

SBI-IFUSP



305M610T1117

FAIXAS DE ENERGIA DO EUTE

Trabalho de Mestrado



Roberto Teixeira Leite

São Paulo - 1978

*José Ricardo D. A.*  
*Em nome do Sr. Vilson de Passos*  
*Magalhães da Silva*

537.622

L532

M  
e. 2



## Agradeço

Prof. Luiz Guimarães Ferreira pela orientação

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e  
Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela ajuda financeira.

## RESUMO

As bandas de energia do EuTe foram calculadas utilizando-se o método do espalhamento múltiplo. EuTe é um semicondutor paramagnético com estrutura fcc. Encontrou-se que o mínimo da faixa de condução ocorre ao longo do eixo  $\Delta$ . Foram encontradas dificuldades no tratamento das bandas f, ocasionadas principalmente pela orientação de spin, não obstante o material ser paramagnético. As bandas f dependem grandemente do modelo de "exchange" utilizado. Usou-se a aproximação do cristal virtual, na qual o potencial do Európio é o potencial médio para diferentes orientações de spin. Para cálculo dos potenciais foram utilizados "clusters" de EuTe, calculados com o método do espalhamento múltiplo.

## ABSTRACT

The EuTe energy bands were calculated using the multiple scattering method. EuTe is a paramagnetic semiconductor with fcc structure. It is found that the minimum of the conduction bands happens along the  $\Delta$  axis. Difficulties were found in the calculation of the f-bands, mainly caused by spin orientation, although the material is paramagnetic. The f-bands depend strongly on the exchange model used. We used the virtual crystal approximation, in which the Europium potential is the mean potential for the different spin orientation. The potentials were calculated using clusters of EuTe with the multiple-scattering method.

## ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I - MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADO A MOLECULAS

I.1 - Obtenção da matriz secular para  $k^2 = E - V_{II} > 0$

I.2 - Obtenção da matriz secular para  $k^2 = E - V_{II} < 0$

CAPÍTULO II - MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADO A CRISTAIS

II.1 - Equação secular para  $k^2 = E - V_{II} > 0$

II.2 - Uma aproximação para o fator de estrutura

II.3 - Equação secular para  $k^2 = E - V_{II} < 0$

CAPÍTULO III - MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADO A CRISTAIS COM MAIS DE UM ÁTOMO POR CÉLULA UNITÁRIA

III.1 - A equação secular para  $E > V_{II}$

III.2 - O segundo fator de estrutura

III.3 - A equação secular para  $E < V_{II}$

III.4 - O segundo fator de estrutura

CAPÍTULO IV - DO POTENCIAL

IV.1 - Densidade eletrônica

IV.2 - Potencial Muffin-Tin

CAPÍTULO V - FAIXAS DE ENERGIA DO EUTE

V.1 - Potencial utilizado no cálculo de faixas do Eute

V.2 - Faixas para o Eute

APÊNDICE 1 - O OPERADOR DE TRANSLAÇÃO

APÊNDICE 2 - O MÉTODO DE EWALD

APÊNDICE 3 - GRUPO DE SIMETRIA DO CRISTAL

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUÇÃO

O método do espalhamento múltiplo<sup>(1)</sup> é uma generalização do método KKR<sup>(2)</sup> visando resolver o problema de elétrons em moléculas. Considera-se a molécula dividida em três regiões distintas: uma região "interior" ao átomo com potencial esfericamente simétrico, uma região de potencial constante e uma região externa com potencial também simétrico esférico. No caso de cristais, tal região exterior não existirá, pois pressupõe-se que o cristal ocupe todo o espaço. A utilização da função de Green apropriada nos conduz à solução da equação de Schrödinger para a região de potencial constante. A função de onda nesta região é constituída de uma somatória de ondas espalhadas pelos diversos átomos constituintes da molécula. Esta função de onda escrita de uma forma apropriada, em termos de uma única variável, deve ser ajustada na "superfície de um átomo" de modo que as derivadas também coincidam na superfície. Ao estabelecermos tal condição de contorno obtemos uma matriz, cujo determinante em zero fornecerá os níveis de energia procurados. A matriz que se obtém terá elementos que dependem puramente da estrutura geométrica da molécula e estes uma vez determinados podem ser usados no decorrer dos cálculos, sem modificações. Tais elementos ocorrem sempre fora da diagonal. Elementos da diagonal dependem também da constituição física da molécula (qual átomo). As matrizes no método do espalhamento múltiplo têm dimensão relativamente pequena, contudo os elementos de tais matrizes no caso de cristais exigem certas somatórias desenvolvidas. Por exemplo, para uma molécula com dois átomos, necessitaríamos uma matriz  $12 \times 12$  considerando até  $l=1$  uma boa aproximação para as funções de onda.

O cristal, usando o método do espalhamento múltiplo é considerado uma grande molécula e sua periodicidade é utilizada para calcularmos a soma de ondas espalhadas pelos átomos na região interatômica. Tal fato nos obriga a efetuarmos somas na rede direta para obtermos os elementos de matriz. Contudo a dimensão da matriz secular dependerá somente dos tipos de átomos que aparecem no cristal. Para um cristal com dois átomos diferentes por célula unitária, a dimensão da matriz será de  $18 \times 18$  considerando-se até  $l=2$  boa aproximação. A existência de átomos diferentes na célula unitária implica o aparecimento

de fatores de estrutura diferentes nos termos fora da diagonal.

No capítulo I apresenta-se o método do espalhamento múltiplo aplicado a moléculas. Dois casos são considerados: - aquele onde a energia do elétron é maior ou menor que o potencial da região de potencial constante. No capítulo II, o método do espalhamento múltiplo é aplicado a cristais simples com apenas um átomo por célula é considerado. Os fatores de estrutura (soma na rede direta) são aproximados usando o método de Ewald. No capítulo III o método é utilizado para cristais complexos, com mais de um átomo por célula unitária. O aparecimento de novos fatores de estrutura, devido à existência de átomos diferentes é salientado. No capítulo IV discutimos o potencial utilizado para o cálculo auto consistente no "cluster" de EuTe. No capítulo V apresentamos as faixas de energia do EuTe.

## CAPÍTULO I

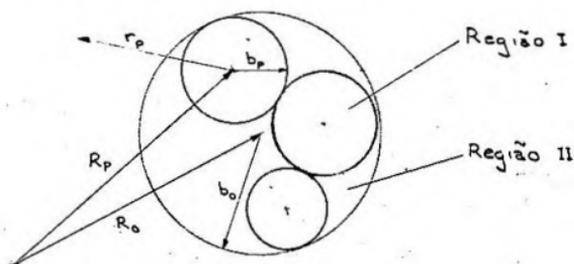
### MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADO A MOLÉCULAS

Associamos à molécula uma geometria simples que a divide em três regiões: (3)

Região I - O p-ésimo átomo que constitui a molécula tem centrado em si uma esfera de raio  $b_p$ . Consideramos o potencial na região esfericamente simétrico. O centro desta esfera está colocado em  $R_p$ .

Região II - Esta região interatômica tem potencial constante  $V_{II}$ .

Região III - Uma esfera delimitando a molécula como um todo. Fora desta esfera de raio  $b_0$  e centrada em  $R_0$  o potencial também é suposto esfericamente simétrico.



As esferas não devem se sobrepor e são escolhidas de forma que a região II tenha o menor volume possível.

A função de onda em cada região é expandida de acordo com a geometria do sistema e a hipótese de simetria esférica do potencial.

Para a região I e III a função de onda será expandida em harmônicos esféricos, isto é

$$\Psi = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p; \epsilon) Y_{\lambda m}(\hat{r}_p)$$

onde  $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$

$u_{\lambda}^p(r_p; \epsilon)$  é a solução da parte radial da equação de Schrödinger convergente em  $r_p=0$  se  $p \neq 0$  e convergente no infinito se tratarmos da região III.

Para a região II, onde o potencial é por hipótese constante, a função de onda também será expandida em harmônicos esféricos, pois potencial constante é caso particular de simetria esférica, contudo a parte radial desta função pode ser determinada

mediante auxílio de função de Green escolhida convenientemente.

A equação de Schrödinger para esta região pode ser escrita

$$\nabla^2 \psi + \kappa^2 \psi = 0$$

onde  $\kappa^2 = E - V_{II}$

Devemos levar em conta que tal equação tem soluções diferentes se  $\kappa^2$  é positivo ou negativo.

I.1 - Obtenção da equação secular para  $\kappa^2 = E - V_{II} > 0$

A equação diferencial de Schrödinger para a região II pode ser transformada numa equação integral com condições de contorno convenientes, mediante a utilização da técnica da função de Green. (4)

Seja a função de Green que satisfaz a equação

$$\nabla^2 G(r, r') + \kappa^2 G(r, r') = 0$$

Substituição direta na equação acima mostra que

$$G(r, r') = A \frac{e^{i\kappa|r-r'|}}{4\pi|r-r'|} + B \frac{e^{-i\kappa|r-r'|}}{4\pi|r-r'|}$$

com  $A + B = 1$ , é solução da equação diferencial em questão.

A função de onda que satisfaz a equação de Helmholtz - pode ser obtida utilizando o teorema de Green:

$$\psi(\vec{r}) = \int dS' (G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' \psi(\vec{r}') - \psi(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r}, \vec{r}'))$$

onde  $\nabla'$  indica o gradiente com relação à variável  $r'$  e  $dS'$  tem a direção de I (ou III) para a região II. Escolhe-se A e B real de modo que  $A = B$ .

Assim

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos \kappa |\vec{r} - \vec{r}'|}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

A expansão desta função em harmônicos esféricos nos dá

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\kappa \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} (k_{r_1})_l (k_{r_2})_l \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}')$$

Ao utilizarmos a equação acima devemos ter em conta que:

na esfera  $b_0$   $r_> = r'$  e  $r_< = r$

nas esferas  $b_p$   $r_< = r'$  e  $r_> = r$

Integrando em superfícies esféricas (raio constante) temos que  $dS' \cdot \nabla' = b^2 d\Omega' \partial/\partial n$ , onde  $b$  é o raio da esfera considerada,  $d\Omega'$  elemento de ângulo sólido e  $\partial/\partial n$  a derivada normal.

Cada esfera dará sua contribuição quando integrarmos - sobre todas as superfícies. Para esferas, que não a casca envol-

vendo a molécula, a contribuição à integral é da forma

$$kb_p^2 \int d\Omega \sum_{\lambda\lambda'} [j_\lambda(kb_p) u_{\lambda'}^{p'}(b_p) - u_{\lambda'}^p(b_p) j_{\lambda'}'(kb_p)] n_\lambda(kr_p) Y_\lambda(\hat{r}_p) Y_{\lambda'}(\hat{r}') Y_{\lambda'}^*(\hat{r})$$

onde  $\lambda$  designa o par  $(l, m)$ .

