Psi(t)$ dada pelo somatório expresso em (56) e operando ambos os lados da equação (59) com os autoestados *bra* $\langle n|$ e *ket* $|n'\rangle$, obtemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) (\langle n|n\rangle) |n'\rangle = \hat{H} \sum_n C_n(t) (\langle n|n\rangle) |n'\rangle \quad (60)$$

Onde \hat{H} é o hamiltoniano dado por

$$\hat{H} = - \sum_n w (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|) \quad (61)$$

e o termo τ_n representa o “gasto” energético dispendido pelo elétron para “saltar” de um sítio $n \rightarrow n+1$

Além disso, No caso cristalino sem a influência do campo elétrico, os auto-estados da energia k do sistema podem ser expressos pela expansão de Fourier

$$|k\rangle = \sum_n e^{ikna} |n\rangle \quad (62)$$

Os estados k estão associados ao *momentum* do elétron e existem tantos estados k quantos forem os sítios n da rede cristalina. Portanto, para obter a representação dos n sítios em função de k , basta aplicar a transformada inversa de Fourier na expressão (62), o que resulta em

$$|n\rangle = \sum_k e^{-ikna} |k\rangle \quad (63)$$

Dessa forma, quando se aplica o operador \hat{H} expresso pela equação (61) sobre o auto-estado k dado por (62) temos

$$\begin{aligned} \hat{H}|k\rangle &= -w \sum_{n',n} (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|) e^{ikna} |n\rangle \\ \hat{H}|k\rangle &= -w \sum_{n'} (|n'\rangle e^{ika(n'+1)} + |n'\rangle e^{ika(n'-1)}) \\ \hat{H}|k\rangle &= -w (e^{ika} - e^{-ika}) \sum_k e^{ikan'} |n'\rangle = \underbrace{-2w \cos(ka)}_{\epsilon(k)} |k\rangle \end{aligned}$$

Ou seja

$$\hat{H}|k\rangle = \epsilon(ka) |k\rangle \quad (64)$$

Onde o termo $\epsilon(ka)$ é a *Relação de Dispersão*, ou seja, a energia associada ao movimento do auto-estado k .

Agora, voltando ao lado esquerdo da equação (60), não é difícil verificar que essa expressão pode ser simplificada sabendo que se trata de uma função normalizada,. Assim, reescrevendo a equação diferencial resultante na notação de Newton (NETO, 2004) e utilizando a forma do operador \hat{H} expresso pelo lado direito da equação (61), temos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) (\langle n|n\rangle) |n'\rangle &= \hat{H} \sum_n C_n(t) (\langle n|n\rangle) |n'\rangle \\ i\hbar \dot{C}_n &= \sum_n (C_{n'} w |n\rangle \underbrace{\langle n+1|n'\rangle}_{n+1=n'} + C_{n'} w^* |n+1\rangle \underbrace{\langle n|n'\rangle}_{n=n'}) \\ i\hbar \dot{C}_n &= w C_{n+1} + w^* C_{n-1} \end{aligned}$$

Lembrando agora que uma auto-função $\Psi(t)$ pode ser expandida tanto na forma

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |n\rangle$$

quanto na sua correspondente forma dual (SAKURAI; COMMINS, 1995) dada por

$$\langle \Psi(t) | = \sum_n C_n^*(t) \langle n |$$

e pressupondo também que essa função seja normalizada ($\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$), então

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \sum_n C_n^* C_n \langle n | n \rangle = \sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (65)$$

É nesse sentido que se pode dizer que essa expressão representa a probabilidade do orbital ser encontrado no sítio n .

E assim, partindo novamente da equação de autovalores

$$\hat{H}|n\rangle = \epsilon(k')|n\rangle$$

torna-se viável descobrir a função que descreve o autoestado de energia $\epsilon(k')$:

$$\epsilon(k)|n''\rangle = \underbrace{\sum_{n,n',n''} C_n^* C_{n''} \langle n' | (w|n\rangle \langle n+1| + w^*|n+1\rangle \langle n|) |n''\rangle}_1$$

$$\epsilon(k)|n''\rangle = \sum_{n,n',n''} C_{n'}^* \underbrace{\langle n'|n\rangle}_{n=n'} C_{n''} \underbrace{\langle n+1|n''\rangle}_{n+1=n''} t' + \sum_{n,n',n''} C_{n'}^* \underbrace{\langle n'|n+1\rangle}_{n'=n+1} C_{n''} \underbrace{\langle n|n''\rangle}_{n=n''} \tau_n^*$$

$$\epsilon(k)|n''\rangle = \sum_n (w C_n^* C_{n+1} + w^* C_{n+1}^* C_n) \quad (66)$$

