

O MODELO DE KRONIG-PENNEY

Ronaldo Sergio de Biasi

INTRODUÇÃO

Na aproximação de um elétron, o problema de determinar o movimento de um elétron em um cristal equivale ao de calcular as funções de onda e níveis de energia correspondentes para um elétron submetido a um potencial periódico com a periodicidade da rede cristalina. Essas funções de onda e energias são respectivamente as autofunções e autovalores da equação de Schrodinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

Infelizmente, a eq. (1) não pode ser resolvida explicitamente, mesmo em sua forma unidimensional, exceto para algumas formas particulares do potencial periódico $V(r)$. Dois desses casos excepcionais são aqueles em que $V(r)$ é senoidal (modelo de Mathieu) e retangular (modelo de Kronig-Penney). Os dois modelos apresentam praticamente as mesmas vantagens e desvantagens. A principal vantagem, naturalmente, está no fato de que podemos resolver exatamente a eq. (1). Assim, podemos investi-

gar de perto o comportamento dos elétrons no interior de um cristal, especialmente na faixa de energias intermediárias em que o modelo do elétron "quase livre" e o modelo do elétron "firmemente preso" não se aplicam. A principal desvantagem é que o potencial real a que o elétron está submetido não é nem senoidal nem retangular; mesmo assim, os resultados principais dos dois modelos refletem com bastante fidelidade o que realmente ocorre no interior de um cristal.

Neste trabalho vamos considerar o modelo de Kronig-Penney unidimensional, matematicamente mais simples que o modelo de Mathieu. O problema geral é formulado e resolvido a seguir. Em particular, mostra-se que os resultados são compatíveis, dentro das faixas de energia apropriadas, com as aproximações do elétron "quase livre" e "firmemente preso".

O PROBLEMA DE KRONIG-PENNEY EM UMA DIMENSÃO

No modelo de Kronig-Penney,¹⁻³ os átomos da rede cristalina são representados por uma série de poços de potencial (Fig. 1). Cada poço

tem profundidade V_0 e largura a . O centro de cada poço, que corresponde à posição de um átomo da rede, está a uma distância d (constante da rede) dos centros dos vizinhos mais próximos. Nos cálculos que se seguem, as energias são medidas a partir do topo dos poços.

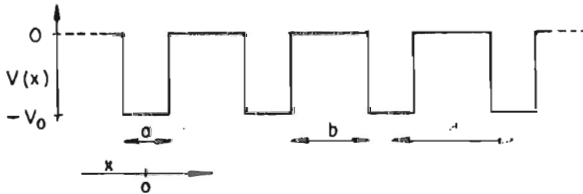


Figura 1 — O potencial cristalino no modelo de Kronig-Penney.

A equação de Schroedinger unidimensional para um elétron de energia E movendo-se em um potencial $V(x)$ é:

$$-\frac{[\hbar^2]}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

ou:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] = 0 \quad (2)$$

Vamos considerar primeiro o caso em que a energia (medida a partir do topo dos poços) é negativa.

Na região 1, $0 \leq x \leq a$, temos:

$$V(x) = -V_0$$

$$\frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E + V_0] = 0$$

$$\Psi_1 = A \cos \beta x + B \sin \beta x \quad (3)$$

$$\text{onde } \beta = \left[\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Na região 2, $a \leq x \leq a+b$, temos:

$$V(x) = 0$$

$$\frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

$$\Psi_2 = C \cosh \gamma x + D \sinh \gamma x \quad (5)$$

$$\text{onde } \gamma = \left[\frac{-2mE}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Como a função de onda e sua derivada devem ser contínuas na fronteira entre as regiões 1 e 2, temos:

$$\begin{cases} \Psi_1(a) = \Psi_2(a) \\ \Psi_1'(a) = \Psi_2'(a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} A \cos \beta a + B \sin \beta a = C \cosh \gamma a + D \sinh \gamma a \\ -\beta A \sin \beta a + \beta B \cos \beta a = \gamma C \sinh \gamma a + \gamma D \cosh \gamma a \end{cases}$$

Então:

$$C = \cosh \gamma a (A \cos \beta a + B \sin \beta a) - \frac{\beta}{\gamma} \sinh \gamma a \times (B \cos \beta a - A \sin \beta a) \quad (7)$$

$$D = \frac{\beta}{\gamma} \cosh \gamma a (B \cos \beta a - A \sin \beta a) - \sinh \gamma a (A \cos \beta a + B \sin \beta a) \quad (8)$$

Substituindo (7) e (8) em (5), temos:

$$\begin{aligned} \Psi_2(x) = & \cosh \gamma(x-a) [A \cos \beta a + B \sin \beta a] + \\ & + \frac{\beta}{\gamma} \sinh \gamma(x-a) [B \cos \beta a - A \sin \beta a] \quad (8a) \end{aligned}$$

De acordo com o teorema de Bloch, temos a condição de periodicidade

$$\begin{cases} \Psi_2(a+b) = \Psi_1(0) e^{ik(a+b)} \\ \Psi'_2(a+b) = \Psi'_1(0) e^{ik(a+b)} \end{cases}$$

Então:

$$\left[\cosh \gamma b (A \cos \beta a + B \sin \beta a) + \frac{\beta}{\gamma} \sinh \gamma b (B \cos \beta a - A \sin \beta a) \right] = A e^{ik(a+b)}$$

$$\left[\gamma \sinh \gamma b (A \cos \beta a + B \sin \beta a) + \beta \cosh \gamma b (B \cos \beta a - A \sin \beta a) \right] = \beta B e^{ik(a+b)}$$

ou:

$$\left[\cosh \gamma b \cos \beta a - \frac{\beta}{\gamma} \sinh \gamma b \sin \beta a - e^{ik(a+b)} \right] A + \left[\cosh \gamma b \sin \beta a + \frac{\beta}{\gamma} \sinh \gamma b \cos \beta a \right] B = 0$$

$$\left[\gamma \sinh \gamma b \cos \beta a - \beta \cosh \gamma b \sin \beta a \right] A + \left[\gamma \sinh \gamma b \sin \beta a + \beta \cosh \gamma b \cos \beta a - \beta e^{ik(a+b)} \right] B = 0$$

