

O METODO APW- $\bar{k}\cdot\vec{p}$ AUTO-CONSISTENTE E

SUA APLICAÇÃO AO NaCl*

por I.C. da Cunha Lima**

- * Trabalho apresentado ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.
- ** Depto de Física do Estado Sólido, Instituto de Física da U.F.Ba., Salvador, Bahia, Brasil.

Dezembro de 1975

Helson de Jesus Parada
Quintador.

O MÉTODO APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$. AUTO-CONSISTENTE E SUA APLICAÇÃO AO NaCl*

POR I. C. DA CUNHA LIMA

RESUMO

Um processo auto-consistente para o cálculo das bandas de energia e funções de onda eletrônicas é desenvolvido a partir do método APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Obtem-se as expressões para a densidade de carga e potencial cristalino na aproximação "muffin-tin", bem como um procedimento simples para a obtenção das descontinuidades do potencial coulombiano nas superfícies das esferas. O método é aplicado ao NaCl e discute-se a possibilidade da utilização da expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Na última iteração são usados, para fins comparativos, os pontos especiais de Chadi e Cohen. O método mostrou-se rapidamente convergente.

*Trabalho realizado através do Convênio entre o Instituto de Física da UFBa. e o Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, com o auxílio do CNPq, CAPES e FAPESP.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço ao orientador desta tese, Prof. Dr. Nelson de Jesus Parada, pelo apoio que me deu durante todo o tempo que levei para realizá-la. Ao Prof. Antônio Ferreira da Silva por tudo, que eu sei que foi muito. Ao Prof. Huberto Closs pelas valiosas discussões e pelo interesse que demonstrou ter neste trabalho. A Maria da Graça e Itanajara pelo excelente trabalho de datilografia, pela paciência e pela dedicação. Ao pessoal do Centro de Computação da UNICAMP, companheiros de dias intranquilos.

Finalmente, agradeço especialmente a Derange, que suportou meus altos e baixos (principalmente os baixos), confiando mais em mim do que eu mesmo. A ela e a Suzana e André, o fim desta tese representa a possibilidade da vinda de dias melhores. Assim espero!

Esta tese constitui parte dos esforços do Grupo de Faixas do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, e depois, também, do Grupo de Física do Estado Sólido do Instituto de Física da UFBA, no desenvolvimento de novos métodos de Cálculo de Faixas de energia baseados em primeiro princípios, que pudessem conter, explicitamente, as influências de fatores importantes nas propriedades eletrônicas, tais como: temperatura, pressão, campo externo, etc.

Os materiais para os quais o método, uma vez obtido e desenvolvido, seria aplicado, eram, inicialmente, os cristais de compostos III-V (GaAs, AlSb, AlAs, GaP, etc), II-VI (CdS, CdTe, HgTe, etc) e compostos iônicos, principalmente o NaCl. Com a formação do Grupo de Física do Estado Sólido na UFBA, o interesse se estendeu para os metais (dos quais serão estudadas as propriedades de transporte sob campos fortes) e outros cristais naturais como quartzo, calcita, apatita, etc. (nos quais o principal interesse prende-se ao estudo de propriedades óticas devidas a defeitos).

Paralelamente aos trabalhos de pesquisa englobados por esta tese, muitos dos materiais citados foram estudados pelo Grupo de Faixas, em Campinas, liderado pelo Prof. Nelson de Jesus Parada, orientador do presente trabalho. Em particular, a aplicação do método auto-consistente, por nós aqui desenvolvido, baseou-se nos excelentes resultados obtidos por Sans¹ para o NaCl, utilizando o método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$, apresentado em detalhes nos capítulos que se seguem.

O NaCl tem sido estudado, na última década, por diversos pesquisadores, tanto teórica quanto experimentalmente. Ele é um composto iônico de "gap" direto, de estrutura fcc formada por ce-

las contendo o íon Cl^- deslocadas de $(0,0, a/2)$ de celas contendo o íon Na^+ . O parâmetro de rede obtido por a_0 é de 5,63978 Å. Os valores obtidos para o "gap" e largura de banda de valência diferem consideravelmente de um autor para outro. Dos mais citados na literatura é o trabalho de Roessler e Walker³, os quais, através do espectro da parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ da constante dielétrica, medido em incidência quase normal, entre 5 - 28 eV na temperatura ambiente, e entre 5 - 11 eV a 77°K, obtiveram, para a transição $\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_1^C$ o valor de $(8,97 \pm 0.07)$ eV a 77°K. A análise espectral foi baseada numa estrutura de faixas do MgO obtida por Cohen et al⁴, utilizando o método do pseudo-potencial. Baldini e Bosachi⁵ estudaram o NaCl através de técnicas de refletividade no ultravioleta próximo (5 - 11 eV) e obtiveram o "gap" de 8.2 eV a 55°K. Gout e Prada⁶ obtiveram, para o "gap" o valor de 8.7 eV.

Não menos discordantes são os valores obtidos teoricamente. Page e Hygh⁸, utilizando o método APW com correções ao potencial "muffin-tin", obtiveram, para o "gap", o valor de 8.78 eV, enquanto que a largura da faixa 3s de valência foi de 0.57 eV. Lipari e Kunz⁹, utilizando o método de bases mistas desenvolvido por este último¹⁰, obtiveram, para o "gap", o valor de 12.08 eV; para a largura da banda 3s de valência, o de 1.43 eV e para a da 3p o de 5.88 eV. Kunz¹¹, utilizando o método OPW com exchange de Slater, obteve o valor de 7.33 eV para o "gap" (7.4, incluindo interação spin-órbita) e 1.35 eV para a largura da faixa 3s. O mesmo autor¹² obteve, para esta última, o valor 1.4 eV, utilizando o método do "tight-binding". Fong e Cohen¹³ usaram o método pseudo-potencial empírico,

ajustando o gap ao obtido por Roessler e Walker³.

Nenhum dos cálculos acima, no entanto, foram obtidos por um processo auto-consistente. Este nos pareceu ser, portanto, um modo de verificar a confiabilidade dos resultados obtidos por Sans¹, ao mesmo tempo em que testávamos o método por nós desenvolvido.

A autoconsistência no método APW é geralmente obtida assumindo que a contribuição à densidade de carga de pontos na zona de Brillouin não é sensível à variação dos valores de $\vec{k}$. Isto é equivalente a dizer que a parte periódica $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ da função de Bloch $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$, isto é,

$$u_n(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r})$$

depende fracamente de $\vec{k}$. O mesmo tipo de argumento é usado na teoria da massa efetiva, onde ele é válido, uma vez que o cálculo é efetuado numa pequena vizinhança de um extremo da banda. No caso autoconsistente, entretanto, é necessário conhecer as contribuições de todos os pontos da zona de Brillouin e a aproximação acima citada é demasiado forte. Recentemente, Chadi e Cohen¹⁴ sugeriram, para evitar esta dificuldade, a escolha de pontos especiais na zona de Brillouin. Muitas vezes é necessário calcular a média de funções periódicas na zona de Brillouin. Chadi e Cohen apresentam um esquema para calcular esta média sem a necessidade de conhecer a função num grande número de pontos e sem o uso de interpolações. A média é obtida através do cálculo da função em um conjunto de pontos, chamados especiais, cujo número e coordenadas dependem da precisão desejada. Os resultados obtidos com este tratamento serão discutidos adiante. Mas, como no método APW tradicional os cálculos dos níveis de energia e funções de

onda nos pontos de pequena simetria requerem um trabalho tedioso e demorado, a hipótese de igual contribuição é frequentemente utilizada.

As dificuldades apresentadas pelo método APW podem ser evitadas, se uma expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ^{14,15} for usada para obter os níveis de energia e funções de onda em um "mesh" de pontos na zona de Brillouin, uma vez que o método APW tenha sido aplicado a um ponto de alta simetria, por exemplo, o ponto Γ , centro da zona. Este método é conhecido como APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e o cálculo não depende explicitamente da simetria do ponto em consideração na zona de Brillouin.

O Capítulo II trata do método APW, enquanto que o Capítulo III contém uma discussão detalhada (extendendo-se ao Apêndice I) da expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e do cálculo do elemento de matriz do operador momento.

O método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ autoconsistente é apresentado no Capítulo IV, onde se incluem expressões para a densidade de carga e potencial cristalino.