Usando a ortogonalidade dos harmônicos esféricos temos a contribuição da esfera  $p$

$$kb_p^2 [u_{\lambda}^p(b_p), j_{\lambda}(kb_p)] c_{\lambda}^p n_{\lambda}(kr_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p)$$

onde os colchetes designam

$$[u_{\lambda}^p(b_p), j_{\lambda}(kb_p)] = u_{\lambda}^{p'}(b_p) j_{\lambda}(kb_p) - j_{\lambda}'(kb_p) u_{\lambda}^p(b_p)$$

A contribuição devido à casca ou onda espalhada pela casca ( $p=0$ ) será

$$kb_0^2 [u_{\lambda}^0(b_0), j_{\lambda}(kb_0)] c_{\lambda}^0 n_{\lambda}(kr_0) Y_{\lambda}(\hat{r}_0)$$

Em geral, podemos escrever que a função de onda na região II é igual à soma das ondas espalhadas por todos os átomos e pela casca que envolve a molécula ( $p=0$ )

$$\Psi = \sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(kr_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p)$$

onde

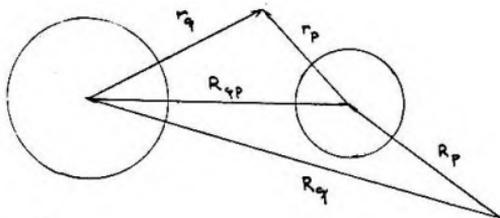
$$f_{\lambda}^p(kr_p) = \begin{cases} j_{\lambda}(kr_p) & \text{para a casca } (p=0) \\ n_{\lambda}(kr_p) & \text{para } p \neq 0 \end{cases}$$

$$A^0 = kb_0^2 [n_{\lambda}(kb_0), u_{\lambda}(b_0)] c^0$$

$$A^p = kb_p^2 [u_{\lambda}^p(b_p), j_{\lambda}(kb_p)] c^p$$

A função de onda assim obtida, pelo método da função de Green, está escrita em termos de todos os diversos centros espalhadores. Um artifício matemático interessante possibilita escrevermos tal função em termos de um único centro espalhador. O ajuste das derivadas logarítmicas nas superfícies das esferas resultará na matriz secular para o problema.

Suponhamos dois átomos que constituem a molécula. Queremos escrever a função de onda espalhada por um deles em termos de coordenadas cujo eixo esteja colocado no centro do outro átomo. Considerando a figura abaixo podemos escrever as seguintes relações



$$\vec{R}_{qp} = \vec{R}_p - \vec{R}_q$$

$$\vec{r}_q = \vec{R}_{qp} + \vec{r}_p$$

$$\text{ou } \vec{r}_p = \vec{r}_q - \vec{R}_{qp}$$

$$n_l(kr_p) Y_{lm}(\hat{r}_p) = n_l(k(R_{qp} + r_q)) Y_{lm}(\hat{R}_{qp} + \hat{r}_q)$$

Usando os resultados do apêndice 2 podemos escrever

$$n_l(k(R+r)) Y_{lm}(\hat{R}+\hat{r}) = (-i)^l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{r^l}{k^l} Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) n_0(kR) =$$

$$= 4\pi (-i)^l \sum_{\lambda} i^{l+\lambda} j_\lambda(kr) Y_{\lambda}(\hat{r}) Y_{\lambda}^*(\frac{\mathbf{r}}{r}) Y_{\lambda}(\frac{\mathbf{R}}{R}) n_0(kR)$$

A definição da integral de Gaunt nos possibilita escrever a expressão acima na forma

$$4\pi \sum_{\lambda L} i^{l+\lambda} I_L(\lambda|\lambda) j_\lambda(kr) Y_{\lambda}(\hat{r}) Y_{L, m'-m}^*(R) n_L(kR)$$

ou ainda de modo mais compacto como

$$\sum_{\lambda} j_\lambda(kr_q) Y_{\lambda}(\hat{r}_q) G_{\lambda\lambda}^{qp}$$

onde

$$G_{\lambda\lambda}^{qp} = 4\pi \sum_L i^{l+\lambda} I_L(\lambda|\lambda) Y_{L, m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) n_L(kR_{pq})$$

Tal expressão não vale se a base escolhida for a casca da molécula ( $q=0$ ) e não um átomo ( $q \neq 0$ ). Quando tal acontecer a função  $n_l(kR_{pq})$  deve ser substituída por  $j_l(kR_{pq})$ .

Na região II na vizinhança da esfera  $q$  tomada como - base podemos escrever a função de onda na forma

$$\psi = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^q n_l(kr_q) Y_{\lambda}(\hat{r}_q) + \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\substack{p=0 \\ p \neq q}}^N A_{\lambda\lambda'}^p j_\lambda(kr_q) Y_{\lambda}(\hat{r}_q) G_{\lambda\lambda'}^{qp}$$

igualando as derivadas logarítmicas das componentes das funções de onda das duas regiões na superfície da esfera  $q$  temos

$$\frac{\mu_{\lambda}^q}{\mu_{\lambda}^q} = \frac{\eta_{\lambda}^q A_{\lambda}^q + \sum_{\lambda'} \sum_{p=0}^{\infty} \int_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p}{\eta_{\lambda}^q A_{\lambda}^q + \sum_{\lambda'} \sum_{p=0}^{\infty} \int_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p}$$

$$\frac{[\eta_{\lambda}^q(\kappa b_q), \mu_{\lambda}^q(b_q)]}{[\mu_{\lambda}^q(b_q), \eta_{\lambda}^q(\kappa b_q)]} A_{\lambda}^q = \sum_{\lambda'} \sum_{p \neq q} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p$$

Se  $q=0$  a expansão do operador de translação é outra. Obtemos nesse caso

$$\frac{[\eta_{\lambda}^0(\kappa b_0), \mu_{\lambda}^0(b_0)]}{[\mu_{\lambda}^0(b_0), \eta_{\lambda}^0(\kappa b_0)]} A_{\lambda}^0 = \sum_{\lambda'} \sum_{p \neq 0} G_{\lambda\lambda'}^{0p} A_{\lambda'}^p$$

onde

$$G_{\lambda\lambda'}^{0p} = 4\pi \sum_L i^{l+L-l} I_L(\lambda|\lambda) Y_{L, m'-m}^*(R_{p0}) \int_L(\kappa R_{p0})$$

Um modo conveniente de escrever a equação secular é

$$\sum_{\lambda'} \sum_p \{ t_{q\lambda}^{-1} \delta_{p\lambda'} \delta_{\lambda\lambda'} - (1 - \delta_{p\lambda'}) G_{\lambda\lambda'}^{pq} \} A_{\lambda'}^p = 0$$

onde os termos diagonais são

$$t_{p\lambda} = \frac{[\mu_{\lambda}^p(b_p), \eta_{\lambda}^p(\kappa b_p)]}{[\eta_{\lambda}^p(\kappa b_p), \mu_{\lambda}^p(b_p)]}$$

Se  $p=0$

$$t_{0\lambda} = \frac{[\mu_{\lambda}^0(b_0), \eta_{\lambda}^0(\kappa b_0)]}{[\eta_{\lambda}^0(\kappa b_0), \mu_{\lambda}^0(b_0)]}$$

Para os fatores de estrutura "off diagonal" temos, se  $q \neq 0$

$$G_{\lambda\lambda'}^{pq} = 4\pi \sum_L i^{l+L-l} I_L(\lambda|\lambda) Y_{L, m'-m}(R_{pq}) \int_L(\kappa R_{pq})$$

e no caso onde  $q=0$

$$G_{\lambda\lambda'}^{p0} = \sum_L i^{l+L-l} I_L(\lambda|\lambda) Y_{L, m'-m}(R_{p0}) \int_L(\kappa R_{p0})$$

Para obtermos solução diferente da trivial exige-se que

$$\det \{ t_{q\lambda}^{-1} \delta_{p\lambda'} \delta_{\lambda\lambda'} - (1 - \delta_{p\lambda'}) G_{\lambda\lambda'}^{pq} \} = 0$$

Pode-se provar que tal matriz é hermiteana ou seja

$$G_{\lambda\lambda'}^{pq} = G_{\lambda'\lambda}^{qp*}$$

I.2 - Obtenção da equação secular para  $k^2 = E - V_{II} < 0$

Definiremos  $K^2 = V_{II} - E$ . Nas regiões I e III o problema não muda, de modo que devemos observar as modificações a serem feitas nas expansões da função de onda na região II.

A substituição de  $k$  por  $iK$  conduz às novas soluções.

Usamos as definições das funções de Bessel associadas

$$j_1(ix) = i^1 i_1(x)$$

$$n_1(ix) = i^{1-1} m_1(x)$$

A função de Green para este caso fica

$$G(r, r') = \frac{\cosh k|r-r'|}{4\pi|r-r'|} = \sum_{\lambda} (-1)^l j_l(kr_<) m_l(kr_>) Y_{\lambda}^*(\hat{r}') Y_{\lambda}(\hat{r})$$

Integrando nas diversas superfícies obtemos a função de onda na região II como soma das ondas espalhadas por todos os átomos e casca, isto é

$$\Psi = \sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} B_{\lambda}^p g_{\lambda}^p(kr_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p)$$

onde

$$g_{\lambda}^p(kr) = \begin{cases} i_1(kr_p) & \text{se } p=0 \\ m_1(kr_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases}$$

$$B_{\lambda}^0 = (-1)^{l+1} kb_0^2 [m_l(kb_0), \mu_l(b_0)] c_{\lambda}^0$$

$$B_{\lambda}^p = (-1)^{l+1} kb_p^2 [\mu_l^p(b_p), i_l(kb_p)] c_{\lambda}^p$$

Neste caso a função de onda na região II é expandida em termos das funções de Bessel modificadas.

Ajustando as derivadas logarítmicas, obtemos a equação secular

$$\frac{[m_l(kb_q), \mu_l^q(b_q)]}{[\mu_l^q(b_q), i_l(kb_q)]} B_{\lambda}^q = \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'} F_{\lambda \lambda'}^{qp} B_{\lambda'}^p$$

onde

$$F_{\lambda \lambda'}^{qp} = 4\pi \sum_L I_L(N|\lambda) Y_{L, m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) m_L(kR_{pq})$$

$$F_{\lambda \lambda'}^{q0} = 4\pi \sum_L I_L(N|\lambda) Y_{L, m'-m}^*(\hat{R}_{0q}) i_L(kR_{0q})$$

A equação secular fica sendo

$$\sum_{\lambda} \sum_{\rho} (s_{q\lambda}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} - (1 - \delta_{pq}) F_{\lambda\lambda'}^{pq}) B_{\lambda'}^p = 0$$

com os termos diagonais definidos como

$$s_{0\lambda} = \frac{(\mu_1^0(b_0), m_2(\kappa b_0))}{(i_1(\kappa b_0), \mu_2^0(b_0))}$$

$$s_{p\lambda} = \frac{(\mu_1^p(b_p), i_2(\kappa b_p))}{(m_1(\kappa b_p), \mu_2^p(b_p))}$$

e os fatores "off diagonal"

$$F_{\lambda\lambda'}^{pq} = 4\pi \sum_L I_L(\lambda|\lambda') Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) m_L(\kappa R_{pq})$$

se  $p$  ou  $q=0$  substitui-se  $m_L$  por  $i_L$ .