Para termos uma solução não-trivial, o determinante dos coeficientes deve ser igual a zero. Assim,

$$\cos k(a+b) = \cosh \gamma b \cos \beta a +$$

$$+ \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sinh \gamma b \sin \beta a$$

ou:

$$\cos kd = \cosh \gamma b \cos \beta a +$$

$$+ \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sinh \gamma b \sin \beta a = f_1(E) \quad (9)$$

No caso em que $E > 0$, podemos substituir γ por $i\alpha$, onde α é dado por:

$$\alpha = \left[\frac{2mE}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

Nesse caso, temos:

$$\cos kd = \cos \alpha b \cos \beta a -$$

$$- \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha b \sin \beta a = f_2(E) \quad (11)$$

As equações (9) e (11) podem ser usadas para calcular a energia para qualquer valor de k , ou, alternativamente, para obter o valor de k correspondente a uma dada energia E .

DISCUSSÃO

Antes mesmo de fazermos qualquer cálculo, podemos extrair duas conclusões das eq. (9) e (11):

- A cada valor do vetor de onda k pode corresponder mais de um valor de energia;
- Nem todas as energias são permitidas. Isto resulta do fato de que o lado direito das eq. (9) e (11) pode assumir valores fora da faixa $-1 < x < 1$, que correspondem a k imaginário (ondas atenuadas). Em outras palavras, existem certas faixas permitidas de energia, se-

paradas por regiões onde não existem soluções não-atenuadas (faixas proibidas).

Vamos agora examinar o comportamento do lado direito das eq. (9) e (11). Existem três parâmetros independentes:

- profundidade dos poços, V_0
- constante da rede, d
- largura dos poços, a

Vamos definir dois novos parâmetros em termos dos parâmetros acima:

$$\begin{aligned} \delta &= d/a \\ \sigma &= (2m V_0/\hbar^2)^{1/2} a \end{aligned}$$

Esses parâmetros expressam, respectivamente, a distância relativa dos poços de potencial e a intensidade relativa do potencial.

Vamos considerar primeiro o caso em que $\sigma \rightarrow 0$, com δ constante. Nesse caso, $\beta^2 \rightarrow -\gamma^2$, $\beta \rightarrow i\gamma$ e:

$$\begin{aligned} f_1(E) &\rightarrow \cosh \gamma b \cosh \gamma a + \sinh \gamma b \sinh \gamma a = \\ &= \cosh \gamma (b+a) = \cosh \gamma d \end{aligned}$$

Então:

$$\cos kd = \cosh \gamma d \tag{12}$$

Não há solução para a eq. (12), exceto no caso trivial $\gamma = 0$, $k = 0$. Por outro lado, no caso de energias positivas, $\beta^2 \rightarrow \alpha^2$, $\beta \rightarrow \alpha$ e:

$$\begin{aligned} f_2(E) &\rightarrow \cos \alpha b \cos \alpha a - \sin \alpha b \sin \alpha a = \\ &= \cos \alpha (b+a) = \cos \alpha d \end{aligned}$$

Então:

$$\cos kd = \cos \alpha a$$

$$k = \alpha$$

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

que é a relação entre k e E para elétrons livres.

Podemos ver que quando σ é pequeno estamos na região de validade da aproximação do elétron "quase livre"; não são permitidas soluções para energias negativas e as faixas proibidas são pequenas.

Vamos considerar agora o caso em que $\sigma \rightarrow \infty$ com δ constante. Nesse caso, temos:

$$f_1(E) \rightarrow -\frac{\beta}{2\gamma} \sinh \gamma b \sin \beta a \quad \text{onde } \beta \rightarrow \infty$$

e as únicas soluções permitidas, exceto para o caso trivial $\gamma = 0$, ocorrem para:

$$\begin{aligned} \sin \beta a &= 0 \\ \beta a &= n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Então:

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2m} - V_0$$

que são os níveis de energia discretos para uma partícula no interior de um poço quadrado infinitamente profundo.

Podemos ver que quando σ é grande estamos na região de validade da aproximação do elétron "firmemente preso"; não são permitidas soluções para energias positivas e as faixas proibidas são largas.

Vamos considerar agora o caso em que $\delta \rightarrow 1$ com σ constante. Nesse caso, $b \rightarrow 0$ e:

$$f_1(E) \rightarrow f_2(E) \rightarrow \cos \beta d$$

$$\cos kd = \cos \beta d$$

$$k = \beta$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0$$

o que corresponde a um elétron movendo-se em um potencial constante $-V_0$. Se deslocarmos a referência de energia para a base dos poços, teremos novamente a relação entre k e E para elétrons livres. Assim, quando $\delta \approx 1$, estamos na região de validade da aproximação do elétron "quase livre". A única diferença entre

este e o caso em que $\sigma \rightarrow 0$ está em que nossa escala de energia é deslocada de V_0 .

Vamos considerar agora o caso em que $\delta \rightarrow \infty$ com σ constante. Nesse caso, $b = d - a \rightarrow d$, $\cosh \gamma b \rightarrow e^{\gamma d/2}$, $\sinh \gamma b \rightarrow e^{\gamma d/2}$.

Então:

$$f_1(E) \rightarrow \cos \beta a + \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sin \beta a$$

Assim, os valores permitidos de energia são dados por:

$$\left| \cos \beta a + \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sin \beta a \right| \leq 1$$

ou:

$$\tan \beta a \approx \frac{2\gamma\beta}{\beta^2 - \gamma^2}$$

que é a equação que determina os níveis permitidos de energia no caso de um poço quadrado finito. Assim, para grandes valores de δ , o elétron pode ser considerado como praticamente preso a um poço particular, estamos novamente na região de validade da aproximação do elétron "firmemente preso".