A aplicação ao NaCl - métodos de cálculo, programas computacionais e resultados - é discutida no Capítulo V e, finalmente, as conclusões e discussões gerais sobre a aplicabilidade do método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ autoconsistente a outros materiais, bem como a inclusão de fatores externos que influenciam na estrutura de faixas são apresentados no Capítulo VI

II.1 - INTRODUÇÃO

O método APW (Augmented Plane Wave),¹⁶ empregado neste trabalho, foi inicialmente proposto por Slater¹⁷, em 1937, que o utilizou posteriormente para determinar dos níveis eletrônicos de energia de alguns cristais de átomos leves. Ele se baseia no modelo "muffin-tin" para o potencial cristalino, discutido no próximo parágrafo. O primeiro cálculo usando o APW foi feito em 1939 por Chorodow¹⁸ para o cobre, que concluiu haver obtido bons resultados apenas para os pontos de alta simetria. Em 1953, Slater¹⁹ sugeriu uma modificação teórica para simplificar o método original. Neste mesmo ano, outras modificações ao método foram proposta por Safren e Slater²⁰ as quais foram aplicadas ao cobre num cálculo feito por Howarth²¹. No entanto, mais tarde, Slater²² concluiu ser a forma inicial mais adequada para programação num computador.

Os primeiros resultados obtidos através de computadores modernos foram os de J. H. Wood²³ para o ferro e Burdick^{24,25} para o cobre. Logo a seguir, Mattheiss²⁶ estabeleceu um procedimento mais simples na determinação do potencial "muffin-tin" quando do cálculo de faixas de energia do argônio e calculou as faixas de energia dos elementos da série de transição do ferro²⁷ ao longo de uma direção de simetria. Johnson et al^{28,29} incluíram efeitos relativísticos no cálculo das faixas de energia do PbTe.

Em 1965 foi feita a primeira aplicação do método APW para compostos, por Ern e Switendick³⁰, no cálculo do TiC, TiN e TiO e logo depois, por Scop³¹ para o AgCl e AgBr. Neste mesmo ano foi feita uma generalização relativística do método por Loucks^{32,35}

que a utilizou no cálculo W e Pb. Já em 1967 Golibersuch³⁶ utilizou o método em cálculos de interação elétron-fonon. Nos anos que se seguiram, foram inúmeras as aplicações feitas para outros compostos.

Correções "non-flat" e "non-spherical" ao potencial "muffin-tin" foram introduzidas posteriormente. De particular interesse são os artigos publicados em 1969 por Rudge^{37,38} e em 1971 por Kane³⁹.

II.2 - O POTENCIAL "MUFFIN-TIN"

O método APW, introduzido por Slater¹⁷ em 1937¹⁸, está baseado na "aproximação de um elétron", que consiste em admitir que um elétron, num sólido, move-se sob a ação do campo dos núcleos parados numa dada configuração e ao campo médio dos demais elétrons. Esta aproximação resulta das equações de Hartree-Fock-Slater, extensamente explorada na literatura¹⁶.

A substituição do termo de exchange pelo potencial de exchange de Slater¹⁷ (II.3) na equação de Hartree-Fock,

$$\hat{h}_i + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_j + \hat{T} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (II.1)$$

onde

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i$$

sendo V_i o potencial do elétron i no campo dos caroços, m a massa eletrônica e $\hat{T}$ o operador integral (exchange) tal que

$$\hat{T}\phi_i(\vec{r}_i) = \sum_j^{j \neq i} \int d\vec{r}_k \frac{\phi_j^*(\vec{r}_k) \phi_i(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_k)}{r_{ik}};$$

faz com que as equações de Hartree-Fock-Slater (II.1) tenham a aparência simples da equação de Schrodinger para um elétron:

$$\hat{H}_i \phi_i(\vec{r}_i) = E_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.2})$$

Slater⁴⁰ propõe uma simplificação para o termo de exchange, segundo a qual os elétrons mover-se-iam num potencial mais simples que conservasse as características básicas do potencial cristalino. Propõe, então que o potencial de exchange fôsse tomado como o de um gás de elétrons livres com a mesma densidade daquela no cristal. Assim, na equação acima vamos usar

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i)$$

onde $V(\vec{r}_i)$ é o potencial cristalino, já incluído o termo de exchange de Slater:

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}} = -\frac{3}{\pi} \left[3\pi^2 |\rho| \right]^{1/3} \quad (\text{II.3})$$

sendo ρ a densidade de carga eletrônica.

Além da aproximação de Slater para o termo de exchange existem outras, como a de Kohn e Sham⁴¹, na qual utiliza-se um gás de elétrons interagentes (gás de Fermi) ao invés de elétrons livres. O resultado é, neste caso, 2/3 daquele obtido por Slater. Em 1969, Ferreira⁴², obteve uma expressão para o exchange na qual os efeitos de correlação coulombiana foram levados em conta. O potencial encontrado, que depende da energia cinética dos elétrons, pouco difere, na média, do encontrado por Kohn e Sham.

O potencial de exchange pode, então, ser escrito na forma mais geral,

$$V_{\text{exch}} = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho \right]^{1/3}$$

sendo α um parâmetro ajustável, que é variado de modo a se obter resultados coincidentes com os dados experimentais existentes.

Recentemente, tem-se escolhido esse parâmetro de acordo com o esquema proposto por Slater⁴³, Slater e Wood⁴⁴ e calculado por Schwarz⁴⁵ para vários átomos. É o caso, por exemplo, do Método do Espalhamento Múltiplo (SCF - X_α - Scattered Wave Method) proposto por Johnson⁴⁶.

Usaremos, no entanto, em nossos cálculos, a expressão (II.3) para o exchange.

O método APW está baseado na aproximação "muffin-tin" para o potencial cristalino, a qual consiste em tomar esferas centradas em cada átomo do cristal, que, no máximo, se tocam (neste caso temos uma melhor convergência na energia). Dentro delas o potencial é admitido esfericamente simétrico e, fora, assumido constante.

O potencial esfericamente simétrico é a soma do potencial atômico (já esfericamente simétrico), com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos. Além desses termos o hamiltoniano inclui o potencial de exchange de Slater.

Podemos obter cada uma das parcelas do potencial $V(\vec{r})$ em termos da densidade de carga atômica:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l} u_{n,l}^2(r) \omega_{n,l}$$

onde $\omega_{n,l}$ é o número de elétrons no orbital (n,l) e a função de onda radial correspondente, $u_{n,l}(r)$, já se encontra tabelada por Hermann e Skillman⁴⁷ e é solução da equação radial de Hartree-Fock-Slater, para o átomo ou íon:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} \cdot r u_{n,l}(r) = E_{n,l} r u_{n,l}(r)$$

O potencial atômico $V(r)$ é dado, em Rydbergs,

por

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi \rho(r') r'^2 dr' + 2 \int_r^\infty 4\pi \rho(r') dr' + V_{\text{exch}} \quad \text{Slater} \quad (II.4)$$

A média esférica da contribuição dos átomos vizinhos é feita como se segue⁴⁸. Seja $f(\xi)$ uma função esfericamente simétrica do vetor $\vec{\xi}$, porém centrada no ponto $\vec{r}_0$, como mostra a fig. II.1.

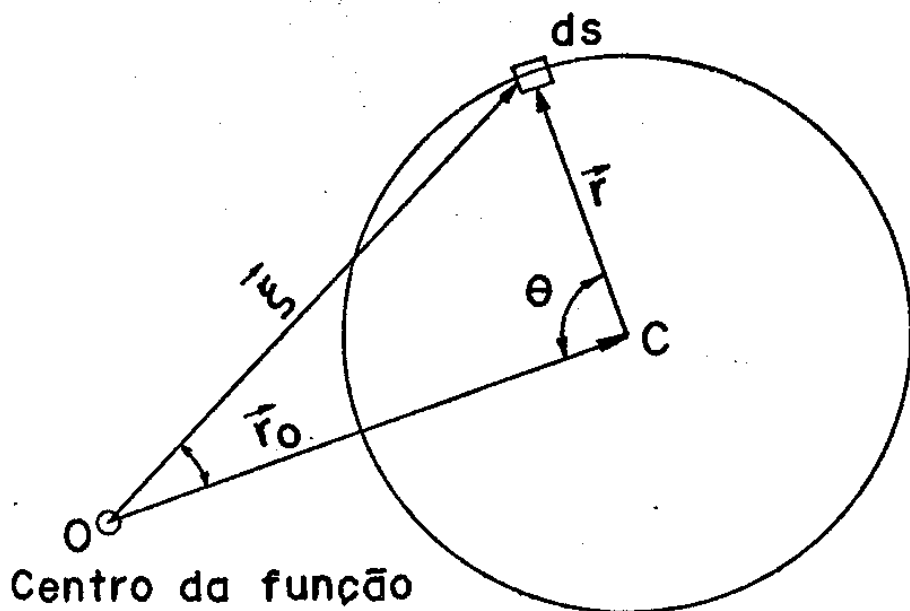


Fig.II-1 — Esquema para o cálculo da média esféricamente simétrica de uma função $f(\xi)$ numa superfície de raio r centrada em C .