## CAPÍTULO II

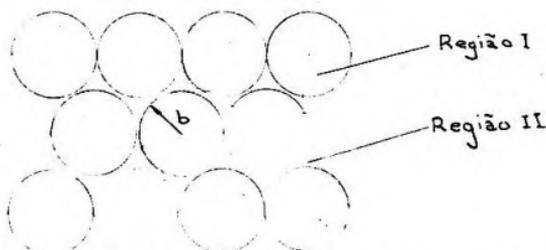
### APLICAÇÃO DO MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO EM CRISTAIS

O cristal será considerado uma grande molécula sem caca. Dividido portanto em duas regiões:

Região I - no centro de cada átomo que constitui o cristal, uma esfera de raio  $b$ . O potencial nesta região é considera-do esfericamente simétrico.

Região II - região interatômica de potencial constante igual a  $V_{II}$ .

As esferas não se sobrepõe e o raio atômico  $b$  é um pa-râmetro geométrico escolhido de modo a tornar a região II de me-nor volume possível. O cristal é suposto infinito não apresenta-do superfície externa.



Supomos inicialmente que existe um átomo por célula unitária. As esferas que representam os átomos estão centradas nos vetores da rede direta.<sup>(5)</sup>

II.1 - Equação secular para  $k^2 = E - V_{II} > 0$

A função de onda para a região II, usando o resultado de I.1 é dada por

$$\psi = \sum_{\vec{r}} \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{\vec{r}} n_{\lambda}(\vec{r}) V_{\lambda}(\vec{r}_1)$$

onde  $\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{l}$

A função de Green escolhida para este caso é

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos k|\vec{r} - \vec{r}'|}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

que converge no infinito.

A equação secular para o cristal todo é dada por

$$\sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} \left( t_{\vec{r}\vec{r}'}^{-1} \delta_{\vec{r}\vec{r}'} \delta_{\vec{r}\vec{r}'} - (1 - \delta_{\vec{r}\vec{r}'}^2) G_{\vec{r}\vec{r}'}(\vec{r}, \vec{r}') \right) A_{\vec{r}}^{\vec{r}} = 0$$

os elementos puramente diagonais são todos iguais a

$$t_{\lambda\lambda} = \frac{[\mu_1(b), \gamma_1(\kappa b)]}{[\eta_2(\kappa b), \mu_2(b)]}$$

tais termos não dependem do vetor  $\vec{l}$  da rede recíproca e tais índices podem ser abandonados. Os fatores de estrutura puramente geométricos são dados por

$$G_{\lambda\lambda'}^{\vec{l}} = -4\pi \sum_L I_L(\lambda', \lambda) \gamma_{L, m'-m}(\vec{\kappa} \cdot \vec{l}) \eta_L(\kappa |\vec{m} \cdot \vec{l}|)$$

Devido á simetria translacional do cristal, a função de onda deve satisfazer o teorema de Bloch, isto é

$$\psi(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \psi(\vec{r})$$

onde  $\vec{\kappa}$  significa o vetor de onda na 1ª zona de Brillouin. Tal condição é satisfeita se supusermos a periodicidade nos coeficientes ou seja

$$A_{\lambda'}^{\vec{l}} = e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} A_{\lambda}$$

Desse modo a função de onda pode ser escrita em termos de suas componentes como

$$\psi = \sum_{\lambda} A_{\lambda} \psi_{\lambda}$$

onde a componente  $\lambda$  da função de onda será dada por

$$\psi_{\lambda} = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \eta_{\vec{l}}(\kappa |\vec{r} \cdot \vec{l}|) \gamma_{\lambda}(\vec{r} \cdot \vec{l})$$

Usando tal condição de periodicidade a equação secular será

$$t_{\lambda}^{-1} A_{\lambda} - \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}(\kappa, \vec{\kappa}) A_{\lambda'} = 0$$

onde os termos puramente diagonais são

$$t_{\lambda} = \frac{[\mu_1(b), \gamma_1(\kappa b)]}{[\eta_2(\kappa b), \mu_2(b)]}$$

e os fatores de estrutura são dados por

$$G_{\lambda\lambda'}(\kappa, \vec{\kappa}) = 4\pi \sum_L I_L(\lambda', \lambda) \Gamma(\kappa, \vec{\kappa})_{L, m'-m}$$

Definimos o fator de estrutura gama, como a seguinte soma na rede direta

$$\Gamma_{\Lambda}(\mathbf{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{r} \in \Lambda} e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} \gamma_{\Lambda}(\vec{r}) \eta_{\Lambda}(\mathbf{k}|\vec{r})$$

Tal fator depende apenas da geometria do cristal.

## II.2 - Uma aproximação para o fator de estrutura

A série, obtida acima, para o fator de estrutura  $\Gamma(\mathbf{k}, \vec{r})$  não apresenta neste caso uma convergência absoluta. Utiliza-se o método da soma de Ewald como aproximação para esta série.

Utilizando a expansão da função de Green podemos escrever

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{2} \frac{e^{i\mathbf{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{1}{2} \frac{e^{-i\mathbf{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{\cos \mathbf{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} = \\ &= -\kappa \sum_{l=0}^{\infty} j_l(\kappa r_<) \eta_l(\kappa r_>) \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}') \end{aligned}$$

Desse modo o fator de estrutura pode ser escrito em termos da função de Green como

$$-\kappa \sum_{\Lambda} \Gamma_{\Lambda}(\mathbf{k}, \vec{r}) j_{\Lambda}(\kappa R) Y_{\Lambda}^*(\hat{R}) = \sum_{\vec{R} \in \Lambda} \frac{1}{2} e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}} \frac{\cos \mathbf{k}|\vec{R}-\vec{r}|}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}|}$$

Definimos o fator delta como sendo

$$\Delta(\mathbf{k}, \vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\vec{r} \in \Lambda} e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} \frac{\cos \mathbf{k}|\vec{R}-\vec{r}|}{|\vec{R}-\vec{r}|}$$

utilizando a ortonormalidade dos harmônicos esféricos, podemos isolar o fator gama

$$\Gamma_{\Lambda}(\mathbf{k}, \vec{r}) = -\frac{1}{4\pi \kappa j_{\Lambda}(\kappa R)} \int \Delta(\mathbf{k}, \vec{r}, \vec{R}) Y_{\Lambda}(\hat{R}) dR + \frac{\cos \kappa R}{\sqrt{4\pi} \kappa R j_{\Lambda}(\kappa R)} \delta_{\Lambda 0}$$

O fator delta está completamente desenvolvido no apêndice 2, o que resulta para o fator gama

$$\Gamma_{\Lambda}(\mathbf{k}, \vec{r}) = \frac{\cos \kappa R}{\sqrt{4\pi} \kappa R j_{\Lambda}(\kappa R)} \delta_{\Lambda 0} - \frac{4\pi i^{\Lambda}}{\kappa R j_{\Lambda}(\kappa R)} \sum_{\vec{r} \in \Lambda} \int_{\Lambda} (R|\vec{r}+\vec{r}'|) Y_{\Lambda}(\hat{r}+\hat{r}') \frac{e^{-\frac{(R+r')^2 - \kappa^2}{4\sigma^2}}}{(R+r')^2 - \kappa^2}$$

## II.3 - Equação secular para $k^2 = E - V_{II} < 0$

Neste caso substituímos  $k$  por  $iK$ . A equação secular para o cristal obtida em I.2 é

$$\sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} (s_{\lambda'}^{-1} s_{\lambda} \delta_{\lambda\lambda'} - (1 - \delta_{\lambda\lambda'}) F_{\lambda\lambda'}^{\vec{\lambda}}) B_{\lambda'}^{\vec{\lambda}} = 0$$

onde

$$s_{\lambda} = \frac{[\mu_2(b), i_2(\kappa b)]}{[\mu_1(\kappa b), \mu_1(b)]}$$

Os fatores  $F_{\lambda\lambda'}^{\vec{\lambda}}$  são dados por

$$F_{\lambda\lambda'}^{\vec{\lambda}} = 4\pi \sum_{\ell} I_{\ell}(\lambda' | \lambda) Y_{\ell, m' m}(\hat{m} - \hat{\ell}) m_{\ell}(\kappa | \hat{m} - \hat{\ell})$$

Para cristais a escolha da função de Green não pode ser a mesma que para moléculas (esta contém região III), pois para cristais a região II se estende até o infinito e a função de onda deve ser convergente. A escolha adequada da função de Green, que converge no infinito é

$$G(r, r') = \frac{e^{-\kappa |r-r'|}}{4\pi |r-r'|} = \frac{\cosh \kappa |r-r'|}{4\pi |r-r'|} - \frac{\sinh \kappa |r-r'|}{4\pi |r-r'|} =$$

$$= -\kappa \sum_{\lambda} (-1)^{\ell} i_{\ell}(\kappa r_2) (m_{\lambda}(\kappa r_2) - i_{\lambda}(\kappa r_2)) Y_{\lambda}^{\times}(\hat{r}) Y_{\lambda}(\hat{r}')$$

definindo a função

$$k_{\ell}(\kappa r_2) = m_{\ell}(\kappa r_2) - i_{\ell}(\kappa r_2)$$

temos a função de Green expandida

$$G(r, r') = \kappa \sum_{\lambda} (-1)^{\ell} i_{\ell}(\kappa r_2) k_{\ell}(\kappa r_2) Y_{\lambda}^{\times}(\hat{r}) Y_{\lambda}(\hat{r}')$$

Considerando-se a periodicidade dos coeficientes, teremos

$$B_{\lambda}^{\vec{\lambda}} = e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} B_{\lambda}$$

Assim a função de onda pode ser escrita

$$\Psi = \sum_{\lambda} B_{\lambda} \Psi_{\lambda}$$

A componente da função de onda é escrita como

$$\Psi_{\lambda} = \sum_{\vec{\lambda}} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} k_{\ell}(\kappa |\hat{r} - \hat{\ell}|) Y_{\lambda}(\hat{r} - \hat{\ell})$$

Usando a periodicidade do cristal a equação secular fi  
ca

$$S_{\lambda}^{-1} B_{\lambda} - \sum_{\lambda'} F_{\lambda\lambda'}(\kappa, \vec{R}) B_{\lambda'} = 0$$

onde

$$S_{\lambda} = \frac{[\mu_1(b), i_1(\kappa b)]}{[\kappa_1(\kappa b), \mu_1(b)]}$$

$$F_{\lambda\lambda'}(\kappa, \vec{R}) = 4\pi \sum_L I_L(\lambda|\lambda) \Gamma_{L, \kappa'-\kappa}(\kappa, \vec{R})$$

Os fatores de estrutura são definidos como uma soma na rede direta

$$\Gamma_{\lambda}(\kappa, \vec{R}) = \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} Y_{\lambda}(\hat{l}) R_L(\kappa|\vec{l})$$

Neste caso a série converge, mas muito lentamente e o método de Ewald é utilizado como aproximação para esta série.