Vamos agora rever nossas conclusões, examinando as diferentes situações que podem ocorrer quando (a) fazemos σ variar mantendo δ constante e (b) fazemos δ variar mantendo σ constante.

a) Variação de σ

1. σ pequeno. Região do elétron "quase livre". Não são permitidas soluções de energia negativa. Para energias positivas, temos uma série de largas faixas de energia, de forma aproximadamente parabólica, separadas por estreitas faixas proibidas.
2. σ nem muito pequeno nem muito grande. Região intermediária. São permitidas soluções positivas e negativas. As faixas proibidas são largas. Dependendo do valor de σ , uma

das faixas permitidas pode cruzar a linha $E = 0$. Esta é a região mais interessante, porque mostra a transição da região do elétron "quase livre" para a região do elétron "firmemente preso".

3. σ grande. Região do elétron "firmemente preso". São permitidas soluções positivas e negativas. Para energias negativas, temos uma série de estreitas faixas de energia, próximas dos níveis de energia discretos de um poço de potencial infinitamente profundo.

b) Variação de δ

1. δ pequeno. Região do elétron "quase livre". As mesmas observações que em (a1), exceto pelo fato de que a escala de energia é deslocada de V_0 .
2. δ nem muito pequeno nem muito grande. Região intermediária. As mesmas observações que em (a2).
3. δ grande. Região do elétron "firmemente preso". São permitidas soluções positivas e negativas. Para energias negativas, temos uma série de estreitas faixas de energia, próximas dos níveis discretos de um poço quadrado finito.

É possível demonstrar que nos casos limite (1) e (3) o modelo de Kronig-Penney fornece os mesmos resultados que as aproximações do elétron "quase livre" e "firmemente preso", respectivamente. Entretanto, a matemática envolvida é muito complicada. Assim, vamos mostrar que isto é verdade para o modelo mais simples, que será apresentado a seguir. Vamos usar o mesmo modelo para realizar alguns cálculos quantitativos para a região intermediária.

O MODELO DE KRONIG-PENNEY SIMPLIFICADO

Nosso ponto de partida serão as eq. (9) e (11):

$$\cos kd = \cosh \gamma b \cos \beta a + \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sinh \gamma b \sin \beta a \quad (9)$$

$$\cos kd = \cos \alpha b \cos \beta a - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha b \sin \beta a \quad (11)$$

Vamos supor que fazemos $V_0 \rightarrow \infty$ e $a \rightarrow 0$, de tal forma que o produto $V_0 a$ permaneça finito. Nesse caso, teremos:

$$\begin{aligned} \beta &\rightarrow \infty \\ \beta a &\rightarrow 0 \\ b &\rightarrow d \\ \cos \beta a &\rightarrow 1 \\ \sin \beta a &\rightarrow \beta a \end{aligned}$$

Então:

$$\begin{aligned} \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sin \beta a &\rightarrow \frac{-\beta^2}{2\gamma\beta} \times \beta a = -\frac{\beta^2 a}{2\gamma} = \\ &= -\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} \frac{a}{2\gamma} \end{aligned}$$

Mas como $E + V_0 \rightarrow V_0$ quando $V_0 \rightarrow \infty$,

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sin \beta a \rightarrow -\frac{m V_0 a}{\hbar^2 \gamma}$$

Assim, neste limite temos:

$$\cos kd = \cosh \gamma d - \frac{\eta}{\gamma} \sinh \gamma d = g_1(\gamma d) \quad (13)$$

onde:

$$\eta = \frac{m V_0 a}{\hbar^2}$$

Para energias positivas, o mesmo limite, quando aplicado à eq. (11), leva a:

$$\cos kd = \cos \alpha d - \frac{\eta}{\alpha} \sin \alpha d = g_2(\alpha d) \quad (14)$$

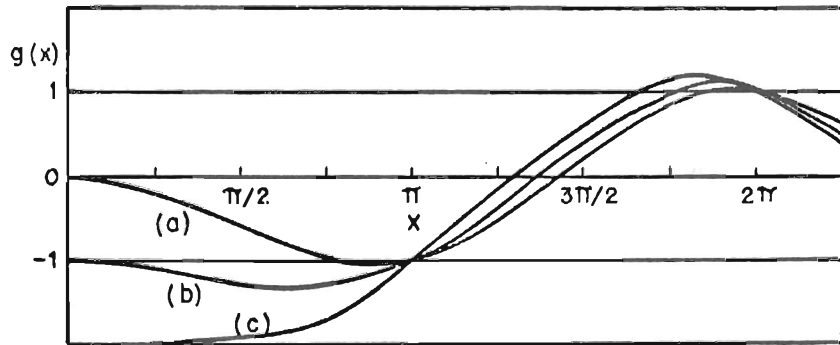
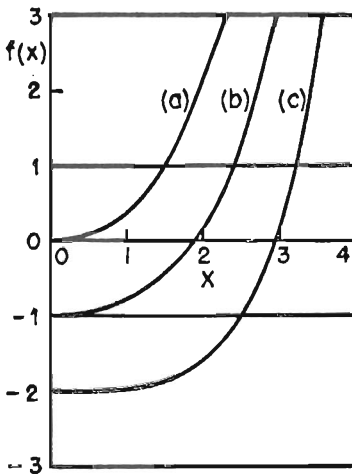


Figura 2 – a. A função $g_1(\gamma d) = f(x) = \cosh x - (\eta d \sinh x)/x$.
 b. A função $g_2(\alpha d) = g(x) = \cos x - (\eta d \sin x)/x$.
 (a) $\eta d = 1$; (b) $\eta d = 2$; (c) $\eta d = 3$.

Estamos agora (finalmente!) em posição de fazer algumas afirmações quantitativas a respeito das faixas de energia. Vamos supor um valor fixo para ηd e plotar o lado direito das eq. (13) e (14) em função de γd e αd , respectivamente. O resultado aparece na Fig. 2, para $\eta d = 1, 2, 3$. Os valores permitidos para a energia são aqueles para os quais $-1 < g(x) < +1$. Os gráficos correspondentes de $E = f(k)$ aparecem na Fig. 3. É fácil ver na Fig. 3 que a faixa em que ηd é grande é aquela em que a aproximação do elétron "firmemente preso" se aplica; valores médios de ηd correspondem à região intermediária; pequenos valores de ηd correspondem à aproximação do elétron "quase livre". Vamos agora examinar mais de perto cada uma dessas regiões.

a) ηd grande. Região do elétron "firmemente preso" (para energias negativas).