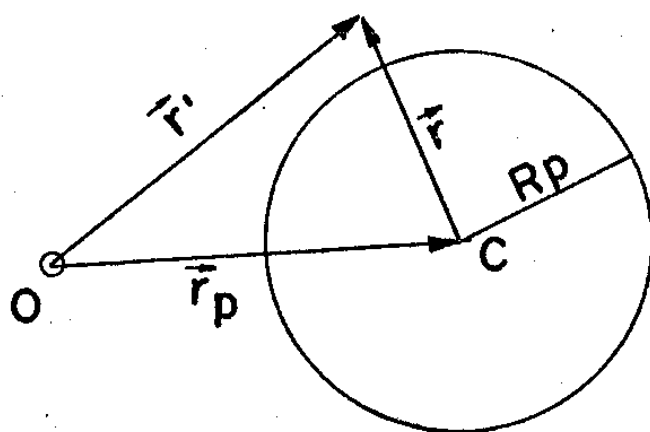


Fig.II-2 — Esquema para a expansão de uma onda plana $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}')$ com base no vetor $\vec{r}$ a partir do centro da esfera p centrada em $\vec{r}_p$.

A média da função f numa superfície esférica de raio r em torno da origem é

$$\langle f \rangle = \frac{1}{4\pi r^2} \int f(\xi) ds = \frac{1}{2} \int f(\xi) \sin\theta d\theta$$

Como

$$\xi^2 = r^2 + r_0^2 - 2 r_0 r \cos\theta$$

então

$$\langle f \rangle = \frac{1}{2rr_0} \int_{|r_0 - r|}^{|r_0 + r|} \xi f(\xi) d\xi \quad (II.5)$$

Esta fórmula serve para calcular a média esférica da contribuição dos vizinhos próximos, tanto para o potencial, como para a densidade de carga.

II.2 - AS ONDAS PLANAS AUMENTADAS (APW)

O método APW, como proposto inicialmente por Slater, é um esquema para resolver a equação de Schrodinger (II.3) assumindo o potencial cristalino periódico na aproximação "muffin-tin". As autofunções do hamiltoniano são expandidas em termos de funções

mistas, chamadas ondas planas aumentadas (APW), definidas da seguinte maneira:

- fora das esferas, a APW é apenas uma onda plana, e dentro de cada esfera, a APW é expandida como uma combinação linear de produtos de funções de ondas radiais, soluções da equação radial de Schrodinger, por harmônicas esféricas.⁴⁹ O autovalor da energia entra como um parâmetro dessas funções, ou seja:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell, m} u_{\ell, E}(r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi). \quad (II.6)$$

Por outro lado, podemos expandir uma onda plana em harmônicos esféricos²⁰:

$$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_p) \cdot 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) \times Y_{\ell, m}(\theta, \phi) Y_{\ell, m}^*(\theta_{\vec{k}}, \phi_{\vec{k}}) \quad (II.7)$$

onde $\theta_{\vec{k}}$, $\phi_{\vec{k}}$ são as coordenadas esféricas do vetor $\vec{k}$ e j_{ℓ} é a função esférica de Bessel de ordem ℓ . A relação entre $\vec{r}$, $\vec{r}'$ e $\vec{r}_p$ é mostrada na figura (II.2).

Os coeficientes $C_{\ell,m}$ são encontrados exigindo-se que a função de onda seja contínua na superfície da esfera. A função de onda resultante é a chamada onda plana aumentada:

$$\begin{aligned} \Phi_E^{APW}(\vec{k}, \vec{r}') &= \delta \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') + \sum_p \rho \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_p) \times \\ &\times \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(kR_p) \cdot \frac{u_{p,\ell,E}(r)}{u_{p,\ell,E}(R_p)} \cdot Y_{\ell,m}^*(\theta_{\vec{k}}, \phi_{\vec{k}}) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (II.8)$$

onde

$$\delta = \begin{cases} 1, & \text{fora da esfera} \\ 0, & \text{dentro da esfera} \end{cases} \quad \rho = \begin{cases} 0, & \text{fora da esfera} \\ 1, & \text{dentro da esfera} \end{cases}$$

II.3) Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas (SAPW)

a) Simetrias de Translação⁵⁰

O hamiltoniano de um elétron, sendo a soma da energia cinética com a energia potencial periódica na rede, é invariante por translação de um vetor primitivo da rede, $\vec{R}_n$.

Deste modo, sua autofunção, que é solução de

$$\hat{H} \psi_n (\vec{k}, \vec{r}) = E_n (\vec{k}) \psi_n (\vec{k}, \vec{r}) \quad (II.9)$$

deve satisfazer ao teorema de Bloch:

$$\psi (\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) = \exp (i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \psi (\vec{k}, \vec{r}) \quad (II.10)$$

Assim, a cada translação $\vec{R}_n$ corresponde um operador T_n , que comuta com o hamiltoniano de um elétron. O conjunto de todos esses operadores forma um grupo, que é abeliano, e cujas representações irredutíveis unidimensionais são caracterizadas pelo vetor de onda $\vec{k}$, que passa a ser um número quântico da função da onda.

Como $\psi_n (\vec{k}, \vec{r})$ deve ser determinada expandindo-a como uma combinação linear de funções conhecidas, estas podem ser restritas a funções que se transformam, sob translação, da mesma maneira que $\psi_n (\vec{k}, \vec{r})$. Assim, ao expandirmos $\psi_n (\vec{k}, \vec{r})$ em termos de um conjunto de APW's, restringir-nos-emos somente àquelas funções cujos vetores de onda sejam a soma do vetor $\vec{k}$ com um vetor $\vec{k}_m$ da rede recíproca. De fato, todas as APW's, nessas condições, são autofunções do operador T_n correspondendo ao mesmo autovalor:

$$T_n \exp (i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \exp i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n) = \exp (i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \exp (i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$\begin{aligned} T_n \exp [i (\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{r}] &= \exp [i (\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)] = \\ &= \exp (i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \cdot \exp [i (\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{r}] \end{aligned}$$

uma vez que

$$\exp (i\vec{k}_m \cdot \vec{R}_n) = 1$$

Como as funções APW são autofunções do operador de translação e este comuta com o hamiltoniano de um elétron, então os elementos de matriz deste último sã serão diferentes de zero entre funções que têm o mesmo autovalor $\exp (i\vec{k} \cdot \vec{R}_n)$ para o operador de translação T_n . Assim, tais elementos de matriz sã serão diferentes de zero entre funções APW cujos valores de $\vec{k}$ difiram por um vetor da rede recíproca $\vec{k}_m$.

Na verdade, o conjunto das APW's acima referido é infinito, mas a expansão é truncada num ponto conveniente, de modo que o número de $\vec{k}_m$'s dê boa precisão nos autovalores da energia e não demande tempo demasiado de computação para a sua obtenção.

b) Simetrias de Rotação⁵⁰

Além das translações, existem outras operações de simetria que deixam um cristal (ou o hamiltoniano de um elétron) invariante. Em particular, cristais com estrutura fcc-NaCl sã deixados invariantes pelas 48 operações de rotação e reflexão do grupo O_h . O resultado de tal invariância consiste em impor à função de onda $\psi (\vec{k}, \vec{r})$ certas exigências, quanto às suas propriedades de transformação sob rotações e reflexões.

Estruturas cristalinas que não apresentam simetria que inclua eixos de parafuso nem planos de deslizamento sã chamadas de simórficas. Neste caso, como no NaCl, o conjunto de todas as

operações de rotação e reflexão que deixam o cristal invariante é ' chamado de grupo de ponto do cristal.

Assim, para grupos espaciais simórficos, o grupo ' de ponto do cristal é um subgrupo de grupo espacial, e cada operação de simetria pode ser escrita como o produto de uma rotação pura (pr_opria ou imprópria), pertencente ao grupo de ponto, por uma transla- ção primitiva da rede.

Para qualquer ponto $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin haverá, dentre as 48 operações do grupo O_h , algumas operações R que deixam $\vec{k}$ invariante no seguinte sentido:

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_m \quad (II.11)$$

onde $\vec{k}_m$ é um vetor da rede recíproca.