Utilizando a relação de completeza (SAKURAI; COMMINS, 1995) , podemos escrever o elemento de matriz do operador \hat{H} como

$$H_{m,n} = \langle n | \hat{H} | m \rangle = \sum_{k',k} \langle n | k \rangle \langle k | \hat{H} | k' \rangle \langle k' | m \rangle \quad (67)$$

No entanto, quando se aplica a *bra* $\langle n |$ na equação (62) e faz-se o mesmo aplicando o *bra* $\langle k |$ na equação (63), obtemos, respectivamente, os termos $\langle n | k \rangle$ e $\langle k | n \rangle$ presentes no lado direito da equação (67). Dessa maneira, o elemento de matriz do operador \hat{H} pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{H} | m \rangle &= \sum_k -w (e^{ika} + e^{-ika}) e^{ikan} e^{-ikam} = \sum_k -w (e^{ika} + e^{-ika}) e^{ika(n-m)} \\ \langle n | \hat{H} | m \rangle &= -\tau_n \left(\sum_k e^{ika[(n+1)-m]} + \sum_k e^{ika[(n-1)-m]} \right) \end{aligned} \quad (68)$$

E, sabendo que

$$\sum_k e^{ika(n-m)} = \delta_{n,m}$$

O elemento de matriz do operador \hat{H} será obtido por

$$\hat{H}_{n,m} = -w(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}) \quad (69)$$

Agora, voltando à equação (68) e fazendo uso da substituição de Peierls (PEIERLS; PEIERLS, 1955) dada por

$$k \rightarrow k - \frac{e\vec{A}}{\hbar}$$

obtem-se uma forma generalizada para o elemento de matriz $\hat{H}_{n,m}$ dada por

$$\hat{H}_{n,m} = -w \left(e^{i(ka - \frac{\eta\tau}{2})} \delta_{n+1,m} + e^{-i(ka - \frac{\eta\tau}{2})} \delta_{n-1,m} \right) \quad (70)$$

Utilizando as propriedades das funções de onda no espaço de posição (SAKURAI; COMMINS, 1995) obtemos

$$\epsilon(k) = - \sum_n (w \langle w|n \rangle^* \langle w|n+1 \rangle + w^* \langle w|n+1 \rangle^* \langle w|n \rangle)$$

$$\epsilon(k) = - \sum_{n,t} (w \langle n|w \rangle \underbrace{\langle w|n+1 \rangle}_{n'} + w^* \underbrace{\langle n+1|w \rangle}_{n'} \langle w|n \rangle)$$

Aplicando em seguida a relação de completeza introduzida pela somatório em t e considerando $n' = n$

$$\epsilon(k) = -\delta_{n,n'}(w + w^*)$$

$$\epsilon(k) = -\delta_{n,n'}(we^{i(ka - \frac{\eta\tau}{2})} + we^{-i(ka - \frac{\eta\tau}{2})})$$

$$\epsilon(k) = -2w\delta_{n,n'} \cos\left(ka - \frac{\eta\tau}{2}\right) \quad (71)$$

E no caso particular em que $n = n'$ a expressão (71) se reduz a

$$\epsilon(k) = -2w \cos\left(ka - \frac{\eta\tau}{2}\right) \quad (72)$$

Usando agora a expressão da energia obtida em (72) na equação que descreve o coeficiente $C_k(t)$ expressa em (46), chegamos à equação

$$C_k(\tau) = c_k(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau -2w \cos(ka - \frac{\eta\tau}{2}) dt} \quad (73)$$

Além do mais, a transformada de Fourier mostra uma forma de relacionar a amplitude C_n à sua forma recíproca em $t = 0$ dada por $C_{k(0)}$, ou seja

$$C_n = \sum_k e^{-ikna} C_k \quad \longleftrightarrow \quad C_{k(0)} = \sum_{n'} e^{ikn'a} C_{n'(0)}$$