Vamos começar com a eq. (13):

$$\cos kd = \cosh \gamma d - \frac{\eta}{\gamma} \sinh \gamma d \quad (13)$$

É evidente que não teremos uma solução não-atenuada a menos que $\gamma \rightarrow \eta$ quando $\eta \rightarrow \infty$. Assim, no limite em que ηd é grande, podemos substituir γ por η no lado direito de (13), obtendo:

$$\cos kd = \cosh \eta d - \frac{\eta}{\gamma} \sinh \eta d$$

Mas para $\eta d \gg 1$, $\cosh \eta d \rightarrow \sinh \eta d \rightarrow e^{\eta d}/2$. Assim,

$$\cos kd = \frac{e^{\eta d}}{2} \left(1 - \frac{\eta}{\gamma}\right)$$

$$\gamma = \eta + 2\eta e^{-\eta d} \cos kd \approx \eta + 2e^{-\eta d} \cos kd$$

Nesse caso,

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \gamma^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\eta^2 + 4\eta^2 e^{-\eta d} \cos kd + 4\eta^2 e^{-2\eta d} \cos^2 kd \right]$$

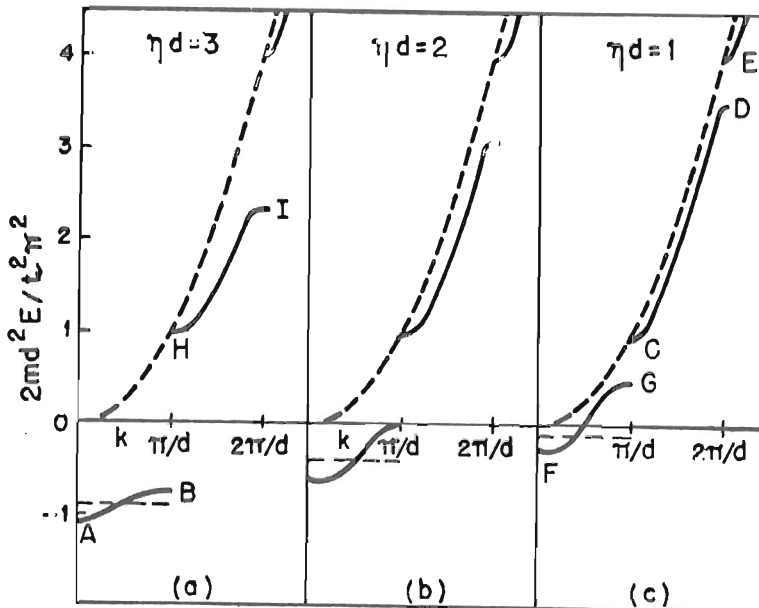


Figura 3 – Faixas de energia no modelo de Kronig-Penney simplificado. (a) $\eta d = 3$; (b) $\eta d = 2$; (c) $\eta d = 1$.

Como ηd é grande, podemos desprezar o último termo do lado direito, obtendo a expressão aproximada:

$$E = -\frac{\hbar^2 \eta^2}{2m} \left[1 + 4e^{-\eta d} \cos kd \right] \quad (15)$$

Para valores grandes de ηd , os valores permitidos de E tendem para um nível discreto $E = -\hbar^2 \eta^2 / 2m$. À medida que ηd diminui, os valores permitidos se espalham em uma faixa de largura $8e^{-\eta d}$.

Vamos ver agora como podemos chegar ao mesmo resultado usando a aproximação do elétron "firmemente preso". O potencial periódico que estamos considerando aparece na Fig. 4. Este potencial consiste em uma série de poços muito estreitos, de área $V_0 a = \hbar^2 \eta / m$, com um espaçamento d igual à constante da rede. Na aproximação do elétron "firmemente preso", calculamos a energia ϵ_a e função de onda ψ para um poço em particular; os outros poços são considerados como um potencial perturbador V' . Os níveis permitidos de energia são dados por:

$$E = \epsilon_a - \alpha - \sum_{x_\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_\ell} \gamma_\ell \quad (16)$$

onde:

$$\alpha = -\Psi^*(\vec{x}) V'(\vec{x}) \Psi(\vec{x}) d^3 x$$

$$\gamma_\ell = -\Psi^*(\vec{x} - \vec{x}_\ell) V'(\vec{x}) \Psi(\vec{x}) d^3 x$$

Para resolvermos a equação (16), precisamos conhecer as funções de onda e energias para um poço infinitamente estreito. A solução aparece na referência 1. Para um poço de profundidade V_0 e largura a , no limite $V_0 \rightarrow \infty$, $a \rightarrow 0$, temos:

$$\Psi(x) = \eta^{1/2} e^{-\eta|x|}$$

$$E = -\frac{\hbar^2 \eta^2}{2m}$$

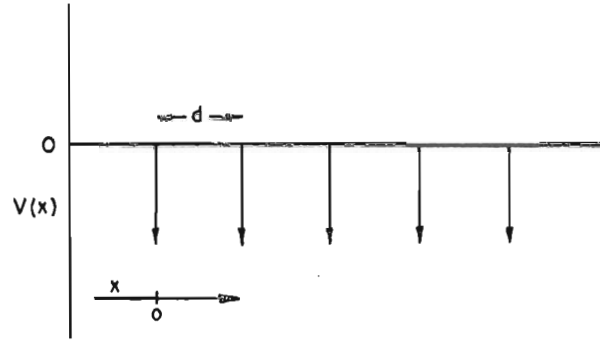


Figura 4 – O potencial cristalino no modelo de Kronig-Penney simplificado.

onde

$$\eta = m V_0 a / \hbar^2$$

Vamos calcular α e γ_ℓ . O potencial perturbador V' pode ser expresso na forma

$$V'(x) = \frac{\hbar^2 \eta}{m} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(x - pd)$$