Ao conjunto de operações R pertencentes ao grupo ' de ponto do cristal (no nosso caso O_h) que satisfazem a relação ' ' (II.11) damos o nome do grupo de ponto do vetor de onda $\vec{k}$, que dora_vante sera denotado por $G_o(\vec{k})$. As operações restantes que não têm esta propriedade levam $\vec{k}$ em outros vetores que, conjuntamente com $\vec{k}$, formam a "estrela de $\vec{k}$ ".

Queremos encontrar o autovalor $E_{\vec{k}}$ e as autofunções do hamiltoniano de um elétron. Sabemos que as operações R de $G_o(\vec{k})$ comutam com $\hat{H}$ e, portanto, R e $\hat{H}$ possuem um espectro comum de autofunções:

$$\hat{H}R\psi_j^{\Gamma\alpha}(\vec{r}) = R\hat{H}\psi_j^{\Gamma\alpha}(\vec{r}) = ER\psi_j^{\Gamma\alpha}(\vec{r})$$

Isto mostra que $R\psi_j^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$ é também autofunção de $\hat{H}$, com a mesma energia $E_{\vec{k}}$ e, portanto, $R\psi_j^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$ é, no máximo, igual a uma combinação linear das demais autofunções correspondentes ao mesmo autovalor:

$$R\psi_j^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{ij} \psi_i^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (11.12)$$

Vemos, então, que $\psi_j^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r})$ se transforma de acordo com o j -ésimo parceiro da representação irredutível Γ_α do grupo do vetor de onda $\vec{k}$, $G_0(\vec{k})$.

O coeficiente $\Gamma_\alpha(R)_{ij}$ é o elemento (i, j) da matriz que representa R na representação irredutível Γ_α . As funções $\psi_i^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$ são parceiros de uma base para esta representação e n_α é a dimensão da representação.

Se o grupo $G_0(\vec{k})$ descreve as propriedades rotacionais de $\psi(\vec{k}, \vec{r})$, esta deve se transformar de acordo com um parceiro de uma de suas representações irredutíveis ou deve se anular identicamente. Agora, se $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ pode ser expandida em termos de um conjunto de funções conhecidas, com coeficientes a serem determinados por um processo variacional, pode-se exigir (e exige-se) que estas funções se transformem de acordo com o nosso parceiro da representação irredutível que $\psi(\vec{k}, \vec{r})$.

c) Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas (SAPW)

Cumprе lembrar que as APW's de vetor de onda pertencente ao conjunto $\vec{k} + \vec{k}_m$ não forma, em geral, um conjunto completo. Fora das esferas elas são ondas planas e, evidentemente, '

formam um conjunto completo. Mas, dentro das esferas, elas são soluções da equação de Schrodinger com energia E e sô formam um conjunto completo para expansão de funções com mesmo valor de energia E . O que se faz, então, é tomar E como um autovalor da energia do cristal.

O conjunto das APW definido atrás, embora apresente as propriedades de transformações desejadas frente às translações na rede cristalina, não têm as necessárias propriedades de transformação sob rotações e reflexões. É necessário formar, a partir dele, um outro conjunto que apresente as referidas propriedades, ou seja, cujas funções se transformem de acordo com um parceiro de uma das representações irredutíveis do grupo $G_0(\vec{k})$. Para isto usamos o operador de projeção:

$$\rho_{j\ell}^{\Gamma_\alpha} = \sum_R \Gamma_\alpha(R)^*_{j\ell} R \quad (II.13)$$

Este operador, aplicado a uma APW, gera as chamadas ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW), que formam uma base para a expansão da função de Bloch

$$\psi_{j\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r}) = \rho_{j\ell}^{\Gamma_\alpha} \Phi_E^{APW}(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r}) = \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{j\ell} R \Phi_E^{APW}(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r}) \quad (II.14)$$

A SAPW definida pela equação (II.14) transforma-se de acordo com o j -ésimo parceiro ou, equivalentemente, de acordo com a j -ésima coluna da representação Γ_α do grupo do vetor de on-

da $\vec{k}$, $G_0(\vec{k})$:

$$R\psi_{j\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{nj} \psi_{n\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r}) \quad (II.15)$$

Assim as SAPW's são parceiros de uma base para a representação Γ_α . Se esta representação for unidimensional, teremos somente uma função $\psi_{11}^{\Gamma_\alpha}$. Se for bidimensional, teremos o par $\psi_{11}^{\Gamma_\alpha}$ e $\psi_{12}^{\Gamma_\alpha}$ e também o par $\psi_{21}^{\Gamma_\alpha}$ e $\psi_{22}^{\Gamma_\alpha}$, que pode ser ou não

linearmente independente do primeiro par.

De posse do conjunto completo das SAPW'S, estamos em condições de expandir as funções de Bloch:

$$\psi_i^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{m\ell} C_{m\ell}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}+\vec{k}_m, \vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, n_\alpha \quad (II.15a)$$

onde a soma em m é feita sobre as diferentes APW's e a soma em ℓ aparece no caso em que uma dada APW é projetada em mais de um grupo de funções linearmente independentes.

Sabemos que os $C_{m,\ell}^{\Gamma_\alpha}$ são os mesmos quando expandimos diferentes parceiros de uma mesma representação irredutível (não dependem do índice i) e, além disso, o teorema de Wigner-Eckart garante que

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_j^{\Gamma_\beta} \rangle = 0$$

a menos que $\alpha = \beta$ e $i = j$

Ainda, como o elemento de matriz não depende do parceiro, isto é

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = \langle \psi_j^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_j^{\Gamma_\alpha} \rangle$$

podemos fixar nossa atenção em apenas um dos parceiros de uma representação irredutível de cada vez. Estas quantidades são as mesmas para cada parceiro da base e a degenerescência de qualquer autovalor $\bar{e}$, justamente, a dimensão da representação $\tilde{a}$ a qual ele está associado.

Expandimos, então, a função de onda em termos de um conjunto de SAPW's, cada uma delas caracterizadas por um vetor de onda pertencente ao conjunto $\vec{k} + \vec{k}_m$. Os coeficientes desta expansão são determinados pelo procedimento variacional:

$$\delta \langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = 0$$

Substituindo $\psi_i^{\Gamma_\alpha}$ em termos das SAPW'S na expressão

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle$$

obtemos

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle =$$

$$\sum_{m,\ell} \sum_{m',\ell'} \langle c_{m,\ell}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i,\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | c_{m',\ell'}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i,\ell'}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_{m'}, \vec{r}) \rangle$$

Finalmente, levando a equação acima a expressão (II,14) para as SAPW's obtemos

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle &= \frac{n_\alpha}{G} \Omega (\hat{H} - E)_{gg'} = \\ &= \beta_{gg'} - E \alpha_{gg'} + 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_p \gamma_{gg',\ell} \frac{R_p^2 u'_{\ell}(r,E)}{u_{\ell}(R_p,E)} \end{aligned} \quad (II.16)$$

onde

$$\vec{k}_g = \vec{k} + \vec{k}_m$$

$$\vec{k}_{g'} = \vec{k} + \vec{k}_{m'}$$

$$\alpha_{g g'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^* (R)_{m, m'} \left\{ \Omega \delta_{\vec{k}_g, \vec{k}_{g'}} - 4\pi \sum_p \frac{R_p^2}{|\vec{R}\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g|} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[i(\vec{R}\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_p \right] \right\} \quad (II.16a)$$

$$\beta_{g g'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^* (R)_{m, m'} (\vec{k}_g \cdot \vec{R}\vec{k}_{g'}) \left\{ \dots \right\} \quad (II.16b)$$

(sendo $\{\dots\}$ a expressão entre chaves em (II.16a))

$$\gamma_{g g', \ell} = (2\ell + 1) j_{\ell}(k_g R_p) j_{\ell}(k_{g'} R_p) \sum_R \Gamma_{\alpha}^* (R)_{m m'} \times \\ \times P_{\ell} \left(\frac{\vec{k}_g \cdot \vec{R}\vec{k}_{g'}}{k_g k_{g'}} \right) \quad (II.16c)$$

sendo que p identifica o átomo na cela primitiva, $\vec{r}_p$ é a posição do centro da p -ésima esfera, R_p o seu raio e Ω o volume da cela primitiva.

A energia E é usada como um parâmetro que variamos de modo que

$$\det (\hat{H} - E)_{g g'} = 0$$

quando, então, E é um autovalor do hamiltoniano de um elétron.

III.1 - INTRODUÇÃO

Em 1955, Kohn e Luttinger⁵¹ introduziram um novo conjunto completo de funções de um elétron caracterizadas por um índice de faixa n e vetor de onda $\vec{k}$. Estas funções podem ser determinadas se as funções de Bloch são conhecidas num ponto particular $\vec{k}_0$ do espaço recíproco.