Então, a equação (73) pode ser resolvida seguindo os mesmos passos da solução de (49),

ou seja:

$$C_n(t) = \sum_{k,n'} e^{ikn'a} C_{n'}(0) e^{-ikna} e^{i\frac{4V}{\hbar\Omega} \sin(\frac{\eta\tau}{2})} \cos(ka - \frac{\eta\tau}{2})$$

$$C_n(t) = \sum_{k,n'} C_{n'}(0) e^{ik(n'-n)a} e^{i\frac{4V}{\hbar\Omega} \sin(\frac{\eta\tau}{2})} \cos(ka - \frac{\eta\tau}{2}) \quad (74)$$

É fácil verificar que $\eta\tau$ possui unidade de frequência pois, sabendo que $A = -Et$, onde E é o campo elétrico

$$\eta\tau = -2\pi \frac{eEa}{h} t$$

Assim, sabendo também que $eE = F$, a frequência $\eta\tau$ pode ser escrita como

$$\Omega = -\frac{Fat}{\hbar} \quad (75)$$

Por conveniência, a função (74) pode ser reescrita com uma mudança de fase de $\pi/2$ e fazendo $n' - n = m$:

$$C_n(\tau) = \sum_{k,m} C_{m+n}(0) e^{i\frac{4V}{\hbar\eta\tau} \sin(\frac{\eta\tau}{2})} \sin(ka - \frac{\eta\tau}{2} + \frac{\pi}{2}) + ikma$$

Fazendo a substituição

$$\theta = ka - \frac{\eta\tau}{2} + \frac{\pi}{2}$$

De onde se tira

$$ka = \theta + \frac{\eta\tau}{2} - \frac{\pi}{2}$$

Dessa forma, chegamos na expressão

$$C_n(\tau) = \sum_n C_{m+n}(0) e^{i(\frac{\eta\tau}{2} - \frac{\pi}{2})} e^{i\frac{4V}{\hbar\eta\tau} \sin(\frac{\eta\tau}{2})} \sin\theta + im\theta$$

que pode ser escrita de forma mais resumida usando a identidade de Bessel (KREH, 2012):

$$J_{-m}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i(x \sin\theta + m\theta)} d\theta$$

Podemos justificar a passagem do somatório para a integral utilizamos a teoria dos limites no cálculo diferencial (CUMMINGS, 2019) que, basicamente, nos permite fazer uma variável k de uma função analítica em todos os pontos do seu domínio tender a zero e, com isso, transformar nosso somatório numa integral, ou seja:

$$\text{Se } \lim_{\kappa \rightarrow 0} \quad \text{então } \sum_{m,k} \longleftrightarrow \int_{-\pi}^{\pi}$$

Com isso, a expressão para a função $C_n(\tau)$ pode ser escrita na forma:

$$C_n(\tau) = \sum_m C_{m+n}(0) e^{i\left(\frac{\eta\tau}{2} - \frac{\pi}{2}\right)} J_{-m} \left[\frac{4V}{\hbar\eta\tau} \sin\left(\frac{\eta\tau}{2}\right) \right] \quad (76)$$

Cuja função conjugada é dada por

$$C_n^*(\tau) = \sum_m C_{m+n}^*(0) e^{-i\left(\frac{\eta\tau}{2} - \frac{\pi}{2}\right)} J_{-m} \left[\frac{4V}{\hbar\eta\tau} \sin\left(\frac{\eta\tau}{2}\right) \right] \quad (77)$$

Assim, a probabilidade associada ao n-ésimo sítio é obtida através do produto da equação (76) pela sua forma conjugada (77), obtendo

$$|C_n(\tau)|^2 = \sum_n |C_{m+n}(0)|^2 J_m^2 \left[\frac{4V}{\hbar\eta\tau} \sin\left(-\frac{\eta\tau}{2}\right) \right]$$

Portanto, partindo da função delta de Dirac $C_{m+n}(0) = \delta_{n,0}$ como condição inicial e substituindo $\eta\tau$ pela relação obtida em (75), a amplitude de probabilidade é dada por

$$|C_n(\tau)|^2 = J_n^2 \left[\frac{4V}{\hbar\eta\tau} \sin\left(\frac{Fat}{2\hbar}\right) \right] \quad (78)$$

Calculando agora o *Desvio Quadrático Médio* (GRIFFITHS; QUÂNTICA, 2011) dado por

$$\langle n^2 \rangle = \sum_n |C_n|^2 n^2$$

e fazendo uso da identidade das Funções de Bessel (KREH, 2012)

$$\sum_m J_m^2(z) m^2 = \frac{z^2}{2} \quad (79)$$

chegamos ao resultado

$$\langle n^2 \rangle = 8 \left(\frac{V}{Fa} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{Fat}{2\hbar} \right) \quad (80)$$

As equações (78) e (80) constituem os mesmo resultados obtidos por Dunlap e Kenkre (DUNLAP; KENKRE, 1986). O deslocamento quadrático médio é uma função periódica dependente do tempo, oscilando com a frequência de Bloch em uma amplitude proporcional à relação entre a largura da banda e a energia eEa .