Então:

$$\alpha = - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) V'(x) \Psi(x) dx =$$

$$= \frac{\hbar^2 \eta^2}{ma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta|x|} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(x - pd) e^{-\eta|x|} dx =$$

$$= \frac{\hbar^2 \eta^2}{ma} \sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-2\eta|pd|} =$$

$$= \frac{2\hbar^2 \eta^2}{ma} \sum_1^{\infty} e^{-2\eta pd} =$$

$$= \frac{2\hbar^2 \eta^2}{ma} \left[\frac{e^{-2\eta d}}{1 - e^{-2\eta d}} \right]$$

Para ηd grande, temos:

$$\alpha \simeq \frac{2\hbar^2 \eta^2}{m} e^{-2\eta d} \quad (17)$$

Para ηd grande, precisamos considerar apenas os termos γ_ℓ para os quais ℓ é um vetor que termina no vizinho mais próximo. Nesse caso, o somatório da eq. (16) se reduz a $2\gamma_d \cos kd$. Vamos calcular γ_d :

$$\begin{aligned} \gamma_d &= - \int \Psi^*(x-d) V'(x) \psi(x) dx = \\ &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta|x-d|} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(x-pd) e^{-\eta|x|} dx = \\ &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta|pd-d|} e^{-\eta|pd|} = \\ &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \left[\sum_{-\infty}^{-1} e^{-\eta|pd-d|} e^{-\eta|pd|} + \right. \\ &+ \left. \sum_1^{\infty} e^{-\eta|pd-d|} e^{-\eta|pd|} \right] = \\ &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \left[\sum_1^{\infty} e^{-\eta(pd+d)} e^{-\eta pd} + \right. \\ &+ \left. \sum_1^{\infty} e^{-\eta(pd-d)} e^{-\eta pd} \right] = \\ &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \left[e^{-\eta d} \sum_1^{\infty} e^{-2\eta pd} + \right. \\ &+ \left. e^{\eta d} \sum_1^{\infty} e^{-2\eta pd} \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \left[e^{-\eta d} \frac{e^{-2\eta d}}{1-e^{-2\eta d}} + \right. \\ &+ \left. e^{\eta d} \frac{e^{-2\eta d}}{1-e^{-2\eta d}} \right] = \\ &= \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} \left[\frac{e^{-\eta d} + e^{-3\eta d}}{1-e^{-2\eta d}} \right] \end{aligned}$$

Para ηd muito grande, temos:

$$\gamma_d \simeq \frac{\hbar^2 \eta^2}{m} e^{-\eta d} \quad (18)$$

De acordo com as eq. (16), (17) e (18), temos:

$$\begin{aligned} E &= \epsilon_a - \alpha - 2\gamma_d \cos kd = \\ &= -\frac{\hbar^2 \eta^2}{2m} - \frac{2\hbar^2 \eta^2}{m} e^{-2\eta d} - \frac{2\hbar^2 \eta^2}{m} e^{-\eta d} \end{aligned}$$

Mas para ηd grande, $\alpha \ll 2\gamma_d \cos kd$. Assim,

$$E \simeq \frac{\hbar^2 \eta^2}{2m} \left[1 + 4 e^{-\eta d} \cos kd \right]$$

que é exatamente a expressão que encontramos com o modelo de Kronig-Penney [eq. (15)].

b) ηd pequeno. Região do elétron "quase livre" (para energias positivas).

Vamos começar com a eq. (14):

$$\cos kd = \cos \alpha d - \frac{\eta}{\alpha} \sin \alpha d = g_2(\alpha d) \quad (14)$$

Observe inicialmente que para elétrons totalmente livres ($\eta = 0$) temos $k = \alpha$ e $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, o que constitui o limite correto.

Observe agora que para $\alpha d = 2n\pi$, $g_2(\alpha d)$ é igual a 1; para αd pouco menor que $2n\pi$, $g_2(\alpha d)$ é maior que 1 e não existem soluções não atenuadas. Por outro lado, para $\alpha d = (2n+1)\pi$, $g_2(\alpha d)$ é igual a -1 e para αd pouco menor que $(2n+1)\pi$, $g_2(\alpha d)$ é menor que -1 e novamente temos uma faixa proibida. Assim, para energias positivas temos uma série de faixas proibidas, metade das quais pouco abaixo de $\alpha = 2n\pi/d$ e metade pouco abaixo de $\alpha = (2n+1)\pi/d$. Em outras palavras, existe uma descontinuidade em E cada vez que $\alpha = n\pi/d$, onde n é um inteiro qualquer. A eq. (14) mostra também que a descontinuidade é pequena para η pequeno ou para α grande (alta energia). Esta é a região do elétron "quase livre".

Na aproximação do elétron "quase livre", supomos que as funções de onda não perturbadas têm a forma e^{ikx} e consideramos o potencial periódico $V(x)$ como uma perturbação. Os resultados, usando a teoria das perturbações, mostram que existe uma descontinuidade na energia cada vez que k atravessa a fronteira de uma zona. Mas as fronteiras das zonas são dadas por

$$k_n = \frac{n\pi}{d} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Assim, as descontinuidades ocorrem para

$$k = \frac{n\pi}{d}$$

Como na aproximação do elétron "quase livre" (η pequeno) temos $k \approx \alpha$, a condição acima é a mesma que deduzimos a partir do modelo de Kronig-Penney.

c) Região intermediária.

A região intermediária corresponde a pequenas energias (positivas ou negativas) quando ηd é pequeno. Neste caso, temos uma faixa inferior que começa na região $E < 0$ e se estende até a região $E > 0$. O elétron nesta faixa não está nem "firmemente preso" nem "quase livre".