Suponhamos conhecidos os autovalores e as autofunções do hamiltoniano de um elétron num ponto $\vec{k}_0$. Podemos construir o conjunto de Kohn-Luttinger e, então, expandir as funções de Bloch, autofunções do hamiltoniano, em qualquer ponto $\vec{k}$ do espaço recíproco em termos de funções daquele conjunto. Os coeficientes da expansão são determinados por uma equação secular e, se todos os estados no ponto $\vec{k}_0$ são considerados na matriz, o resultado é exato. Contudo, na prática, estamos limitados a um número finito de faixas de energia: aquelas próximas do "gap" porque assim se conseguem resultados de precisão suficientemente boa para o estudo das propriedades de maior interesse e economiza-se tempo de computação. Para o caso de um cálculo não relativístico, os termos fora da diagonal da matriz secular envolvem elementos de matriz do operador $\frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}$ entre funções de Bloch no ponto $\vec{k}_0$; $\vec{p}$ é o operador de momento linear e $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

Ao método acima esquematizado para se determinar faixas de energia num ponto qualquer da zona de Brillouin, dá-se o nome de $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Ele foi, inicialmente, utilizado por Cardona e Pollack⁵²

para o germânio e silício: partindo de alguns dados experimentais para os "gap" de energia e para os elementos de matriz do momento entre estados em $\vec{k}_0$, usaram estes últimos como parâmetros ajustáveis até que os resultados coincidiram, dentro do limite de erros, com os níveis experimentais, medidos por reflexão no ultravioleta.

Entretanto Parada^{14,15}, motivado pelo sucesso de Cardona e Pollack, mostrou ser possível chegar a bons resultados, formulando uma teoria baseada apenas em primeiros princípios que calcula os elementos de matriz em $\vec{k}_0$.

III.2 - O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$ NÃO RELATIVÍSTICO

Uma vez obtidas as funções de Bloch, soluções da equação de Schrodinger

$$H \psi_{n,i}^{\Gamma\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,i}^{\Gamma\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

no ponto $\vec{k}_0$, isto é,

$$\psi_{n,i}^{\Gamma\alpha}(\vec{k}_0)(\vec{k}_0, \vec{r}) = \sum_{\ell, \vec{k}_s} c_{n\ell}^{\Gamma\alpha} \phi_{i,\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

onde $\phi_{i,\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r})$ são as ondas planas aumentadas simetrizadas

(SAPW) definidas pela aplicação do operador de projeção

$$\rho_{i\ell}^{\Gamma_{\alpha}} = \sum_R \Gamma_{i\ell}^{\alpha} (R)^* R \quad (III.3)$$

às APW'S, podemos obter as funções de Kohn - Luttinger:

$$\chi_{n,i}(\vec{k}-\vec{k}_0, \vec{r}) = \exp \left[i (\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{r} \right] \psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (III.4)$$

Suponhamos que a equação (III.1) tenha sido resolvida para o ponto $\vec{k}_0$ e queiramos saber a solução num ponto $\vec{k}$ qualquer da primeira zona de Brillouin. Podemos escrever a função de Bloch neste ponto como função das χ 's definidas em (III.4):

$$\psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{m,j} A_{n,i}^{m,j} \chi_{m,j}(\vec{k}-\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (III.5)$$

onde a somatória envolve todos os parceiros e todos os níveis obtidos no ponto $\vec{k}_0$. Substituindo (III.5) em (III.1), temos:

$$H \psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k})} = \sum_{m,j} A_{n,i}^{m,j} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} \right\} \chi_{m,j}$$

$$\times \psi_{m,j}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k})}(\vec{k}_0, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) \sum_{m,j} A_{n,i}^{m,j} \psi_{m,j}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r})$$

(III.6)

com $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$

Multiplicando ambos os membros da equação (III.6) por $\chi_{m',i}(\vec{k},\vec{r})$ e integrando sobre o volume do cristal, obtemos:

$$\sum_{m,j} A_{n,i}^{m,j} \left\{ \left[E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{m,m'} \delta_{i,j} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{m,m}^{i,j} \right\} \Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0) \chi_{m,j}(\vec{k},\vec{r}) = 0$$

Para que o sistema tenha solução, é necessário que

$$\det \left\{ \left[E_m(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \right] \delta_{m,m'} \delta_{i,j} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{m,m}^{i,j} \right\} = 0 \quad (\text{III.8})$$

Resolvendo este sistema, encontramos os níveis de energia e os coeficientes da expansão $A_{n,i}^{m,j}$.

O operador $\vec{p}_{m,m'}^{i,j}$ é definido como

$$\vec{p}_{m,m'}^{i,j} = \int d^3r \psi_{m,i}^*(\vec{k}_0, \vec{r}) \vec{p} \psi_{m',j}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{III.9})$$

Notamos que, na matriz da equação secular, os únicos elementos fora da diagonal são os termos $\vec{k} \cdot \vec{p}$, o que justifica o nome adotado para o método.

Até agora nenhuma aproximação foi feita. Contudo, a matriz secular (III.8) tem dimensão infinita e tem que ser truncada em algum ponto. Mas, como estamos apenas interessados em alguns níveis de condução e valência (acima e abaixo do "gap") é razoável esperar que, se um número pequeno de soluções em $\vec{k}_0$ for considerado (em torno do "gap"), teremos bons resultados para aquelas faixas mais importantes. É claro que o bom resultado vai depender não só deste número, como também da precisão com que foram obtidos os níveis em $\vec{k}_0$ e os elementos de matriz do operador momento.

III.3 - ELEMENTOS DE MATRIZ DO MOMENTO

A expressão (III.9) representa o elemento de matriz do operador momento entre duas SAPW'S, que pode ser calculado de acordo com o processo indicado no Apêndice I. Segundo ele, o cálculo é reduzido ao do elemento de matriz de $\vec{p}$ entre duas APW'S

Consideremos, então, as APW's:

$$\psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}') = \delta \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}') + \sum_{\substack{p \\ (\text{esferas})}} \rho \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_p) \cdot 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell}$$

$$\times \frac{j_{\ell}(k_i R_p)}{u_{\ell}^a(R_p)} \times u_{\ell}^a(r) Y_{\ell,m}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

$$\psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}') = \delta \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}') + \sum_{\substack{p \\ (\text{esferas})}} \rho \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_p) \cdot 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell}$$

$$\times \frac{j_{\ell}(k_j R_p)}{u_{\ell}^b(R_p)} u_{\ell}^b(r) Y_{\ell m}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

no caso em que temos vários átomos e, portanto, várias esferas "muffin-tin" na cela unitária.

Pode-se mostrar que

$$\langle \psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle = \frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \times$$

$$\times \Omega \delta_{ij} - \sum_p \exp i (\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p \frac{4\pi R_p^2 j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_p)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_p}$$

(esferas)

$$+ \sum_p \frac{4\pi}{\Omega} \exp i (\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p \sum_{\ell=0}^{\infty} j_{\ell}(k_i R_p) j_{\ell+1}(k_j R_p) F(\ell, j, i)$$

(esferas)

$$I_p(a, b, \ell, 1) + j_{\ell+1}(k_i R_p) j_{\ell}(k_j R_p) F(\ell, i, j) I_p(a, b, \ell, 2)$$

(III.10)

onde

$$F(\ell, j, i) = \cos \theta_j P'_{\ell+1}(\cos \alpha) - \cos \theta_i P'_{\ell}(\cos \alpha) =$$

$$= 4\pi \sum_m \left[\frac{(\ell+1)^2 - m^2}{4(\ell+1)^2 - 1} \right]^{1/2} Y_{\ell m}(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell+1, m}(\theta_j, \phi_j) \quad \text{(III.10a)}$$

sendo α o ângulo entre $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_j$ e

$$\cos \theta_i = \frac{k_{iz}}{k_i} ; \cos \theta_j = \frac{k_{jz}}{k_j}$$

$$I_p(a, b, \ell, 1) = \frac{R_p^2}{p_\ell^a(R_p) p_{\ell+1}^b(R_p)} \int_0^{R_p} \left[p_\ell^a(r) p_{\ell+1}^b(r)' - \right.$$

$$\left. - p_{\ell+1}^b(r) p_\ell^a(r)' + \frac{2(\ell+1)}{r} p_\ell^a(r) p_{\ell+1}^b(r) \right] dr \quad (\text{III.10b})$$

sendo

$$p_\ell^a(r) = r u_\ell^a; \quad p_\ell^a(r)' = d[p_\ell^a(r)] / dr$$

e

$$I_p(a, b, \ell, 2) = I_p(b, a, \ell, 1) \quad (\text{III.10c})$$

Na expressão (III.10), a primeira parte resulta da integração realizada na região de onda plana, enquanto que a segunda resulta da integração dentro das esferas.