Em particular, analisando o que foi obtido na expressão (78) para a probabilidade de Wannier na origem, vemos que a partícula retorna à origem realizando um movimento periódico caracterizado pelo período

$$T = \frac{2\pi\hbar}{Fa}$$

que é precisamente o período correspondente às oscilações de Bloch.

Para tratar o problema na ausência de campo elétrico, estuda-se o caso limite em que $E = 0$ nas equações (78) e (80). Mas, vale lembrar que de acordo com as equações expressas em (26), se $E = 0$ então $A = 0$ e, portanto, $\eta\tau = 0$. Assim, reescrevendo o argumento dentro dos colchetes da função de Bessel em (78) na forma do limite fundamental da função seno quando $\eta\tau$ tende a zero, obtemos

$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} \frac{4V}{\hbar\eta\tau} \cdot \sin\left(\frac{\eta\tau}{2}\right) = \frac{2Vt}{\hbar} \lim_{\eta\tau \rightarrow 0} \frac{\sin\left(\frac{\eta\tau}{2}\right)}{\frac{\eta\tau}{2}} = \frac{2Vt}{\hbar}$$

Vemos então que a n -ésima probabilidade de Wannier torna-se

$$|C_n(t)|^2 = J_n^2\left(\frac{2Vt}{\hbar}\right) \quad (81)$$

E o desvio quadrático médio

$$\langle n^2 \rangle_0 = 2 \left(\frac{Vt}{\hbar}\right)^2 \quad (82)$$

A equação (82) mostra que, à medida que o tempo aumenta, o desvio quadrático médio também cresce, fazendo com que a partícula “escape para o infinito”.

Esses resultados configuram a forma analítica para a probabilidade de que um elétron localizado inicialmente num ponto particular da rede ($n = 0$) possa fazer transições para outros locais da rede sob a ação de um campo elétrico uniforme. Além disso, vale lembrar que esses resultados foram obtidos como uma aproximação para uma única banda e que o papel do campo elétrico é fazer com que o elétron oscile no espaço real com uma frequência dada por eEa/\hbar . Dessa forma, quanto mais intenso for o vetor campo elétrico \vec{E} , maior será a frequência com que a partícula passa pela origem ($C_0 = 1$). Ou seja, a localização aumenta e, ao mesmo tempo, vemos que a probabilidade na origem está sempre próxima da unidade.

Analisando a equação (78), notamos que se a largura da banda for muito maior que a energia elétrica característica dada por eEa , obteremos um número par de zeros antes que a probabilidade alcance novamente o valor unitário. Nesse caso, costuma-se dizer que os elétrons realizam transições virtuais aos outros locais da rede. Em outras palavras, o campo elétrico age no sentido de remover as degenerescências dos níveis atômicos inibindo, portanto, os saltos entre vizinhos no mesmo estado.

O problema da localização dinâmica foi abordado nesse trabalho desconsiderando a existência da chamada *Escada Wannier-Stark* no espectro eletrônico de um cristal sob a ação de um campo elétrico. Em vez disso, usamos uma condição inicial particular da equação de Schrödinger dependente do tempo que é mais relevante para a análise de uma situação realista. A comportamento oscilatório apresentado (consequência direta do modelo de banda única assumido) deve ser válido durante um tempo t tal que

$$\int_0^t P_{v \rightarrow c}(t') dt' \ll 1 \quad (83)$$

Onde $P_{v \rightarrow c}$ é a probabilidade de transição dentro da banda energética por unidade de tempo.

Ensejamos que, ao considerar valores do campo elétrico suficientemente grandes, o tempo t presente um valor consideravelmente elevado, de tal modo que o modelo de banda única possa ser considerado como algo mais do que uma simples abstração matemática.

II. Condição inicial: Função Gaussiana

Agora, a análise da transição eletrônica na rede sob o efeito de um campo elétrico será feita partindo de uma função gaussiana como condição inicial do problema, ou seja

$$C_n^0 = e^{ikna} e^{-(n-n_0)^2/2\sigma^2} \quad (84)$$

onde $C_n^0 = C_n(0)$ e κ representa um fator de fase.