O fator de estrutura pode ser escrito em termos da função de Green para o problema

$$\kappa \sum_{\lambda} \Gamma_{\lambda}(\kappa, \vec{R}) (-1)^L i_L(\kappa R) Y_{\lambda}^*(\hat{R}) = \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \frac{e^{-\kappa|\vec{R}-\vec{l}|}}{4\pi|\vec{R}-\vec{l}|}$$

onde R é arbitrário e escolhido de modo que  $|\vec{R}| < 1$

Define-se o fator

$$\Delta(\kappa, \vec{R}, \vec{R}') = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \frac{e^{-\kappa|\vec{R}-\vec{l}|}}{|\vec{R}-\vec{l}|}$$

Em termos dos fatores delta, o fator de estrutura gamma pode ser escrito como

$$\Gamma_{\lambda}(\kappa, \vec{R}) = \frac{(-1)^L}{4\pi\kappa\Omega i_L(\kappa R)} \int d\hat{R} Y_{\lambda}(\hat{R}) \Delta(\kappa, \vec{R}, \vec{R}') - \frac{e^{-\kappa R}}{\sqrt{4\pi}\kappa R i_0(\kappa R)} \delta_{\lambda 0}$$

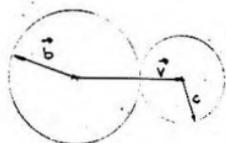
Usando o desenvolvimento do fator delta, obtemos

$$\Gamma_{\lambda m}(\kappa, \vec{R}) = \frac{e^{-\kappa R}}{\sqrt{4\pi}\kappa R i_0(\kappa R)} \delta_{\lambda 0} + \frac{4\pi(-i)^L}{\kappa\Omega i_L(\kappa R)} \sum_{\vec{g}} \frac{e^{-\frac{(\kappa+g)^2 R + \kappa^2 R}{4g^2}}}{(|\kappa+g|^2 + \kappa^2)^{3/2}} \int_{\hat{m}} Y_{\lambda}(\hat{R} + \hat{g}) Y_{\lambda}(\hat{R})$$

### CAPÍTULO III

#### MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO APLICADO A CRISTAIS COM MAIS DE UM ÁTOMO POR CÉLULA UNITÁRIA

Supomos a existência de um segundo átomo colocado na célula unitária



Designaremos por Na os átomos colocados nos pontos da rede de Bravais e por Cl os átomos de outro tipo localizado a partir de Na por um vetor  $\vec{v}$ .

O potencial na região atômica é suposto constante e igual a  $V_{II}$ . Consideraremos dois casos: elétrons com energia maior e menor que  $V_{II}$ .

#### III.1 - A equação secular para $E > V_{II}$

A função de onda na região II será considerada como soma das ondas espalhadas por todos os átomos que constituem o cristal, ou seja

$$\psi = \sum_{\vec{l}} A_{\vec{l}}^{Na} \eta_{\vec{l}}(\kappa|\vec{r}-\vec{l}|) Y_{\vec{l}}(\hat{r}-\vec{l}) + \sum_{\vec{l}} A_{\vec{l}}^{Cl} \eta_{\vec{l}}(\kappa|\vec{r}-\vec{l}-\vec{v}|) Y_{\vec{l}}(\hat{r}-\vec{l}-\vec{v})$$

O primeiro termo da somatória resulta das ondas espalhadas pelos átomos do tipo Na e o segundo das ondas espalhadas pelos átomos do tipo Cl.

Levando em conta a periodicidade do cristal podemos escrever

$$A_{\vec{l}}^{\vec{v}} = A_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l} + \vec{v})}$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor de onda na primeira Zona de Brillouin. A função de onda, poderá ser escrita portanto na forma

$$\psi = \sum_{\vec{l}} A_{\vec{l}}^{Na} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{q}} \eta_{\vec{q}}(\kappa|\vec{r}-\vec{l}|) Y_{\vec{q}}(\hat{r}-\vec{l}) + \sum_{\vec{l}} A_{\vec{l}}^{Cl} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l} + \vec{v})} \eta_{\vec{q}}(\kappa|\vec{r}-\vec{l}-\vec{v}|) Y_{\vec{q}}(\hat{r}-\vec{l}-\vec{v})$$

Utilizando o operador de translação (Apêndice 1) podemos escrever a função de onda em termos de um único centro espalhador ou seja em termos de um só argumento.

$$\Psi = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{Na} n_{\lambda}(\kappa r) Y_{\lambda}(\hat{r}) + \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{Na} \sum_{\lambda'} f_{\lambda'}(\kappa r) Y_{\lambda'}(\hat{r}) G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} + \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{Cl} \sum_{\lambda'} f_{\lambda'}(\kappa r) Y_{\lambda'}(\hat{r}) G_{\lambda\lambda'}^{NaCl}$$

Fizemos as substituições

$$\sum_{\hat{l} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \hat{l}} n_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\hat{l}|) Y_{\lambda}(\hat{r}-\hat{l}) = \sum_{\lambda'} f_{\lambda'}(\kappa r) Y_{\lambda'}(\hat{r}) G_{\lambda\lambda'}^{NaNa}$$

e também

$$\sum_{\hat{l}} e^{i\vec{k} \cdot \hat{l}} n_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\hat{l}-\vec{v}|) Y_{\lambda}(\hat{r}-\hat{l}-\vec{v}) = \sum_{\lambda'} f_{\lambda'}(\kappa r) Y_{\lambda'}(\hat{r}) G_{\lambda\lambda'}^{NaCl}$$

A componente  $\lambda'$  da função de onda vale

$$\Psi_{\lambda'} = A_{\lambda'}^{Na} n_{\lambda'}(\kappa r) + f_{\lambda'}(\kappa r) \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{Na} G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} + f_{\lambda'}(\kappa r) \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{Cl} G_{\lambda\lambda'}^{NaCl}$$

onde o primeiro fator de estrutura é definido como

$$G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} = 4\pi \sum_L I_L(\lambda'|\lambda) \Gamma_{\lambda}^1(\vec{r}, \kappa)$$

$$\Gamma_{\lambda}^1(\vec{r}, \kappa) = \sum_{\hat{l} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \hat{l}} Y_{\lambda}(\hat{l}) n_{\lambda}(\kappa|\hat{l}|)$$

e o segundo

$$G_{\lambda\lambda'}^{NaCl} = 4\pi \sum_L I_L(\lambda'|\lambda) \Gamma_{\lambda}^2(\vec{r}, \kappa)$$

$$\Gamma_{\lambda}^2(\vec{r}, \kappa) = \sum_{\hat{l} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\hat{l} + \vec{v})} Y_{\lambda}(\hat{l} + \vec{v}) n_{\lambda}(\kappa|\hat{l} + \vec{v}|)$$

As derivadas logarítmicas devem ser ajustadas na superfície da esfera atômica.

Obtemos desse modo

$$\frac{\mu_{\lambda'}'(kb) n_{\lambda'}(kb) - \mu_{\lambda'}(kb) n_{\lambda'}'(kb)}{\mu_{\lambda'}'(kb) f_{\lambda'}(kb) - \mu_{\lambda'}(kb) f_{\lambda'}'(kb)} A_{\lambda'}^{Na} + \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} A_{\lambda}^{Na} + \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda'}^{NaCl} A_{\lambda}^{Cl} = 0$$

$u_{\lambda}(kb)$  designa a solução radial da equação de Schrödinger para o átomo Na calculada a uma distância  $b$  (parâmetro) do seu centro.

Se tomarmos um átomo de tipo Cl como base teremos

$$\frac{\mu_{\lambda'}'(kc) n_{\lambda'}(kc) - \mu_{\lambda'}(kc) n_{\lambda'}'(kc)}{\mu_{\lambda'}'(kc) f_{\lambda'}(kc) - \mu_{\lambda'}(kc) f_{\lambda'}'(kc)} A_{\lambda'}^{Cl} + \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda'}^{ClCl} A_{\lambda}^{Cl} + \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda'}^{ClNa} A_{\lambda}^{Na} = 0$$

$u_l(kc)$  é a solução radial da equação de Schrödinger para o átomo Cl calculado a uma distância  $c$  de seu centro (parâmetro).

Em geral a equação secular pode ser escrita como

$$\frac{M'_{l'p}(kR) \eta_{l'}(kR) - M_{l'p}(kR) \eta'_{l'}(kR)}{M'_{l'p}(kR) j_{l'}(kR) - M_{l'p}(kR) j'_{l'}(kR)} A_{\lambda}^p + \sum_n \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda}^{pn} A_{\lambda}^n = 0$$

Chamamos  $R$  o raio do átomo em questão, escolhido como parâmetro de modo a minimizar o volume da região II. Chamamos

$$\frac{M'_{l'p}(kR) \eta_{l'}(kR) - M_{l'p}(kR) \eta'_{l'}(kR)}{M'_{l'p}(kR) j_{l'}(kR) - M_{l'p}(kR) j'_{l'}(kR)} = S_{l'p}^{-1}$$

A equação secular fica

$$S_{l'p}^{-1} A_{\lambda}^p + \sum_{\lambda n} G_{\lambda\lambda}^{pn} A_{\lambda}^n = 0$$

onde  $n$  e  $p$  variam nas espécies diferentes de átomos. Tal equação pode ser utilizada para qualquer número de átomos no interior da célula unitária.