IV.1 - Densidade de carga auto-consistente

Uma vez obtidos os níveis de energia e funções de onda para cada estado eletrônico, a densidade de carga $\sigma(r)$ supondo-se, simetria esférica em torno do centro de cada átomo (ou íon), pode ser obtida¹⁶, através da equação:

$$\sigma_p(r) = \frac{2er^2}{v_p} \int_p d\Omega \left\{ \sum_{\vec{k}} \sum_{n,i} \left[b_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r}) \right]^* b_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r}) \right\}, \quad (IV.1)$$

para $r \leq R_p$

onde $b_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r})$ representa a função de Bloch do estado $(n, \vec{k})$ e se transforma de acordo com o i -ésimo parceiro da representação irredutível Γ_α do grupo do vetor de onda $\vec{k}$; as somatórias estendem-se apenas aos estados ocupados e a integral é feita num ângulo sólido de 4π esferorradianos em torno da esfera centrada no átomo (ou íon) p . O fator 2 em (IV.1) decorre do fato de que, num cálculo não relativístico, cada estado ocupado compreende dois elétrons; nessa relação, v_p é o número de átomos (ou íons) iguais numa mesma cela unitária. Este último fator deverá ser levado em conta apenas quando não foi ele considerado previamente na normalização da função de Bloch.

A expressão (IV.1) é utilizada apenas na região interior às esferas "muffin-tin". Na parte exterior consideramos uma distribuição uniforme de carga de densidade volumétrica $\bar{\rho}$, de valor tal que a cela unitária é neutra. Lembrando que

$$\sigma_p(r) = 4\pi r^2 \rho_p(r) \quad (IV.1a)$$

obtemos

$$\bar{\rho} = - \frac{\sum_p Q_p}{\Omega_{WS} - \sum_p V_p} \quad (IV.2)$$

onde

$$Q_p = Z_p - \int_0^{R_p} \sigma_p(r) dr \quad (IV.2a)$$

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R_p^3$$

Ω_{WS} é o volume da cela de Wigner-Seitz e Z_p o número atômico do átomo na esfera p .

No presente trabalho iremos utilizar a expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para representar a função de Bloch num ponto $\vec{k}$ genérico, a partir das soluções, supostas conhecidas, da equação de Schrodinger no ponto Γ , obtidas pelo método APW. Daí chamarmos este processo de APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ auto-consistente.

Substituindo-se em (IV.1) as expressões (III.4) e (III.5) da função de Bloch no ponto $\vec{k}$ em termos daquelas obtidas no ponto $\vec{k}_0$, temos

$$\sigma_p(r) = \frac{2er^2}{v_p} \int_p d\Omega \left\{ \sum_{\vec{k}} \sum_{n,i} \sum_{m,j} \sum_{m',j'} A_{n,i}^{m,j}(\vec{k})^* A_{n,i}^{m',j'}(\vec{k}) \times \right. \\ \left. \times b_{m,j}^{\Gamma_\beta(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r})^* b_{m',j'}^{\Gamma_\delta(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) \right\} \quad (IV.3)$$

onde as somatórias em m, j e m', j' estendem-se a todos os estados obtidos em $\vec{k}_0$.

Definindo as matrizes

$$D_{m,m'}^{j,j'} = \sum_{n,i} \sum_{\vec{k}} A_{n,i}^{m,j}(\vec{k})^* A_{n,i}^{m',j'}(\vec{k}) \quad (IV.4)$$

$$I_{m,m'}^{j,j'}(r) = \int_p d\Omega b_{m,j}^{\Gamma_\beta(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r})^* b_{m',j'}^{\Gamma_\delta(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (IV.5)$$

a expressão de $\sigma_p(r)$ pode ser reescrita como

$$\sigma_p(r) = \frac{2er^2}{v_p} \sum_{\substack{m,m' \\ j,j'}} D_{m,m'}^{j,j'} I_{m,m'}^{j,j'}(r) \quad (IV.6)$$

A expressão acima nos mostra uma interessante característica do método: a densidade de carga pode ser separada em duas partes, sendo que uma depende apenas dos resultados obtidos no ponto $\vec{k}_0$ e a outra apenas da expansão $\vec{k}.\vec{p}$.

Uma importante simplificação aparece na matriz I e, em decorrência, no cálculo de σ_p : a integral em ângulo sólido é invariante por rotação do sistema de eixos. Assim sendo, ela obedece à mesma propriedade do produto escalar entre funções simetrizadas²⁵

$$\langle f_{i,l}^{\Gamma_\alpha} | g_{i',l'}^{\Gamma_\beta} \rangle = \frac{g}{n_\alpha} \delta_{\alpha,\beta} \delta_{i,i'} \langle f | g_{l,l}^{\Gamma_\alpha} \rangle$$

isto é, o produto escalar é nulo a menos que as funções se transformem de acordo com o mesmo parceiro da mesma representação irreduzível. Na expressão acima g é a ordem do grupo, n_α a dimensão da representação Γ_α e f é a função que, pela aplicação do operador de projeção $\rho_{i,l}^{\Gamma_\alpha}$, gera a função simetrizada $f_{i,l}^{\Gamma_\alpha}$:

$$f_{i,l}^{\Gamma_\alpha} = \rho_{i,l}^{\Gamma_\alpha} f$$

Desta forma, obtemos para a matriz I

$$I_{m,m'}^{j,j',\alpha}(r) = \frac{g}{n_\alpha} \delta_{j,j'} \delta_{\beta,\delta} \sum_{K_S, K_T} \sum_{\vec{r}} \sum_{\ell,t} C_{m,\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{K}_S)^* C_{m',t}^{\Gamma_\alpha}(\vec{K}_T) \times$$

$$\times \left[\int d\Omega \psi_m^{APW}(\vec{k}_0, \vec{r})^* \psi_{\ell,t}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0)(\vec{k}_0, \vec{r}) \right] \quad (IV.7)$$

onde já substituímos a expressão (II.15a) para a função de Bloch em $\vec{k}_0$ em termos das SAPW's e a expressão (II.14) destas em termos das APW's.

Por conseguinte, na equação (IV.6) teremos de considerar apenas a somatória nos mesmos parceiros de uma mesma representação irredutível:

$$\sigma_p(r) = \frac{2er^2}{v_p} \sum_{\substack{m,m',\alpha \\ m',m \in \alpha}} \sum_j D_{m,m'}^{j,j,\alpha} I_{m,m'}^{j,j,\alpha}(r) \quad (IV.8)$$

A integral em (IV.7) entre a APW correspondente ao nível m e a SAPW correspondente ao nível m' resulta, após aplicarmos (II.8) e sabendo que

$$\int \sin\theta d\theta d\phi Y_{\lambda,\mu}^*(\theta,\phi) Y_{\lambda',\mu'}(\theta,\phi) = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}$$

em

$$\sum_R \Gamma_{\ell,t}^{\alpha} (R)^* \exp \left[i (\vec{R}\vec{K}_T - \vec{K}_S) \cdot \vec{r}_p \right] \sum_{\lambda=0} \sum_{\mu=-\lambda} (4\pi)^2 \times$$

$$\times j_{\lambda} (K_S R_p) j_{\lambda} (K_T R_p) \times \bar{u}_{p,\lambda,E_m}(r) \bar{u}_{p,\lambda,E_m}(r) \times$$

$$\times Y_{\lambda,\mu}^* (\theta_{\vec{K}_S}, \phi_{\vec{K}_S}) Y_{\lambda,\mu} (\theta_{\vec{R}\vec{K}_T}, \phi_{\vec{R}\vec{K}_T})$$

onde definimos

$$\bar{u}_{p,\lambda,E_m}(r) = \frac{u_{p,\lambda,E_m}(r)}{u_{p,\lambda,E_m}(R_p)}$$