Aplicando essa condição inicial à relação (66), obtemos o termo de dispersão:

$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= \sum_n (w C_n^* C_{n+1} + w^* C_{n+1}^* C_n) \\ \epsilon(k) &= - \sum_n w e^{i\eta\tau} \underbrace{e^{-ikna} e^{-(n-n_0)^2/2\sigma^2}}_{C_n^*} \underbrace{e^{ik(n+1)a} e^{-(n+1-n_0)^2/2\sigma^2}}_{C_{n+1}} + \\ &\quad - \sum_n w e^{-i\eta\tau} \underbrace{e^{-ikna} e^{-(n-n_0+1)^2/2\sigma^2}}_{C_{n+1}^*} \underbrace{e^{ikna} e^{-(n-n_0)^2/2\sigma^2}}_{C_n} \end{aligned}$$

Fazendo a soma dos expoentes e deixando dentro do somatório apenas os termos que dependem de n :

$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= -w e^{i\eta\tau} e^{ika} \sum_n e^{ika - \frac{(n-n_0)^2}{\sigma^2} + \frac{(n-n_0)^2}{\sigma^2} + \frac{1}{2\sigma^2}} + \\ &\quad - W e^{-i\eta\tau} e^{-ika} \sum_n e^{ika - (n-n_0)^2/\sigma^2 + (n-n_0)^2/\sigma^2 + \frac{1}{2\sigma^2}} \\ \epsilon(k) &= -w \left(e^{i(ka+\eta\tau)} + e^{-i(ka+\eta\tau)} \right) \underbrace{\sum_n e^{ika - (n-n_0)^2/\sigma^2 + (n-n_0)^2/\sigma^2 + \frac{1}{2\sigma^2}}}_{\alpha} \end{aligned}$$

Portanto

$$\epsilon(k) = -2w\alpha \cos(ka + \eta\tau) \quad (85)$$

A forma fechada da n -ésima amplitude de Wannier no espaços dos k 's é dada por

$$f_k^0(t) = \langle k | \Psi(t) \rangle \quad (86)$$

que também pode ser expressa como uma relação com C_n^0 via transformada de Fourier da forma:

$$f_k^0(t) = \sum_n e^{ikn} C_n^0(t) \quad (87)$$

Como C_n^0 tem a forma da gaussiana expressa em (84), obtemos, após substituí-la em (87), teremos a expressão:

$$f_k^0(t) = \sum_n e^{ikn} e^{ikna} e^{-(n-n_0)^2/2\sigma^2}$$

Completando quadrados na expressão exponencial acima, podemos separar os n 's dos κ 's, ou seja:

$$f_k^0(t) = e^{-(\kappa-k)^2 \frac{\sigma^2}{2}} e^{-ikn_0} \quad (88)$$

A evolução temporal de $f_k^0(t)$ possui o termo de dispersão $\epsilon(k)$ como autovalor. Portanto, aplicando a função f_k^0 na equação de Schrödinger

$$-i\hbar \dot{f}_k = \epsilon(k) f_k$$

e reescrevendo-a de tal forma a ter $\tau = \frac{\omega t}{\hbar}$, obtemos:

$$i \frac{\partial f_k}{\partial \tau} = -2 \cos(ka + \eta \tau) f_k$$

Esta é uma equação diferencial de primeira ordem (BOYCE; DIPRIMA; MEADE, 2021) que pode ser resolvida aplicando-se o operador de integração em ambos os lados da equação:

$$\int \frac{\partial f_k}{f_k} = 2i \int \cos(ka + \eta \tau) \partial \tau$$

Com isso, encontramos a forma da função f_k :

$$f_k = e^{i \frac{4}{\eta} \sin(\frac{\eta \tau}{2}) \sin(k + \frac{\eta \tau}{2} + \frac{\pi}{2})} f_k^0 \quad (89)$$

onde f_k é dado pela expressão (88).