O fator de estrutura

$$\Gamma_{\lambda}^1(\vec{r}, \kappa) = \sum_{\vec{l}=0} e^{i\vec{\kappa}\vec{l}} Y_{\lambda}(\hat{l}) \eta_{\lambda}(\kappa|\vec{l}|)$$

não exige atenção pois é o mesmo que aquele calculado no capítulo II (II.2)

III.2 - O segundo fator de estrutura

Devido ao operador de translação obtivemos o fator

$$G_{\lambda\lambda}^{NaCl} = 4\pi \sum_{\vec{l}} I_{\vec{l}}(\kappa) \Gamma_{\lambda}^2(\vec{r}, \kappa)$$

onde o fator de estrutura  $\Gamma_{\lambda}^2$  foi definido como uma soma na rede direta.

$$\Gamma_{\lambda}^2(\vec{r}, \kappa) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa}\cdot(\vec{l}+\vec{r})} Y_{\lambda}(\hat{l}+\vec{r}) \eta_{\lambda}(\kappa|\vec{l}+\vec{r}|)$$

A utilização do operador de translação e da técnica de Ewald nos permite escrever a equação

$$\sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{\kappa}\vec{l}} \eta_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{l}|) Y_{\lambda}^*(\hat{r}-\vec{l}) =$$

$$= -4\pi \frac{i^l}{\kappa \Omega f_l(kR)} \sum_{\vec{g}} f_l(i\vec{r}+\vec{g}) Y_{\lambda}^*(\hat{r}+\vec{g}) e^{i(\vec{r}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \frac{e^{-\frac{(\kappa+\vec{g})^2 - \kappa^2}{4\sigma^2}}}{(\kappa+\vec{g})^2 - \kappa^2}$$

para obtermos o segundo fator de estrutura fazemos as seguintes transformações

$$\vec{R} \rightarrow -\vec{R} \quad \vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad g \rightarrow -g$$

obtendo

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{k}} \chi_{\lambda}^*(-\vec{R}-\vec{r}) \chi_{\lambda}(\kappa\vec{R}+\vec{r}) =$$

$$= \frac{-4\pi(-i)^{\ell}}{\kappa\Omega \int_{\mathcal{L}}(\kappa R)} \sum_{\vec{r}} \int_{\mathcal{L}}(|\vec{R}+\vec{g}|R) \chi_{\lambda}^*(\vec{R}+\vec{g}) e^{-i(\kappa+\vec{g})\cdot\vec{r}} \frac{e^{-\frac{(\kappa+\vec{g})^2-\kappa^2}{4G^2}}}{(\kappa+\vec{g})^2-\kappa^2}$$

O segundo fator de estrutura devido a existência do segundo átomo na célula unitária fica sendo

$$\Gamma_{\lambda}^2(\vec{r}, \kappa, \vec{R}) = \frac{-4\pi}{\kappa\Omega \int_{\mathcal{L}}(\kappa R)} \sum_{\vec{r}} \int_{\mathcal{L}}(|\vec{R}+\vec{g}|R) \chi_{\lambda}^*(\vec{R}+\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} \frac{e^{-\frac{(\kappa+\vec{g})^2-\kappa^2}{4G^2}}}{(\kappa+\vec{g})^2-\kappa^2}$$

### III.3 - A equação secular para $E < V_{II}$

Escreveremos a função de onda na forma

$$\psi = \sum_{\vec{R}} B_{\vec{R}}^{Na} \chi_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{R}|) \chi_{\lambda}(\vec{r}-\vec{R}) + \sum_{\vec{R}} B_{\vec{R}}^{Cl} \chi_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_0|) \chi_{\lambda}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_0)$$

Considerando a periodicidade do cristal temos

$$\psi = \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Na} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{R}\vec{k}} \chi_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{R}|) \chi_{\lambda}(\vec{r}-\vec{R}) + \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Cl} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{R}\vec{k}} \chi_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_0|) \chi_{\lambda}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_0)$$

Na vizinhança do Na central temos

$$\psi = \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Na} \chi_{\lambda}(\kappa r) \chi_{\lambda}(\vec{r}) + \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Na} \sum_{\vec{r}_0} e^{i\vec{R}\vec{k}} \chi_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|) \chi_{\lambda}(\vec{r}-\vec{r}_0) +$$

$$+ \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Cl} \sum_{\vec{r}_0} e^{i\vec{R}\vec{k}} \chi_{\lambda}(\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0-\vec{r}_0|) \chi_{\lambda}(\vec{r}-\vec{r}_0-\vec{r}_0)$$

Usando o operador de translação para escrever a função em termos de um único centro espalhador temos:

$$\psi = \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Na} \chi_{\lambda}(\kappa r) \chi_{\lambda}(\vec{r}) + \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Na} \sum_{\vec{r}_0} \chi_{\lambda}(\kappa r) \chi_{\lambda}(\vec{r}) G_{\lambda\lambda}^{NaNa} +$$

$$+ \sum_{\lambda} B_{\lambda}^{Cl} \sum_{\vec{r}_0} \chi_{\lambda}(\kappa r) \chi_{\lambda}(\vec{r}) G_{\lambda\lambda}^{NaCl}$$

A componente  $\lambda$  da função de onda neste caso será

$$\psi_{\lambda} = B_{\lambda}^{Na} \chi_{\lambda}(\kappa r) + \chi_{\lambda}(\kappa r) \sum_{\vec{r}_0} B_{\vec{r}_0}^{Na} G_{\lambda\lambda}^{NaNa} + \chi_{\lambda}(\kappa r) \sum_{\vec{r}_0} B_{\vec{r}_0}^{Cl} G_{\lambda\lambda}^{NaCl}$$

Igualando as derivadas logarítmicas na superfície da - esfera teremos:

$$\frac{\mu_1'(kb)}{\mu_2'(kb)} = \frac{R_1'(kb) B_{\lambda}^{Na} + i_1'(kb) \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} B_{\lambda'}^{Na} + i_1'(kb) \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaCl} B_{\lambda'}^{Cl}}{R_2'(kb) B_{\lambda}^{Na} + i_2'(kb) \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} B_{\lambda'}^{Na} + i_2'(kb) \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaCl} B_{\lambda'}^{Cl}}$$

Obtendo-se assim

$$\frac{\mu_1'(kb) R_2'(kb) - \mu_2'(kb) R_1'(kb)}{\mu_1'(kb) i_2'(kb) - \mu_2'(kb) i_1'(kb)} = \frac{\sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} B_{\lambda'}^{Na} + \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaCl} B_{\lambda'}^{Cl}}{\sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaNa} B_{\lambda'}^{Na} + \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{NaCl} B_{\lambda'}^{Cl}}$$

$\mu_1(kr)$  designa a função atômica para o átomo Na. Se a função de onda for escrita em termos de um átomo Cl teremos

$$\frac{\mu_1'(kc) R_2'(kc) - \mu_2'(kc) R_1'(kc)}{\mu_1'(kc) i_2'(kc) - \mu_2'(kc) i_1'(kc)} = \frac{\sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{ClCl} A_{\lambda'}^{Cl} + \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{ClNa} A_{\lambda'}^{Na}}{\sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{ClCl} A_{\lambda'}^{Cl} + \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{ClNa} A_{\lambda'}^{Na}}$$

Podemos escrever a equação secular como

$$k_{lp}^{-1} A_{\lambda}^p = \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{pn} A_{\lambda'}^n$$

onde n e p variam nas espécies diferentes de átomos, onde

$$k_{lp} = \frac{\mu_{2p}'(kR_p) R_1(kR_p) - \mu_{1p}'(kR_p) R_2(kR_p)}{\mu_{1p}'(kR_p) i_2(kR_p) - \mu_{2p}'(kR_p) i_1(kR_p)}$$

$R_p$  são os parâmetros escolhidos que correspondem ao raio do átomo em questão. Para os fatores de estrutura  $G_{\lambda\lambda'}^{ClCl}$  e  $G_{\lambda\lambda'}^{NaNa}$  temos o mesmo desenvolvimento do capítulo II, isto é, como se houvesse apenas um átomo por célula unitária.

Interessa-nos o segundo fator de estrutura

$$G_{\lambda\lambda'}^{NaCl}(k, \vec{r}) = 4\pi \sum_{\vec{L}} \frac{(-1)^{\frac{L-\lambda-\lambda'}{2}}}{L} I_{\vec{L}}(\lambda|\lambda') \Gamma_{\vec{L}}(\vec{r}, k)$$

onde

$$\Gamma_{\vec{L}}(\vec{r}, k) = \sum_{\vec{\rho}} e^{i\vec{r} \cdot (\vec{L} + \vec{\rho})} Y_{\vec{L}}(\vec{L} + \vec{\rho}) S_{\vec{L}}(k|\vec{L} + \vec{\rho})$$

### III.4 - O segundo fator de estrutura

Para este caso a função de Green utilizada foi

$$G(r, r') = \frac{e^{-\kappa|r-r'|}}{4\pi|r-r'|} = \kappa \sum_{\vec{\lambda}} (-i)^{\frac{\lambda-\lambda'}{2}} i_{\vec{\lambda}}(\kappa r) R_{\vec{\lambda}}(\kappa r') Y_{\vec{\lambda}}(\hat{r}) Y_{\vec{\lambda}}(\hat{r}')$$

Em termos dessa função de Green o fator de estrutura pode ser escrito

$$\sum_{\lambda} \Gamma_{\lambda}(\vec{R}, \kappa) (-i)^L \lambda_L(\kappa R) Y_{\lambda}^*(R) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \frac{e^{-\kappa |\vec{R} - \vec{l} - \vec{v}|}}{4\pi |\vec{R} - \vec{l} - \vec{v}|}$$

com  $|\vec{R}| < |\vec{l} - \vec{v}|$

Definimos a função

$$\Delta(\vec{R}, \kappa, \vec{R} - \vec{v}) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{l} - \vec{v})} \frac{e^{-\kappa |\vec{R} - \vec{l} - \vec{v}|}}{|\vec{R} - \vec{l} - \vec{v}|}$$

Usando a expansão do fator  $\Delta(\vec{R}, \kappa, R)$  no apêndice 2 temos

$$\Delta(\vec{R}, \kappa, \vec{R} - \vec{v}) = \frac{4\pi}{\kappa \Omega_{\lambda}(\kappa R)} \sum_{\vec{g}} \lambda_L(|\vec{R} + \vec{g}| R) \frac{e^{-\frac{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}{4G^2}}}{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2} e^{-i\vec{g} \cdot \vec{v}}$$

O fator  $\Gamma_{\lambda}(\vec{R}, \kappa, \vec{v})$  é obtido de  $\Delta$

$$\Gamma_{\lambda}(\vec{R}, \kappa, \vec{v}) = \frac{R\pi}{\lambda_L(\kappa R)} \int dR Y_{\lambda}(\hat{R}) \frac{\Delta(\vec{R}, \kappa, R)}{4\pi \kappa}$$

Donde

$$\Gamma_{\lambda}(\vec{R}, \kappa, \vec{v}) = \frac{2\pi^2}{\Omega \kappa_{\lambda}(\kappa R)} \sum_{\vec{g}} \int_0^{\infty} (|\vec{R} + \vec{g}| R) Y_{\lambda}^*(\hat{R} + \vec{g}) e^{-i\vec{g} \cdot \vec{v}} \frac{e^{-\frac{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}{4G^2}}}{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}$$

## CAPÍTULO IV

### O POTENCIAL DO CLUSTER

#### IV.1 - Densidade eletrônica

Conhecendo-se as funções de onda para orbitais ocupados podemos determinar a densidade eletrônica nas diversas regiões da molécula.