Os únicos elementos que dependem de μ são agora os harmônicos esféricos dos ângulos que definem as direções de $\vec{K}_S$ e $\vec{R}\vec{K}_T$. Mas

$$\sum_{\mu} Y_{\lambda,\mu}^* (\theta_{\vec{K}_S}, \phi_{\vec{K}_S}) Y_{\lambda,\mu} (\theta_{\vec{R}\vec{K}_T}, \phi_{\vec{R}\vec{K}_T}) = \frac{(2\lambda+1)}{4\pi} P_{\lambda} (\cos \gamma)$$

onde γ é o ângulo formado pelos dois vetores:

$$\cos \gamma = \frac{\vec{k}_s \cdot (R\vec{k}_T)}{k_s k_T}$$

Finalmente, levando esses resultados na definição da matriz I resulta em

$$I_{m,m}^{j,j,\alpha} = \sum_{\vec{k}_s, \vec{k}_T} \left\{ \sum_{\ell, t} C_{m,\ell}^{\Gamma_\alpha} (\vec{k}_s)^* C_{m',t}(\vec{k}_T) \sum_{\lambda} [\bar{u}_{p,\lambda,E_m}(r) \times \right. \\ \left. \times \bar{u}_{p,\lambda,E_{m'}}(r) B_p^{\alpha}(\vec{k}_s, \vec{k}_T, \ell, t, \lambda)] \right\} \quad (IV.9)$$

onde definimos

$$B_p^{\alpha}(\vec{k}_s, \vec{k}_T, \ell, t, \lambda) = \frac{g}{n_{\alpha}} 4\pi (2\lambda+1) \sum_R \left\{ \Gamma_{\ell,t}^*(R) \times \right. \\ \left. \exp [i (R\vec{k}_T - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_p] j_{\lambda}(k_s R_p) j_{\lambda}(k_T R_p) P_{\lambda}(\cos \gamma) \right\} \quad (IV.10)$$

Podemos observar, entretanto, que a matriz I não depende do índice do parceiro j .

Outra importante simplificação pode ser feita na matriz D, uma vez que, por razões de simetria - considerando as operações do grupo de ponto do cristal aplicadas a um vetor na rede recíproca nossa somatória pode ser efetuada apenas numa pequena fração da ZB, mais especificamente em $1/g$ desta zona. Seja o vetor $\vec{k}$, contido numa fração $1/g$ da ZB e

$$\vec{k}' = R\vec{k}$$

Pode-se mostrar que os coeficientes da expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ em $\vec{k}'$ e a aqueles em $\vec{k}$ estão relacionados por¹⁴

$$A_{n,i}^{m,j}(\vec{k}') = A_{n,i}^{m,j}(R\vec{k}) = \sum_{\ell} \Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0) (R)_{j\ell} A_{n,i}^{m,\ell}(\vec{k})$$

onde Γ_{α} é a representação à qual pertence o estado (m,ℓ) no ponto $\vec{k}_0$.

Assim sendo,

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} A_{n,i}^{m,j}(\vec{k}')^* A_{n,i}^{m',j}(\vec{k}') &= \sum_{\vec{k}}^{ZB/g} \sum_{\ell,t} \left[\sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{j,\ell}^* \Gamma_{\alpha}(R)_{j,t} \right] \times \\ &\times A_{n,i}^{m,\ell}(\vec{k})^* A_{n,i}^{m',t}(\vec{k}) \end{aligned}$$

aplicando o Teorema Fundamental das representações irredutíveis à expressão entre colchetes, obtemos

$$\sum_{\vec{k}'} A_{n,i}^{m,j}(\vec{k}')^* A_{n,i}^{m',j}(\vec{k}') = \frac{g}{n_\alpha} \sum_{\vec{k}} \sum_{\ell}^{ZB/g} A_{n,i}^{m,\ell}(\vec{k})^* A_{n,i}^{m',\ell}(\vec{k}) \quad (\text{IV.11})$$

mostrando que tampouco a matriz D depende do índice j.

Na realidade, os termos do segundo membro da expressão (IV.11) devem ser divididos por pesos $W(\vec{k})$, uma vez que a aplicação das g operações R sobre $\vec{k}$, não gera g vetores distintos, sendo $W(\vec{k})$ o número de repetições.

Admitamos, agora, que uma amostragem de G vetores $\vec{k}$ s na fração $1/g$ da zona de Brillouin foi escolhida, isto é,

$$G = \sum_{\vec{k}} \frac{g}{W(\vec{k})}$$

A matriz D, segundo o processo de cálculo adotado com a amostragem escolhida, será

$$D_{m,m'}^\alpha = \frac{g}{n_\alpha} \cdot \frac{N}{G} \sum_{n,i} \sum_{\vec{k}}^{ZB/g} \left[\frac{\sum_{\ell} A_{n,i}^{m,\ell}(\vec{k})^* A_{n,i}^{m',\ell}(\vec{k})}{W(\vec{k})} \right]$$

No entanto, em todos os cálculos preliminares, a função de Bloch foi normalizada a menos de um fator $1/N$. Isto significa que a matriz I está correta a menos de um fator $1/N$, que cancelará seu inverso na expressão acima. Por esta razão a matriz D será redefinida e considerada doravante como

$$D_{m,m'}^{\alpha} = \frac{g}{n_{\alpha}} \cdot \frac{1}{G} \sum_{n,i} \sum_{\vec{k}}^{ZB/g} \left[\frac{A_{n,i}^{m,\ell}(\vec{k}) A_{n,i}^{m',\ell}(\vec{k})}{W(\vec{k})} \right] \quad (\text{IV.12})$$

Como ambas, D e I , não dependem do índice de parceiro, a expressão (IV.6) resulta em

$$\sigma_p(r) = \frac{2er^2}{v_p} \sum_{\substack{m,m',\alpha \\ m,m',c\alpha}} n_{\alpha} D_{m,m'}^{\alpha} I_{m,m'}^{\alpha}(r) \quad (\text{IV.13})$$

Mostraremos a seguir algumas propriedades de simetria das matrizes em questão:

i) a matriz B é invariante pela troca de $(\vec{k}_s, \ell)$ com $(\vec{k}_T, t)$ e conjugação subsequente, o que corresponderia a dizer que B é auto-adjunta se tormarmos aqueles pares como índices de linha e coluna.

Esta mudança interfere apenas na somatória

$$\sum_R \Gamma_{\ell,t}(R) \exp \left[i (\vec{R}\vec{k}_T - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_p \right] P_{\lambda} \left(\frac{\vec{k}_s \cdot \vec{R}\vec{k}_T}{k_s k_T} \right)$$

Se chamarmos $S^{-1} = R$, teremos

$$\sum_S \Gamma_{\ell, t}^* (S^{-1}) \exp \left[i (S^{-1} \vec{k}_T - \vec{k}_S) \cdot \vec{r}_p \right] P_\lambda \left(\frac{S S^{-1} k_T \cdot S k_S}{k_S k_T} \right)$$

ou

$$\sum_S \Gamma_{t, \ell} (S) \exp \left[-i (S \vec{k}_S - \vec{k}_T) \cdot \vec{r}_p \right] P_\lambda \left(\frac{\vec{k}_T \cdot S \vec{k}_S}{k_S k_t} \right) = B^* (\vec{k}_t, t, \vec{k}_\ell, \ell, \lambda)$$

uma vez que

$$\begin{aligned} \exp \left[i (S^{-1} \vec{k}_T - \vec{k}_S) \cdot \vec{r}_p \right] &= \exp \left[i (\vec{k}_T - S \vec{k}_S) \cdot S \vec{r}_p \right] = \\ &= \exp \left[-i (S \vec{k}_S - \vec{k}_T) \cdot \vec{r}_p \right] \end{aligned}$$

pois

$$S \vec{r}_p = \vec{r}_p + \vec{R}_n$$

Desta forma

$$B(k_S, \ell, \vec{k}_t, t, \lambda) = B^*(\vec{k}_t, t, \vec{k}_S, \ell, \lambda)$$

ii) A matriz $D_{m,m'}^\alpha$ é invariante pela troca de m com m' e conjugação subsequente, o que pode ser verificado pela própria definição (IV.12)

iii) A mesma propriedade é satisfeita pela matriz

$$I_{m,m'}^\alpha(r)$$

Nas somatórias nos vetores e índices de parceiros, tomemos os termos em

$$\vec{K} = \vec{1}, \quad K_T = \vec{2}, \quad \ell = 1, \quad t = 2$$

e

$$K_S = \vec{2}, \quad K_T = \vec{1}, \quad \ell = 2, \quad t = 1$$

isto é,

$$C_{m,1}^{\Gamma_\alpha(\vec{1})^*} C_{m',2}^{\Gamma_\alpha(\vec{2})} + C_{m,2}^{\Gamma_\alpha(\vec{2})^*} C_{m',1}^{\Gamma_\alpha(\vec{1})}$$