Portanto, a amplitude f_k^0 é uma função exponencial que possui a seguinte forma:

$$f_k = e^{i \frac{4}{\eta} \sin(\frac{\eta \tau}{2}) \sin(k + \frac{\eta \tau}{2} + \frac{\pi}{2}) - (\kappa - k)^2 \frac{\sigma^2}{2} - ikn_0} \quad (90)$$

De posse da expressão da amplitude no espaço dos k 's, podemos usar a transformada de Fourier inversa obtida em (87) para obter a forma da amplitude no espaço dos n 's. Ou seja,

$$C_n^0 = \sum_k e^{ikn} f_k^0 \quad (91)$$

$$C_n(\tau) = \sum_k e^{i \frac{4}{\eta} \sin(\frac{\eta \tau}{2}) \sin(k + \frac{\eta \tau}{2} - \frac{\pi}{2}) - (\kappa - k)^2 \frac{\sigma^2}{2} - ik(n - n_0)} dk \quad (92)$$

O produto da expressão (92) pela sua forma conjugada resulta no *Módulo ao Quadrado da Amplitude de Wannier*, que pode ser visualizada nas figuras (1), (2) e (3) para alguns parâmetros distintos da fase κ e desvio padrão σ representados nas figuras.

É interessante observar que os gráficos gerados acima a partir da expressão analítica dada em (92) confirmam os dados obtidos anteriormente por métodos numéricos (ROCHA, 2017). Pois ilustram a evolução temporal de um pacote de onda quando submetido à ação de um campo elétrico de intensidade $\eta_E = 0.01$.

O gráfico exposto na figura (1), ilustra um pacote de onda completamente localizado num sítio do cristal, ou seja, quando temos $\kappa = 0$ e $\sigma = 0$. Nesse caso, a oscilação tem a forma de uma onda estacionária. Numericamente, já foi observado que nessa situação o

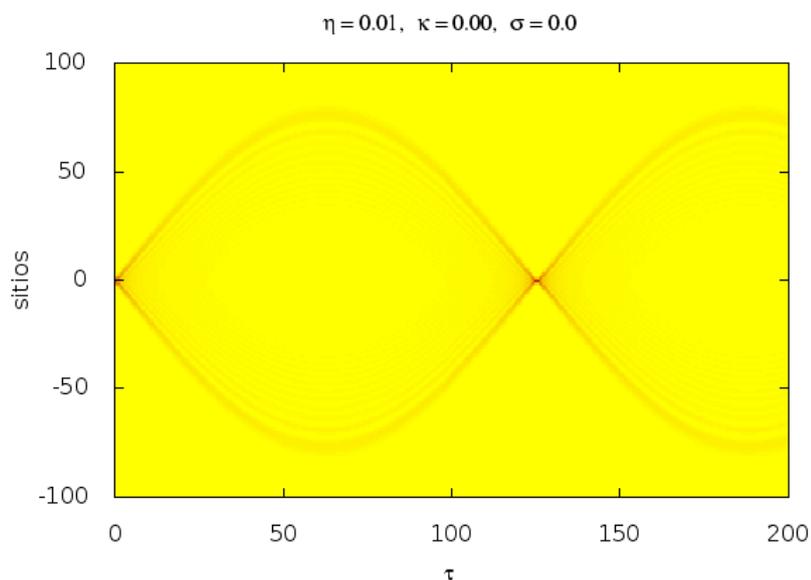


Figura 1: *Evolução do Pacote de Onda:* $\kappa = 0$; $\sigma = 0$

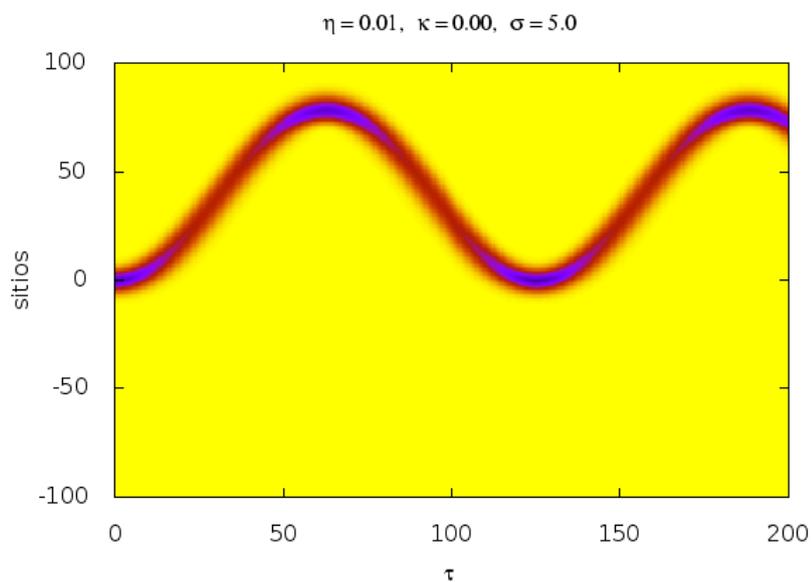


Figura 2: *Evolução do Pacote de Onda:* $\kappa = 0$; $\sigma = 5$

centro do pacote oscila periodicamente em torno de sua posição inicial.