Vamos agora examinar as funções de onda nas diferentes regiões. As funções de onda podem ser calculadas aplicando-se a condição de periodicidade às eq. (3) e (8a) e tomando-se o limite quando $V_0 \rightarrow \infty$, $a \rightarrow 0$. O resultado, normalizado para que $N \int_0^d \Psi(x)^2 dx = 1$, aparece na referência 1:

Para $E < 0$:

$$\Psi_k(x) = \frac{\gamma^{1/2}}{N^{1/2}} \times \frac{\text{senh}\gamma(d-x) + e^{ikd}\text{senh}\gamma x}{\{(\text{senh}\gamma d \cosh\gamma d - \gamma d) + \text{cos}kd(\gamma d \cosh\gamma d - \text{senh}\gamma d)\}^{1/2}} \quad 0 \leq x \leq d \quad (19)$$

Para $E > 0$:

$$\Psi_k(x) = \frac{\alpha^{1/2}}{N^{1/2}} \times \frac{\text{sen}\alpha(d-x) + e^{ikd}\text{sen}\alpha x}{\{(\alpha d - \text{sen}\alpha d \text{cos}\alpha d) + \text{cos}kd(\text{sen}\alpha d - \alpha d \text{cos}\alpha d)\}^{1/2}} \quad 0 \leq x \leq d \quad (20)$$

Vamos considerar primeiro a faixa inferior. De particular interesse são as funções de onda quando $k = 0$ e $k = \pi/d$. Para $k = 0$, temos:

$$\Psi_{10}(x) = \frac{\gamma^{1/2}}{N^{1/2}} \frac{2^{1/2} \cosh \gamma \left(\frac{d}{2} - x\right)}{(\text{senh}\gamma d + \gamma d)^{1/2}} \quad 0 \leq x \leq d \quad (21)$$

Para $k = \pi/d$, temos:

$$\Psi_{1\pi}(x) = \frac{\gamma^{1/2}}{N^{1/2}} \frac{2^{1/2} \text{senh}\gamma \left(\frac{d}{2} - x\right)}{(\text{senh}\gamma d - \gamma d)^{1/2}} \quad 0 \leq x \leq d \quad (22)$$

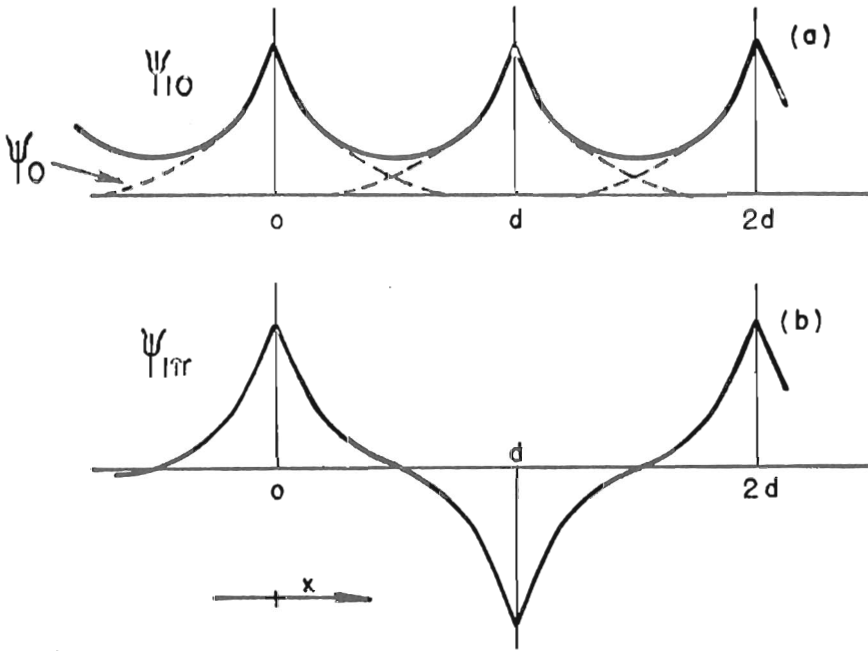


Figura 5 — Funções de onda do modelo de Kronig-Penney simplificado, para o caso do elétron "firmemente preso".

Em primeiro lugar, observamos que para $\gamma d \rightarrow \infty$, temos para x pequeno:

$$\Psi(x) \rightarrow \frac{\gamma^{1/2}}{N^{1/2}} e^{-\gamma x} = \frac{\eta^{1/2}}{N^{1/2}} e^{-\eta x} = \psi_0(x) \quad (23)$$

onde $\psi_0(x)$ é a função de onda para um poço isolado.

Para γd grande mas não infinito, a função de onda permanece finita na região entre os poços, embora apresente ainda uma grande amplitude em $x = \eta d$. Em outras palavras, o elétron pode passar de poço para poço por efeito túnel, mas ainda é muito mais provável encontrá-lo no interior de um poço em particular. Esta situação corresponde à faixa inferior da Fig. 3a (faixa AB). ψ_{10} corresponde ao ponto A; $\psi_{1\pi}$ ao ponto B. Essas funções de onda aparecem na Fig. 5. Esta é a região do elétron "firmemente preso".

Vamos considerar agora a segunda faixa de baixo para cima. Como podemos ver na Fig. 3,

a base desta faixa corresponde a $k = \pi/d$ e o topo a $2\pi/d$ (que é equivalente a 0 na representação reduzida). Para $k = \pi/d$, temos:

$$\Psi_{2\pi}(x) = \frac{\alpha^{1/2}}{N^{1/2}} x \frac{\text{sen}\alpha(d-x) - \text{sen}\alpha x}{\{\alpha d - \text{sen}\alpha \text{dcos}\alpha d - \text{sen}\alpha d + \alpha \text{dcos}\alpha d\}^{1/2}} \quad 0 \leq x \leq d \quad (24)$$

Para $k = 0$ (ou $2\pi/d$), temos:

$$\Psi_{20}(x) = \frac{\alpha^{1/2}}{N^{1/2}} x \frac{\text{sen}\alpha(d-x) + \text{sen}\alpha x}{\{\alpha d - \text{sen}\alpha \text{dcos}\alpha d + \text{sen}\alpha d - \alpha \text{dcos}\alpha d\}^{1/2}} \quad 0 \leq x \leq d \quad (25)$$

Em primeiro lugar, vamos observar que para $\eta d = 0$ ou $\alpha d \rightarrow \infty$, temos

$$\Psi(x) \rightarrow \frac{1}{N^{1/2}d^{1/2}} e^{ikx} = \Psi_f(x) \quad (26)$$

onde $\psi_f(x)$ é a função de onda de um elétron livre.