Nas regiões I e III onde a função de onda tem a forma

$$\psi_n = \sum_{\lambda} c_{\lambda, n} u_{\lambda}(r; \epsilon_n) Y_{\lambda}(\hat{r})$$

(n-ésimo estado) a densidade de carga para tal estado é dada por

$$\rho_n(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{r} \psi_n^* \psi_n = \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda} |c_{\lambda, n}|^2 u_{\lambda}^2(r; \epsilon_n)$$

A densidade eletrônica num determinado átomo (região I) ou na região externa III é encontrada somando-se sobre todos os estados preenchidos. Isto é

$$\rho^p(r) = \sum_n \rho_n^p(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda, n} |c_{\lambda, n}|^2 u_{\lambda}^2(r; \epsilon_n)$$

p indica tratar-se do p-ésimo átomo.

Podemos calcular a densidade eletrônica na região II considerando-se a neutralidade de cargas. Isto é, calculemos as densidades para as regiões I e III e o que restar se encontra na região II. Suponha  $\Omega_{II}$  o volume na região II e seja  $\rho_{II}$  a densidade eletrônica média. Seja  $Q_p$  a carga eletrônica na esfera p, ou seja

$$Q_p = 4\pi \int_0^{b_p} r^2 \rho^p(r) dr$$

$$Q_0 = 4\pi \int_{b_0}^{\infty} r^2 \rho^0(r) dr$$

Supondo  $Z^p$  o número de prótons na esfera p, a conservação de carga nos dá

$$\sum_{p=0}^N Q^p + \rho_{II} \Omega_{II} = \sum_{p=1}^N Z_p$$

#### IV.2 - Potencial "Muffin-Tin"

Conhecendo-se as densidades de cargas nas diversas regiões da molécula, como foi determinado na seção anterior podemos calcular os potenciais em cada região. O potencial será devido às seguintes contribuições de cargas

carga na região III  
potencial  $V^O(r)$

carga no átomo p  
 $Z_p$  (prótons)  
potencial  $V^P(r)$

carga na região II  
potencial  $V_{II}(r)$

Da eletrostática obtém-se facilmente que

$$V^O(R) = \begin{cases} 8\pi \int_{b_0}^{\infty} r \rho^O(r) dr & \text{Se } R < b_0 \\ \frac{8\pi}{R} \int_0^R r^2 \rho^O(r) dr + 8\pi \int_R^{\infty} r \rho^O(r) dr & \text{Se } R > b_0 \end{cases}$$

$$V_{II}(R) = \begin{cases} \frac{8\pi}{R} \int_0^R r^2 \rho_{II}(r) dr + 8\pi \int_R^{b_0} r \rho_{II}(r) dr - \frac{4\pi}{3} (3b_0^2 - R^2) \rho_{II} & \text{Se } R < b_0 \\ \frac{8\pi}{3} \frac{b_0^3}{R} \rho_{II} & \text{Se } R > b_0 \end{cases}$$

$$V^P(R) = \begin{cases} -\frac{Z_p}{R} + \frac{8\pi}{R} \int_0^R r^2 (\rho_p(r) - \rho_{II}(r)) dr + 8\pi \int_R^{\infty} r (\rho_p(r) - \rho_{II}(r)) dr & \text{Se } R < b_p \\ -\frac{Z_p}{R} + \frac{2Q^p}{R} - \frac{2}{R} \frac{4\pi}{3} b_p^3 \rho_{II} & \text{Se } R > b_p \end{cases}$$

Para obtermos o potencial final devemos somar os potenciais  $V^O(R)$ ,  $V^P(R)$  e  $V_{II}(R)$  nas três regiões fazendo ao mesmo tempo média esférica na região I e III e média espacial na região II, obtendo-se assim o potencial "muffin-Tin" com a simetria esférica desejada.

Desse modo obtemos o potencial final:

Região III -

$$V^O(R) = \frac{8\pi}{R} \int_{b_0}^{\infty} r^2 \rho^O(r) dr + 8\pi \int_R^{\infty} r \rho^O(r) dr + \frac{8\pi}{3} \frac{b_0^3}{R} \rho_{II} +$$

$$+ \sum_p \left( -\frac{Z_p}{R} + \frac{2Q^p}{R} - \frac{2}{R} \frac{4\pi}{3} b_p^3 \rho_{II} \right)$$

O volume da região II é dado por

$$\Omega_{II} = \frac{4\pi}{3} b_0^3 - \sum_p \frac{4\pi}{3} b_p^3$$

a quantidade de carga na região III nos dá

$$4\pi \int_{b_0}^R r^2 \rho^0(r) dr = Q^0 - 4\pi \int_R^{\infty} r^2 \rho^0(r) dr$$

Considerando-se a neutralidade de cargas obtém-se

$$V_0(R) = 8\pi \int_R^{\infty} r \rho^0(r) dr - \frac{8\pi}{R} \int_R^{\infty} r^2 \rho^0(r) dr$$

Região I -

$$V^P(R) = -\frac{2Z_p}{R} + \frac{8\pi}{R} \int_0^R r^2 (\rho^I(r) - \rho_{II}) dr + 8\pi \int_R^{b_P} r (\rho^I(r) - \rho_{II}) dr +$$

$$+ \sum_{q \neq p} \left[ -\frac{2Z_q}{R_{pq}} + \frac{2Q_q}{R_{pq}} - \frac{2}{R_{pq}} \frac{4}{3} \pi \frac{b_q^3}{3} \rho_{II} \right] +$$

$$+ \frac{1}{2R_{p0}R} \int_{|R_{p0}-R|}^{R_{p0}+R} \psi_I(\xi) d\xi + 8\pi \int_{b_0}^{\infty} r \rho^0(r) dr$$

Região II -

O valor médio do potencial é dado por

$$\int_{\text{espaço todo}} V(r) d^3r + \int_{\text{espaço todo}} \psi_{II}(r) d^3r + \sum_P \int_{\text{espaço todo}} V^P(r) d^3r =$$

$$= \int_{\text{região III}} V^0(r) d^3r + \sum_P \int_{\text{esfera } p} V^P(r) d^3r + V_{II} \Omega_{II}$$

Obtém-se assim o valor do potencial na região II.

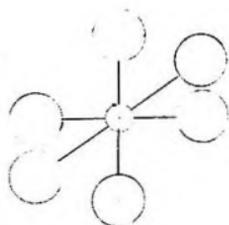
## CAPÍTULO V

### FAIXAS DE ENERGIA DO EUTE

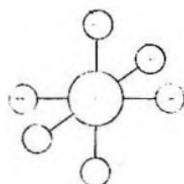
#### V.1 - Potencial utilizado para o cálculo de faixas do Eute

As características físicas que determinam as propriedades do material a partir de um cálculo de faixa são introduzidas por intermédio da componente radial da função de onda e tal função representa a solução da parte radial da equação de Schrödinger para determinado potencial. De uma boa escolha deste potencial dependem os resultados do cálculo de faixas.

O Eute é um cristal cúbico de face centrada (fcc), apresentando dois átomos de tipo diferentes por célula unitária(6). O potencial utilizado aqui para obtenção das bandas foi o de "clusters" convergido auto consistentemente, utilizando-se o método do espalhamento múltiplo. Os clusters utilizados no cálculo de potenciais foram os seguintes:



cluster para obtenção do potencial do átomo de Európio



cluster para obtenção do potencial do átomo de Telúrio

Desse modo, não foi utilizado o potencial cristalino no cálculo das bandas, aqui apresentado, mas sim o potencial de "clusters" com átomo de uma espécie cercado por seis átomos de tipo diferente, colocados nas posições adequadas.

Por auto consistência entende-se o processo de reinjetar a solução do problema em determinada fase do processo, obtendo-se desta forma soluções cada vez melhores para o problema, até conseguirmos a melhor solução possível para o problema utilizando-se um dado método. A partir daí dizemos que o problema convergiu e as soluções que se obtém sucessivamente são sempre as mesmas.

Esquemáticamente temos

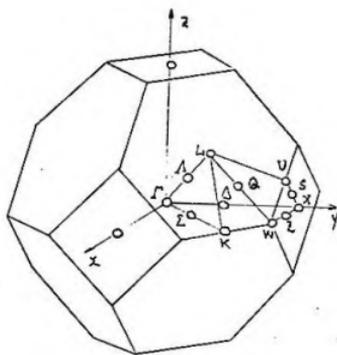


Uma etapa importante no cálculo auto consistente é aquela no que se refere ao potencial utilizado na equação de Schrödinger. Um termo do potencial chamado "potencial de exchange" é particularmente importante neste cálculo, por ser aquele que apresenta aproximações mais drásticas. Tal potencial é zero se os spins têm direções contrárias e diferente de zero se os spins têm mesma direção. Slater<sup>(7)</sup> propôs uma aproximação para este termo do potencial na forma  $\rho^{1/3}$  ou seja raiz cúbica da densidade eletrônica total  $\rho$ . Algumas vezes utiliza-se constantes multiplicativas para melhorar tal aproximante. O cálculo de faixas depende não somente do método utilizado como da conveniente aproximação de exchange utilizada. Interessamos, no caso, o potencial de "exchange" devido aos elétrons da camada incompleta f no Európio. Para este caso particular, foi considerado uma média dos potenciais de exchange para os sete elétrons da camada f. Seria interessante levarmos em conta o potencial de exchange para diferentes números de spins que os diversos elétrons apresentam. Neste modelo de média de exchange todos os elétrons foram igualmente tratados apresentando todos os elétrons da banda f do Európio, por hipótese o mesmo potencial de exchange médio.

## V.2 - Faixas para o EuTe

Calculou-se as bandas de condução do EuTe nas direções  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ . Tais bandas podem ser encontradas nas figuras 2 e 3. As energias no eixo vertical dos gráficos são dadas em Rydbergs. O mínimo da banda de condução acontece no eixo  $\Delta$ . A localização das bandas f é bastante difícil, tendo em vista o modelo de potencial utilizado. As bandas f se misturam com as bandas de valência e de condução não sendo possível com tal modelo localizar precisamente tais bandas, que se espera ser bastante estreita como acontece com outros sais de terras raras<sup>(8)</sup>.