Mas os gráficos (2) e (3) representam a situação do estado inicial do elétron numa rede com termo de dispersão $\sigma = 5$. Esses gráficos descrevem mais fielmente o comportamento do elétron em um cristal unidimensional exposto à ação de um campo elétrico.

Vale ainda ressaltar que no gráfico (3), além da dispersão não ser nula, foi imposta também a condição extra do termo de fase que representa a velocidade $\kappa = 0,25\pi$. Assim,

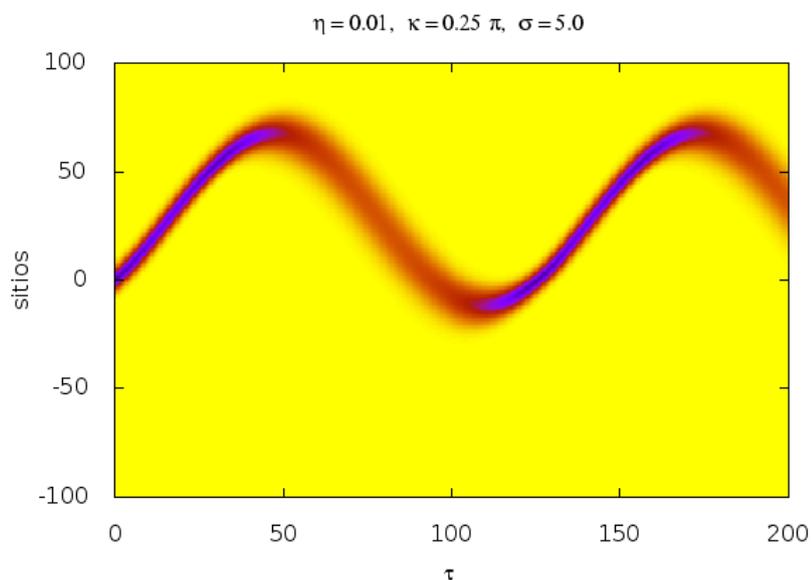


Figura 3: *Evolução do Pacote de Onda*: $\kappa = 0.25\pi$; $\sigma = 5$

após o pacote oscilar ele retorna na direção da velocidade κ .

É evidente, a partir das situações analisadas anteriormente, a importância das condições iniciais do pacote de onda na definição da natureza das oscilações de Bloch que ele realiza.

V. Conclusão

No estudo aqui realizado, foi apresentado um tratamento analítico do comportamento eletrônico numa rede cristalina onde consideramos tanto o caso geral da superposição de campos elétricos DC e AC, quanto o caso da ausência de campo elétrico interagindo com o sistema. A estratégia geral consistiu em utilizar a aproximação *tight-binding* para tratar o elétron quanticamente através da sua função de onda enquanto os íons da rede são admitidos como pontos imóveis espaçados periodicamente ao longo da cadeia atômica.

O principal objetivo do trabalho foi descrever analiticamente algumas das principais características do comportamento eletrônico variando a forma das condições iniciais da amplitude de Wannier. Assim, inicialmente analisamos o caso em que essa amplitude tem a forma de uma função Delta de Dirac. Partindo dessa premissa, concluímos que o desvio quadrático médio para essa condição inicial é uma função periódica dependente do tempo que oscila com uma frequência de Bloch em uma amplitude proporcional à largura da banda e a energia eEa , oferecendo assim uma expressão analítica para calcular a probabilidade de um elétron realizar transições para outros locais da rede cristalina quando está sob o efeito de um campo elétrico.

A outra condição inicial analisada nesse contexto foi a de uma função gaussiana como amplitude de wannier. No entanto, não foi deduzida aqui a forma fechada do desvio quadrático médio. A análise foi assim realizada através das imagens geradas com o auxílio

do software Gnuplot (RACINE, 2006) a partir da expressão da amplitude de wannier deduzida. Estudamos os resultados obtidos a partir da variação de alguns parâmetros da função de amplitude e verificamos que os mesmos confirmam os dados obtidos por métodos puramente numéricos em (ROCHA, 2017).