Para ηd pequeno mas diferente de zero, a função de onda ainda é uma onda progressiva, semelhante à solução para o elétron livre, a não ser nas proximidades dos limites da faixa. Como já vimos, as bases das diferentes faixas são caracterizadas por $\alpha = n\pi/d$. Em particular, $\alpha = \pi/d$ corresponde à base da segunda faixa. Assim, $\alpha = \pi/d$ na eq. (24). Se fizermos $\alpha = \pi/d$ em (24), teremos uma indeterminação da forma $0/0$. Mas se tomarmos o limite quando $\alpha \rightarrow \pi/d$, teremos:

$$\Psi_{2\pi}(x) = \frac{2^{1/2}}{N^{1/2}d^{1/2}} \text{sen}(\pi x/d) \quad (27)$$

A eq. (27) ilustra o fato de que na fronteira das faixas não temos soluções progressivas, mas ondas estacionárias. Observe-se também que a forma de $\psi_{2\pi}(x)$ não depende do fato de que ηd é pequeno; isto também pode ser visto na Fig. 3, onde é evidente que a forma da extremidade inferior da segunda faixa não varia apreciavelmente com o valor de ηd .

Se tomarmos o limite da equação (25) para ηd pequeno, encontraremos:

$$\Psi_{20}(x) = \frac{2^{1/2}}{N^{1/2}d^{1/2}} \cos(2\pi x/d) \quad (28)$$

As eq. (27) e (28) podem ser generalizadas para o caso das faixas superiores; para ηd pequeno, temos em geral

$$\Psi_{n\pi}(x) = \frac{2^{1/2}}{N^{1/2}d^{1/2}} \text{sen} \left[\pi(n-1)x/d \right] \quad (29)$$

(n par)

$$\Psi_{n_0}(x) = \frac{2^{1/2}}{N^{1/2}d^{1/2}} \cos(n\pi x/d) \quad (n \text{ par}) \quad (30)$$

e

$$\Psi_{n\pi}(x) = \frac{2^{1/2}}{N^{1/2}d^{1/2}} \cos(n\pi/d) \quad (n \text{ ímpar}) \quad (31)$$

$$\Psi_{n_0}(x) = \frac{2^{1/2}}{N^{1/2}d^{1/2}} \text{sen} \left[\pi(n-1)x/d \right] \quad (n \text{ ímpar}) \quad (32)$$

Deve-se observar que as funções de onda $\psi_{n\pi}(x)$ (n par) e $\psi_{n_0}(x)$ (n ímpar) tendem a acumular elétrons na região entre os poços, maximizando assim a energia para um dado número de cruzamentos entre poços. Por outro lado, as funções de onda $\psi_{n\pi}(x)$ (n ímpar) e $\psi_{n_0}(x)$ (n par) tendem a acumular elétrons perto dos poços, minimizando assim a energia. Este pode ser considerado como o significado físico da faixa proibida. Assim, por exemplo, as funções de onda ψ_{20} e ψ_{30} têm o mesmo valor de k e a mesma forma, mas apresentam uma diferença de fase de 90° ; e é evidente que a energia corresponde a ψ_{20} é menor que a correspondente a ψ_{30} .

O caso que acabamos de discutir corresponde, por exemplo, à faixa CD da Fig. 3c. $\psi_{2\pi}$ corresponde ao ponto C; ψ_{20} ao ponto D. ψ_{30} está na base da faixa seguinte e corresponde ao ponto E. Essas funções de onda aparecem na Fig. 6. Esta é a região do elétron "quase livre".

A região intermediária corresponde aos casos de ηd pequeno (para a primeira faixa) e ηd grande (para as outras faixas). No primeiro caso, podemos dizer que os elétrons na primeira faixa "não estão tão firmemente presos"; no segundo caso, os elétrons nas faixas superiores "não estão tão livres assim". Observe que os dois casos estão em extremos opostos, isto é, na faixa de ηd em que a aproximação do elétron "firmemente preso" na primeira faixa é melhor, a aproximação do elétron "quase livre" para as faixas superiores (especialmente a segunda faixa) é pior, e vice-versa. Existe uma fai-

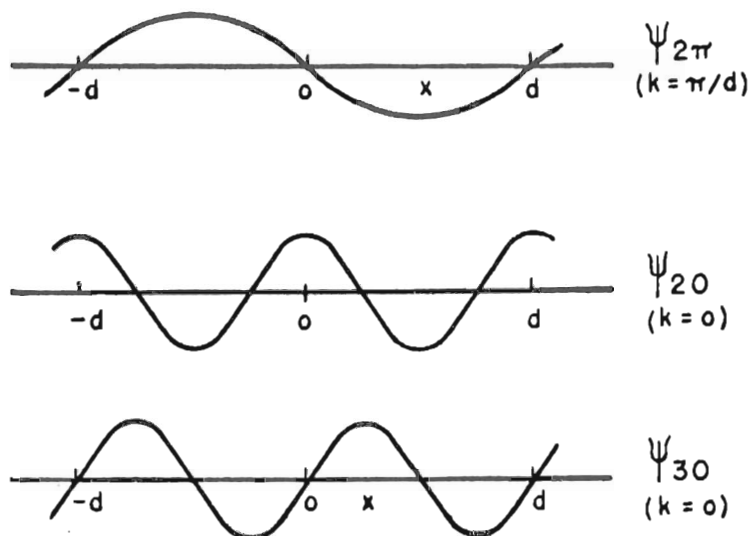


Figura 6 — Funções de onda do modelo de Kronig-Penney simplificado, para o caso do elétron “quase livre”.