As tabelas mostram as energias encontradas para alguns dos pontos mais importantes da zona de Brillouin, a degenerescência de cada nível e proveniência dos elétrons que dão origem ao nível. Uma análise da tabela 3 nos mostra que o nível de energia  $f$  não é tão localizado quanto deveria ser. As tabelas 1, 2 e 3 ainda mostram a simetria do nível (apêndice 3). Utiliza-se simetria, para melhor localizarmos o níveis. Neste caso só foi utilizado simetria na direção  $\Delta$ . Os resultados dependem, portanto de forma decisiva da localização das bandas  $f$ . Estas por sua vez dependem do modelo de exchange utilizado tendo em vista o fato dos spins se orientarem no átomo diferentemente. Foi usado o modelo do potencial médio, isto é, o potencial do Európio foi tomado como média dos potenciais para diferentes orientações de spin. Um melhor tratamento seria conseguido levando-se em conta as diferentes polarizações do Európio.



Zona de Brillouin para estrutura fcc

simetria	energia	degen	participação eletrônica
$\Gamma_{25}'$	0.1456	3	0.4 dEu; 0.2 dTe
$\Gamma_{12}$	0.2456	2	0.5 dEu; 0.2 dTe
$\Gamma_1$	0.2738	1	0.1 sEu; 0.3 sTe

Tabela 1 - Níveis de energia no centro da Zona

DIREÇÃO  $\Delta$ 

simetria	energia	degen	participação eletrônica
$\Delta_2$	0.1190	1	0.9 fEu
$\Delta_5$	0.1315	2	0.9 fEu
$\Delta_3$	0.2855	1	0.5 dEu; 0.2 dTe
$\Delta_1$	0.3273	1	0.2 dEu; 0.1 sTe; 0.1 dTe
$\Delta_5$	0.3393	2	0.4 dEu; 0.2 pTe; 0.1 dTe

Tabela 2 - Níveis de energia no ponto (0,0,1/2)

simetria	energia	degen	participação eletrônica
$\Delta_2$	0.1164	1	0.9 fEu
$\Delta_5$	0.1333	2	0.9 fEu; 0.1 pTe
$\Delta_3$	0.3347	1	0.6 dEu; 0.3 dTe
$\Delta_1$	0.3564	1	0.3 sEu; 0.3 dTe
$\Delta_5$	0.4132	2	0.8 dEu

Tabela 3 - Níveis de energia no ponto (0,0,1)

energia	DIREÇÃO $\Lambda$	
	degen	participação eletrônica
0.177	2	0.3 dEu; 0.1 fEu; 0.1 pTe; 0.1 dTe
0.182	1	0.2 dEu; 0.3 fEu; 0.1 pTe; 0.1 dTe
0.301	2	0.4 dEu; 0.4 fEu; 0.1 pTe; 0.2 dTe
0.346	1	0.1 sEu; 0.2 sTe; 0.2 dTe

Tabela 4 Níveis de energia no ponto  $(1/8, 1/8, 1/8)$

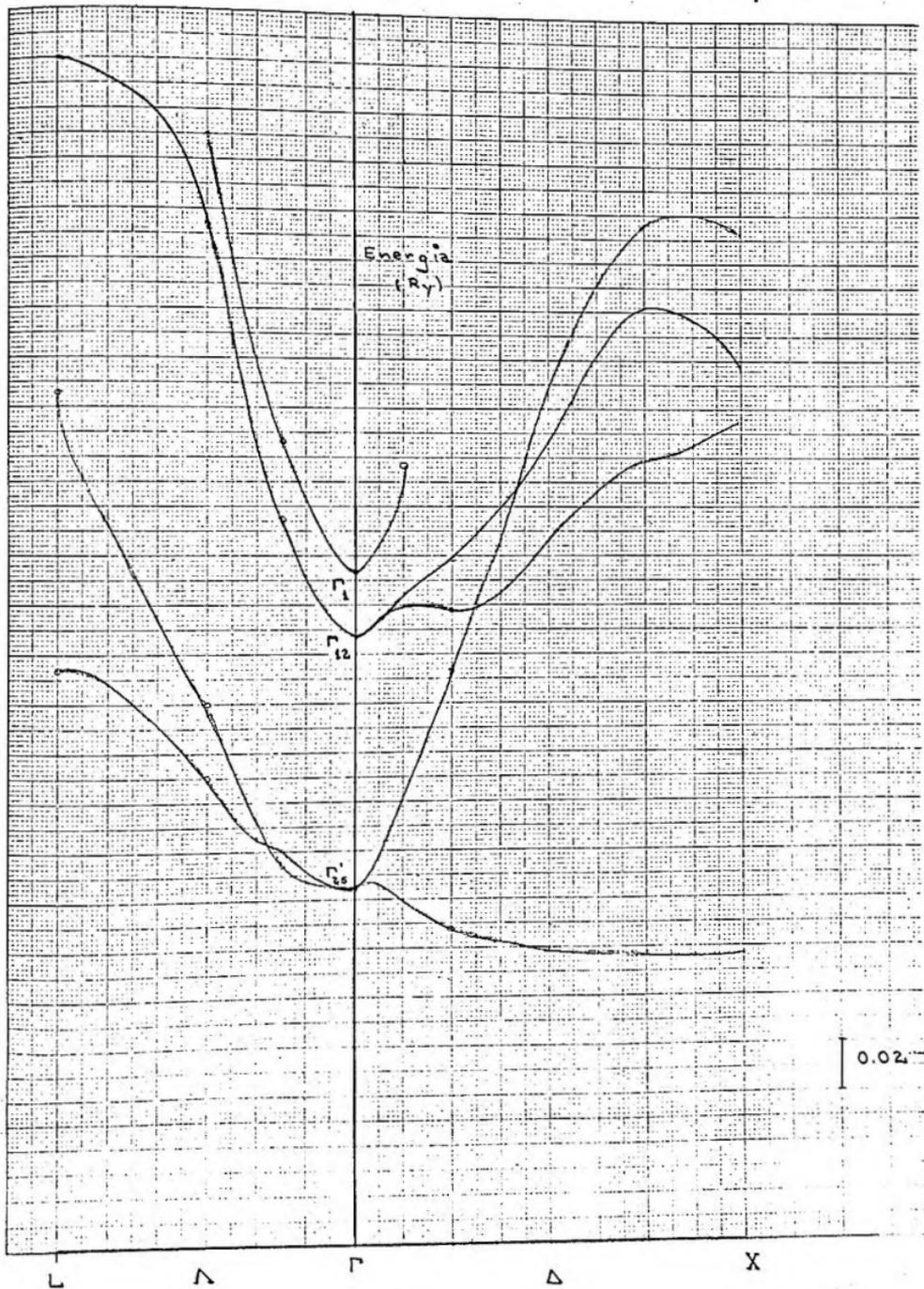
energia	DIREÇÃO $\Lambda$	
	degen	participação eletrônica
0.191	1	0.1 dEu; 0.3 fEu; 0.1 sTe; 0.1 dTe
0.224	2	0.4 dEu; 0.1 fEu; 0.1 dTe
0.431	2	0.4 dEu; 0.2 pTe; 0.2 dTe
0.453	1	0.1 pEu; 0.1 dEu; 0.1 sTe; 0.3 pTe

Tabela 5 - Níveis de energia no ponto  $(1/4, 1/4, 1/4)$

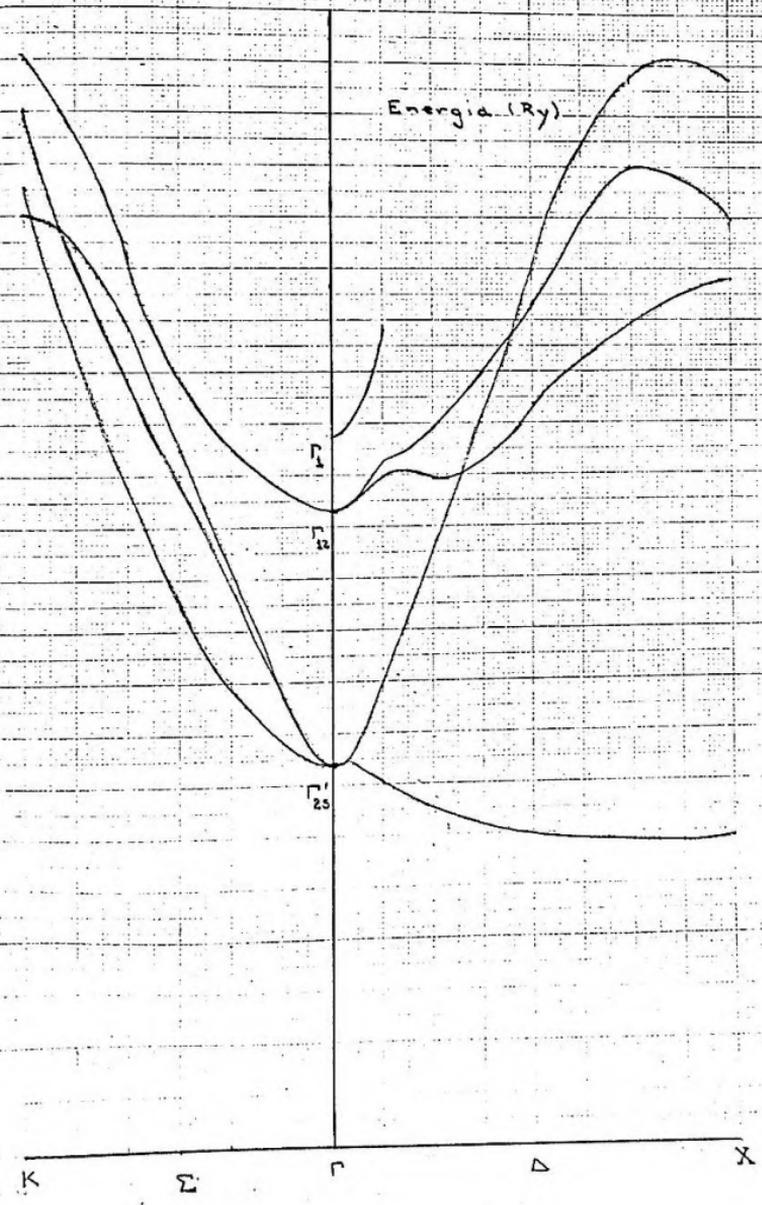
DIREÇÃO  $\Sigma$ 

Energia	Degen	participação eletrônica
0.2588	1	0.5 dEu; 0.1 fEu; 0.1 dTe
0.2902	1	0.2 dEu; 0.1 fEu; 0.1 pTe; 0.1 dTe
0.3240	1	0.2 dEu; 0.1 pTe; 0.1 dTe
0.3507	1	0.1 sEu; 0.4 dEu; 0.2 dTe