Podemos concluir que, mesmo diante das simplificações teóricas presentes nos modelos físicos, é possível obter uma expressão matemática altamente precisa para descrever os fenômenos observados. Esses modelos teóricos conseguem representar sistemas reais, como fios quânticos e super-redes, bem como fenômenos não lineares, como oscilações de Bloch e condutividade diferencial negativa. O aumento na publicação de artigos científicos nessa área demonstra não apenas o nível de interesse na pesquisa relacionada ao transporte eletrônico, mas também a eficácia das técnicas teóricas e computacionais utilizadas na expansão desse campo de estudo.

REFERÊNCIAS

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 2022. 5
- BOYCE, W. E.; DIPRIMA, R. C.; MEADE, D. B. *Elementary differential equations and boundary value problems*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021. 22
- COSTA, R. M.; MENDOZA, M. Dedução da matriz do hamiltoniano tight binding usando a discretização da equação de schrödinger. *Revista Brasileira de Ensino de Física, SciELO Brasil*, v. 42, 2020. 12
- CUMMINGS, J. *Real analysis: a long-form mathematics textbook*. [S.l.]: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2019. 18
- DUNLAP, D.; KENKRE, V. Dynamic localization of a charged particle moving under the influence of an electric field. *Physical Review B, APS*, v. 34, n. 6, p. 3625, 1986. 19
- GRIFFITHS, D.; QUÂNTICA, M. *2ª Edição*. [S.l.]: Editora Pearson Education, 2011. 4, 8, 19
- HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part ii. the “small” polaron. *Annals of physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 343–389, 1959. 10
- IEZZI, G. *Fundamentos de matemática elementar, 3: trigonometria*. [S.l.]: Atual, 2013. 13
- KITTEL, C.; HOLBROW, C. Elementary solid state physics: a short course. *American Journal of Physics*, v. 31, n. 8, p. 630–630, 1963. 5
- KOHN, W. Analytic properties of bloch waves and wannier functions. *Physical Review, APS*, v. 115, n. 4, p. 809, 1959. 3
- KREH, M. Bessel functions. *Lecture Notes, Penn State-Göttingen Summer School on Number Theory, NEC Labs*, v. 82, p. 161–162, 2012. 18, 19
- LANDAU, L. et al. *Teoria do campo*. [S.l.]: Ed. Mir, 1980. 10
- MARZARI, N. et al. Maximally localized wannier functions: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics, APS*, v. 84, n. 4, p. 1419, 2012. 6

- MERMIN, N. D.; ASHCROFT, N. W. Hans bethe's contributions to solid-state physics. *International Journal of Modern Physics B*, World Scientific, v. 20, n. 16, p. 2227–2236, 2006. 2
- NAZARENO, H.; GALLARDO, J. Bloch oscillations of an electron in a crystal under the action of an electric field. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 153, n. 1, p. 179–184, 1989. 9
- NETO, J. B. *Mecânica Newtoniana, Lgrangiana e Hamiltoniana*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. 15
- PEIERLS, R.; PEIERLS, R. E. *Quantum theory of solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1955. 17
- RACINE, J. *gnuplot 4.0: a portable interactive plotting utility*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2006. 25
- RIBEIRO, A. V. Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2010. 6
- ROCHA, G. F. Impacto da interação elétron-fônon na dinâmica eletrônica em redes cristalinas unidimensionais. *Dissertação de Mestrado - UnB*, 2017. 22, 25
- SAKURAI, J. J.; COMMINS, E. D. *Modern quantum mechanics, revised edition*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1995. 16, 17
- SALINAS, S. R. *Introdução à física estatística*. [S.l.]: Edusp, 1999. 5
- SUTTON, A. P. et al. The tight-binding bond model. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 1, p. 35, 1988. 6
- SUZUKI, M.; SUZUKI, I. S. Lecture note on solid state physics: mean-field theory. *System*, v. 6000, p. 1–15, 2006. 3
- TABACNIKS, M. H. *Os elementos na matéria*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2005. 2
- TONIDANDEL, D.; ARAÚJO, A. Conectando transformadas: Fourier e laplace. In: SN. *Congresso Brasileiro de Automática, Campina Grande, PB*. [S.l.], 2012. v. 1, p. 32–36. 11
- WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Physical Review*, APS, v. 52, n. 3, p. 191, 1937. 3, 7
- WANNIER, G. H. Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 34, n. 4, p. 645, 1962. 3