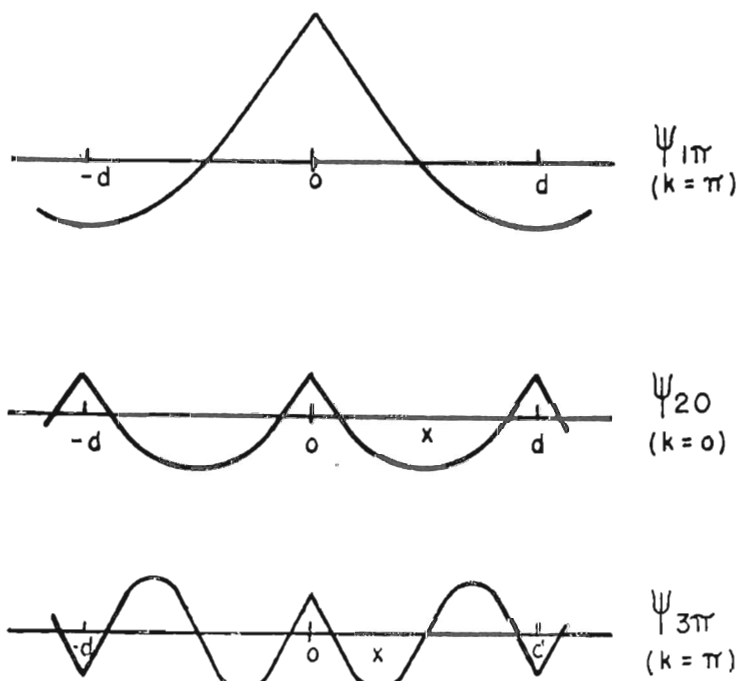


Figura 7 — Funções de onda do modelo de Kronig-Penney simplificado, para o caso intermediário.

xa intermediária de valores de ηd para a qual as duas aproximações são igualmente boas (ou igualmente ruins).

Considere primeiro o caso da faixa inferior para ηd pequeno. Este caso corresponde, por exemplo, ao da faixa FG na Fig. 3c. A função de onda na base da faixa ainda é dada pela eq. (21); ela é muito parecida com a função ψ_{10} da Fig. 5, exceto pelo fato de que os picos na posição dos poços de potencial são menos pronunciados. O topo da faixa, entretanto, está na região de energias positivas. Assim, a função de onda no ponto G, $\psi_{1\pi}$, é dada pela eq. (16) com $k = \pi/d$:

$$\psi_{1\pi}(x) = \frac{2^{1/2}\alpha^{1/2} \operatorname{sen}\alpha(d/2 - x)}{N^{1/2} (\alpha d - \operatorname{sen}\alpha d)^{1/2}} \quad \begin{matrix} 0 \leq x \leq d \\ 0 \leq \alpha \leq \pi/d \end{matrix} \quad (33)$$

A função de onda $\psi_{1\pi}$ para o caso intermediário aparece na Fig. 7. Podemos ver que, ao contrário do caso do elétron "firmemente preso", ela não apresenta picos negativos.

Considere agora o caso de uma faixa superior para ηd grande. Este caso corresponde, por exemplo, ao da faixa HI na Fig. 3a. A função de onda na base da faixa ainda é dada pela eq. (27); ela é muito parecida com a função $\psi_{2\pi}$ da Fig. 5. A função de onda no topo da faixa, entretanto, agora é dada pela eq. (25), sem nenhuma aproximação. Depois de algumas manipulações matemáticas, a eq. (25) pode ser escrita na forma

$$\psi_{20}(x) = \frac{2^{1/2}\alpha^{1/2} \cos\alpha(d/2 - x)}{N^{1/2} (\alpha d + \operatorname{sen}\alpha d)^{1/2}} \quad \begin{matrix} 0 \leq x \leq d \\ \pi/d \leq \alpha \leq 2\pi/d \end{matrix} \quad (34)$$

A equação (34) pode ser generalizada para o caso das faixas superiores. Temos, em geral,

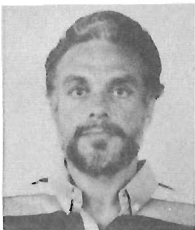
$$\psi_{n0}(x) = \frac{2^{1/2}\alpha^{1/2} \cos\alpha(d/2 - x)}{N^{1/2} (\alpha d + \operatorname{sen}\alpha d)^{1/2}} \quad \begin{matrix} 0 \leq x \leq d \quad (n \text{ par}) \\ (n-1)\pi/d \leq \alpha \leq n\pi/d \end{matrix}$$

$$\psi_{n\pi}(x) = \frac{2^{1/2}\alpha^{1/2} \operatorname{sen}\alpha(d/2 - x)}{N^{1/2} (\alpha d - \operatorname{sen}\alpha d)^{1/2}} \quad \begin{matrix} 0 \leq x \leq d \quad (n \text{ ímpar}) \\ (n-1)\pi/d \leq \alpha \leq n\pi/d \end{matrix}$$

As funções de onda ψ_{20} e $\psi_{3\pi}$ aparecem na Fig. 7. Podemos ver que, ao contrário do caso do elétron "quase livre", as funções de onda não são senóides puras; ψ_{20} (uma função par) tem picos positivos bastante agudos; $\psi_{3\pi}$ (uma função ímpar) tem picos agudos positivos e negativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SMITH, R.A. *Wave Mechanics of Crystalline Solids*, John Wiley, New York, 1961.
- BLATT, F.J., *Physics of Electron Conduction in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- WANNIER, G.H., *Elements of Solid State Theory*, Cambridge University Press, London, 1960.



Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi

Engenheiro Eletrônico e Mestre em Ciências em Engenharia Eletrônica pela PUC/RJ e Ph.D. em Engenharia Eletrônica pela University of Washington, Seattle, EUA.

Professor do IME desde 1971 e Professor Titular desde 1975, ocupou o cargo de Coordenador de Pós-Graduação da Seção de Engenharia e Ciências dos Materiais de 1977 a 1979 e de 1984 a 1986.

Autor de mais de 100 artigos científicos publicados em revistas nacionais e internacionais, na área de Física da Matéria Condensada.

Membro da Sociedade Brasileira de Física, da American Physical Society e da International Society of Magnetic Resonance; do Conselho Editorial da RMCT e Editor Regional para o Brasil da Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, publicada na Venezuela. Presidente da Associação dos Empregados do IME - AIME.

Autor dos livros "O Mundo da Eletrônica" (Editora Record, Rio de Janeiro, 1966) e "Dicionário de Eletrônica e Física do Estado Sólido" (Editora Record, Rio de Janeiro, 1980) e co-autor, com H.A. Mello, do livro "Introdução à Física dos Semicondutores" (Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1975).