Tabela 6 - Níveis de energia na direção  $(1/2, 1/2, 0)$



Energia (Ry)



1 0.01

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Johnson, K.H. J. of Chemical Phys. 45, 3085 (1966)
- 2 - Kohn, W.; Rostoker, N. Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- 3 - Ferreira, L. G. - Notas do Curso "Técnica de Muitos Corpos em Estado Sólido" Publicação Restrita
- 4 - Jackson, J. - "Classical Eletrodynamics"
- 5 - Ziman, J. M. "Principles of Theory of Solids"
- 6 - Methfessel, S. "Magnetic Semiconductor" Handbuch der Physik, XVIII
- 7 - Slater, J. C. Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- 8 - Cho, S. J. Phys. Rev. 157, 632 (1967)
- 9 - Tinkham, M. "Group Theory and Quantum Mechanics"

## APENDICE 1

### O operador de translação

O operador de translação  $T_R$  aplicado a uma função  $f(x)$  desloca seu argumento da quantidade  $R$ , isto é

$$T_R f(x) = f(x+R)$$

Em uma dimensão é fácil observar que  $T_R = e^{-R \frac{d}{dx}}$

lembrando que operador em expoente é definido como

$$e^{\hat{A}} = 1 + \hat{A} + \frac{\hat{A}^2}{2} + \dots + \frac{\hat{A}^n}{n!} + \dots$$

$$e^{-R \frac{d}{dx}} = 1 - R \frac{d}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \dots + \frac{(-1)^n}{n!} R^n \frac{d^n}{dx^n}$$

$$e^{-R \frac{d}{dx}} f(x) = f(x) - R \frac{df}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dx^2} + \dots$$

$$f(x+R) = f(x) + R \left. \frac{df}{dx} \right|_{R=0} + \frac{1}{2} R^2 \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{R=0} + \dots$$

isto nos sugere que

$$T_R = e^{-\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_R}$$

em três dimensões, podemos escrever

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\lambda} i^{\lambda} \int_{\lambda} (k, \nu) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{\nu})$$

onde

$$Y_{\ell m}(\hat{\nu}) = Y_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nu}}{\nu}\right) = \frac{1}{\nu^{\ell}} Y_{\ell m}(\vec{\nu})$$

ou seja

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\lambda} i^{\lambda} Y_{\ell m}^*(\hat{r}) \frac{Y_{\ell m}(\vec{k})}{\nu^{\ell}} Y_{\ell m}(\vec{r})$$

definimos o operador

$$J_{\ell}(k, \nu^2) = \frac{Y_{\ell}(\vec{k})}{\nu^{\ell}}$$

que só contém potências pares. O operador de translação fica

$$e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\nabla_R}{k}} = 4\pi \sum_{\lambda} (-i)^{\lambda} Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}\left(\frac{\nabla_R}{k}\right) J_{\ell}(kR) \frac{Y_{\ell}^2}{k^2}$$

Usando a equação diferencial para as funções de Bessel

$$\nabla_R^2 \begin{pmatrix} j_{\ell} \\ n_{\ell} \end{pmatrix}(kR) = -k^2 \begin{pmatrix} j_{\ell} \\ n_{\ell} \end{pmatrix}(kR)$$

notamos que o operador

$$J_{\ell}(kR) = \frac{Y_{\ell}^2}{k^2}$$

quando aplicado a  $j_{\ell}$  resulta  $j_{\ell}$ .

Assim quando aplicarmos o operador de translação a  $j_0$  ou  $n_0$  podemos escrever

$$e^{-r \cdot \nabla_R} = 4\pi \sum (-i)^\ell \int_0^\pi (kr) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\frac{\nabla_R}{ik})$$

Como  $n_0(kR)$  não é analítica em  $R=0$ , temos que excluir tal ponto quando aplicarmos o operador  $T_R$ . A expansão do primeiro termo das funções de Bessel mostra que

$$(*) \quad n_0(k|\vec{R}-\vec{r}) = -\frac{\cos(k|\vec{R}-\vec{r}|)}{k|\vec{R}-\vec{r}|} = 4\pi \sum \frac{1}{\lambda} \int_0^\pi (kr) n_0(kR) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{R})$$

A aplicação do operador de translação nessa função resulta

$$n_0(k|\vec{R}-\vec{r}) = e^{-r \cdot \nabla_R} n_0(k\vec{r}) = 4\pi \sum (-i)^\ell \int_0^\pi (kr) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\frac{\nabla_R}{ik}) n_0(kr)$$

Comparando com (\*) temos

$$Y_{\ell m}(\hat{R}) n_0(kR) = (-i)^\ell Y_{\ell m}(\frac{\nabla_R}{ik}) n_0(kR)$$

É conveniente definirmos uma integral especial de harmônicos esféricos como

$$I_L(\lambda|\lambda) = \int d\Omega Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell', m'}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r})$$

donde

$$Y_{\ell' m'}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) = \sum_L I_L(\lambda|\lambda) Y_{\ell', m'}^*(\hat{r})$$

Tal integral é conhecida por integral de Gaunt e tem a propriedade de ser diferente de zero quando

$$|l-l'| \leq L \leq l+l'$$

e quando  $l+l'+1$  é par.

Os operadores que aparecem na expansão de  $T_R$  podem ser escritos em termos da integral de Gaunt

$$Y_{\ell' m'}^*(\frac{\nabla}{ik}) Y_{\ell m}(\frac{\nabla}{ik}) = \sum_L I_L(k'|\ell m) Y_{\ell', m'}^*(\frac{\nabla}{ik}) \left(-\frac{\nabla^2}{k^2}\right)^{\frac{l+l'-1}{2}}$$

aplicando tal operador a  $j_0(kr)$  ou  $n_0(kr)$  temos que o fator

$$\left(-\frac{\nabla^2}{k^2}\right)^{\frac{l+l'-1}{2}}$$

é igual à unidade.

O operador de translação pode ser expandido em termos das funções de Bessel modificadas. quando aplicado a  $i_0$  ou  $m_0$

tal operador apresenta a forma

$$\hat{T}_R = e^{-\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_R} = 4\pi \sum_{\lambda} (-i)^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}\left(\frac{\vec{r}_R}{R}\right)$$

## APÊNDICE 2

### O Método de Ewald

Estamos interessados em encontrar uma aproximação conveniente para a soma na rede direta

$$\Delta(\kappa, \vec{R}, \vec{R}) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \frac{e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R} - \lambda |\vec{R} - \vec{l}|}}{|\vec{R} - \vec{l}|}$$

Tal aproximação é baseada no método de Ewald. Considere a igualdade

$$\frac{e^{-\lambda r}}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-(r^2 \xi^2 + \lambda^2 / 4 \xi^2)} d\xi$$

que pode ser obtida mostrando que os dois lados da equação têm a mesma transformada de Fourier.

O fator  $(\kappa, \vec{R}, \vec{R})$  assume a forma

$$\begin{aligned} (+) \quad \Delta(\kappa, \vec{R}, \vec{R}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \int_0^{\infty} e^{-(i\vec{\kappa} \cdot \vec{l} \xi^2 + \lambda^2 / 4 \xi^2)} d\xi = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^G d\xi e^{-\lambda^2 / 4 \xi^2} \sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{l} \xi^2} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \int_G^{\infty} e^{-(i\vec{\kappa} \cdot \vec{l} \xi^2 + \lambda^2 / 4 \xi^2)} d\xi \end{aligned}$$

onde  $G$  é um número arbitrário. Como a somatória no primeiro termo tem a periodicidade da rede, esta pode ser expandida em série de Fourier ou seja

$$\sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l} \xi^2} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} = \sum_{\vec{g}} f_{\vec{g}} e^{i(\vec{g} + \vec{\kappa}) \cdot \vec{R}}$$

onde

$$f_{\vec{g}} = \frac{1}{\Omega} \frac{\pi^{3/2}}{\xi^3} e^{-(\kappa - \vec{g})^2 / 4 \xi^2}$$

Integrando o primeiro termo da equação (+) temos

$$\int_0^G \frac{d\xi}{\xi^3} e^{-\frac{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}{4 \xi^2}} = 2 \frac{e^{-\frac{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}{4 G^2}}}{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}$$

Desse modo a série fica

$$\Delta(\kappa, \vec{R}, \vec{R}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{g}} e^{i(\vec{g} + \vec{\kappa}) \cdot \vec{R}} \frac{e^{-\frac{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2}{4 G^2}}}{(\kappa + \vec{g})^2 + \kappa^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{l}} \int_G^{\infty} \frac{d\xi}{\xi^3} e^{-(i\vec{\kappa} \cdot \vec{l} \xi^2 + \lambda^2 / 4 \xi^2)}$$

As duas séries do lado direito são agora absolutamente convergentes mesmo no caso em que  $\kappa$  é imaginário.  $G$  é um valor escolhido, a fazer com que o segundo termo da equação acima seja desprezível e o primeiro termo (soma na rede recíproca) seja rapidamente convergente.

APÊNDICE 3

Grupo de simetria no eixo  $\Delta$

Ao longo do eixo  $\Delta$ , usamos funções simetrizadas para a determinação dos auto valores. O grupo de simetria em  $\Delta$  apresenta a seguinte tabela de caracteres:

	E	$C_4^2$	$2JC_2$	$2JC_4^2$	$2C_4$
$\Delta_1$	1	1	1	1	1
$\Delta_2$	1	1	1	-1	-1
$\Delta_3$	1	1	-1	1	-1
$\Delta_4$	1	1	-1	-1	1
$\Delta_5$	2	-2	0	0	0

Os caracteres para as representações  $\Gamma_{12}$  e  $\Gamma'_{25}$  e também para as funções atômicas S,P,D,F são

	E	$C_4^2$	$2JC_2$	$2JC_4^2$	$2C_4$
$\Gamma_{12}$	2	2	0	2	0
$\Gamma'_{25}$	3	-1	1	-1	-1
S	1	1	1	1	1
P	3	-1	1	1	1
D	5	1	1	1	-1
F	7	-1	1	1	-1

Observa-se que a decomposição dos níveis de energia em  $\Gamma$ , em termos das representações irreduzíveis de  $\Delta$  é a seguinte:

$$\Gamma_{12} = \Delta_1 + \Delta_3$$

$$\Gamma'_{25} = \Delta_2 + \Delta_4$$

A tábua de caracteres para as funções atômicas S,P,D,F é encontrada usando a relação

$$\chi^l(\alpha) = \frac{\sin(l + 1/2)\alpha}{\sin \alpha/2}$$

onde  $\alpha$  representa o ângulo de rotação independente do eixo.

Com estes caracteres é possível determinar que momentos angulares  $l = 0, 1, 2, 3$  entram na composição das funções associadas a  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$  e  $\Delta_5$ .