O complexo conjugado desta soma é

$$C_{m,1}^{\Gamma_\alpha(\vec{1})} C_{m',2}^{\Gamma_\alpha(\vec{2})^*} + C_{m,2}^{\Gamma_\alpha(\vec{2})} C_{m',1}^{\Gamma_\alpha(\vec{1})^*}$$

o qual, após uma rearrumação conveniente, resulta em

$$c_{m',1}^{\Gamma_\alpha}(\vec{1}) c_{m,2}^{\Gamma_\alpha}(\vec{2}) + c_{m',2}^{\Gamma_\alpha}(\vec{2})^* c_{m,1}^{\Gamma_\alpha}(\vec{1})$$

que é apenas a primeira soma acima fazendo a troca de m com m'

Logo

$$I_{m,m'}^\alpha(r) = I_{m',m}^\alpha(r)^*$$

Portanto, a expressão (IV-13) pode ser ainda simplificada pelo menos do ponto de vista computacional - para

$$\sigma_p(r) = \frac{2er^2}{v_p} \sum_{\substack{m,m',\alpha \\ m \geq m'}} n_\alpha \left\{ 2 \operatorname{Re} \left[D_{m,m'}^\alpha I_{m,m'}^\alpha(r) \right] - \right. \\ \left. - \delta_{m,m'} \operatorname{Re} \left[D_{m,m}^\alpha I_{m,m}^\alpha(r) \right] \right\} \quad (\text{IV.14})$$

O método auto-consistente acima apresentado oferece algumas vantagens fundamentais, as quais podem desde já ser visualizadas.

Em primeiro lugar, o cálculo APW é realizado uma só vez em cada iteração, de preferência para o centro da zona que é o ponto de maior simetria. Isto implica, de imediato, numa enorme diminuição no tempo de computação. O cálculo APW dará, para a densidade de carga, as funções de onda radiais e os coeficientes da expansão das funções de Bloch nas ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW's).

Em segundo lugar, a matriz B depende apenas da simetria do cristal e de parâmetros que, uma vez determinados na primeira iteração, permanecem constantes ao longo do processo. Assim sendo, a matriz B é calculada uma única vez ao longo de toda a autoconsistência.

Finalmente, a parte do processo que depende de fatores característicos da rede recíproca está toda contida na matriz D, que é calculada, para cada iteração, apenas com os resultados da expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Sendo este processo extremamente rápido e havendo-se mostrado muito eficiente em outros cálculos de faixas não-auto-consistentes, a qualidade dos resultados com este processo auto-consistente, usando a referida expansão, está praticamente assegurada.

Uma discussão acerca da variação dos elementos de matriz de D ao longo das sucessivas iterações será apresentada no Capítulo V deste trabalho.

IV.2- O Potencial Cristalino Auto-consistente

Uma vez obtida a densidade de carga ao fim de uma iteração, o potencial cristalino, na aproximação "muffin-tin", para a iteração seguinte pode ser obtido através dos processos usuais¹⁶. No entanto, também aqui introduzimos uma simplificação do problema, que não decorre de nenhuma aproximação, mas se baseia em primeiros princípios, obtendo expressões analíticas para os valores dos potenciais médios nas superfícies das esferas e na região de onda plana. Para tanto usamos a expansão em harmônicos cúbicos proposta por Slater^{53,54} para o potencial Coulombiano obtido através do método de Ewald, e calculamos as médias analiticamente, como veremos mais adiante.

A parte do potencial coulombiano no interior das esferas fica, por integração direta, igual a

$$V_p^{\text{Coul}}(r) = -\frac{2Z_p}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_p(t) dt + 2 \int_r^{R_p} \frac{\sigma_p(t)}{t} dt + C_p$$

(IV.15)

onde já utilizamos o sistema de unidades atômicas. Cada elemento de carga dq , no exterior da esfera p , contribui ao potencial "muffin-tin" $V(r)$ com uma constante, que é o potencial criado por dq no centro da esfera (se $r < R_p$). Assim, a constante C_p engloba as contribuições da distribuição de cargas no exterior da esfera p e é determinada assumindo-se que o potencial médio fora das esferas é nulo. Isto significa dizer que, uma vez calculada a discontinuidade no potencial, ao

passarmos da superfície da esfera p para o exterior, C_p tem o valor tal que o potencial em (IV.15) se iguala a essa discontinuidade, quando calculado em $r=R_p$:

$$-\frac{2Z_p}{r} + \frac{2 \int_0^{R_p} \sigma_p(r) dr}{R_p} + C_p = V_e(R_p) - V_e^{\text{fora}} \quad (\text{IV.16})$$

Na expressão (IV.16), $V_e(R_p)$ é a média esférica - mente simétrica do potencial coulombiano calculado sobre a superfície da esfera p num limete "de fora para dentro", isto é, usando-se a expressão para o potencial em um ponto no exterior e fazendo-se a média esférica no limite em que r tende a R_p . V_e^{fora} é a média espacial do potencial coulombiano foara das esferas. Estes valores podem ser calculados utilizando-se a expressão obtida pelo método de Ewald ou desenvolvendo-se o método proposto por Slater. Ambos os processos são apresentados no Apêndice II. Uma outra maneira, que se aplica apenas à iteração de partida é apresentada no Apêndice III.

O potencial de exchange, na aproximação de Slater, no interior da esfera é igual a

$$V_{\text{exch}}(r) = -6 \left[3 \sigma_p(r) / 32\pi^2 r^2 \right]^{1/3} \quad (\text{IV.17})$$

e fora das esferas podemos usar o valor de $\bar{\rho}$ (IV.1a)

$$V_{\text{exch}}^{\text{fora}}(r) = -6 \left(3 \bar{\rho} / 8\pi \right)^{1/3} \quad (\text{IV.18})$$

Para não haver contribuição do exchange na região exterior, o potencial cristalino, usado no cálculo APW na iteração seguinte ao cálculo de $\sigma_p(r)$, será dado por

$$V_p(r) = -\frac{2Z_p}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_p(t) dt + 2 \int_r^{R_p} \frac{\sigma_p(t) dt}{t} + V_{\text{exch}}(r) - V_{\text{exch}}^{\text{fora}} + C_p \quad (\text{IV.19})$$

Este processo deverá introduzir uma discontinuidade no ponto de tangência das esferas APW, que será tanto menor quanto mais próximos da forma final estiverem os potenciais de partida. Em outras palavras, o valor da descontinuidade obtido no início de uma iteração, quanto comparado com o valor da iteração anterior, é um indicador da convergência a ser obtida. Cabe ressaltar, no entanto, que essa descontinuidade não acarreta dificuldade formal à solução do problema.

A utilização do método de Ewald ao cálculo de C_p é possível através de uma redistribuição de carga. O potencial de um ponto na região exterior não será afetado, se substituirmos as esferas por cargas pontuais,

$$q_p = Z_p - \int_0^{R_p} \sigma_p(r) dr - \frac{4}{3} \pi R_p^3 \bar{\rho} \quad (\text{IV.20})$$

localizadas nos pontos antes ocupados pelos centros das esferas e extendermos $\bar{\rho}$ a todo o cristal. Efetivamente, no interior de cada esfera de raio R_p , haverá agora a mesma carga que antes, não afetando,

portanto, o potencial de um ponto no exterior. No entanto, o problema pode ser agora encarado da maneira necessária para a aplicação do método de Ewald: a superposição de duas estruturas, cada uma delas constituída por cargas pontuais q_p nos pontos da rede, envoltas por uma densidade de carga negativa que torna a cela neutra.

V.1 - ITERAÇÃO DE PARTIDA

O potencial cristalino para a iteração de ordem zero foi obtido através dos processos usuais do modelo SFI ("Super Imposed Free Ion"), a partir do potencial iônico de Herman e Skilman⁴⁷, no caso específico da estrutura fcc NaCl, que é mostrada na figura V.1.

O cálculo do potencial iônico auto-consistente nos dá as distribuições de carga eletrônica, que são mostradas nas figuras V.2a. e V.2b. Nelas observa-se o comportamento esperado: o átomo Na, destituído de seu elétron de valência (Na^+) apresenta uma maior concentração dos orbitais de "core" ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ e $3s^2$) do que o átomo Cl após a captura de um elétron (Cl^-). Por esta razão, é de se esperar que o presente cálculo auto-consistente, que mantém inalterados os orbitais de core, resulte, ao menos para o Na^+ , numa distribuição de carga muito próxima da real e que correções dentro da esfera APW em torno deste íon possam ser desprezadas.

O potencial coulombiano dentro da esfera situada em torno do i-ésimo íon é dado por

$$V_i^c(n) = V_i^{\text{ion}}(n) - V_{\text{Mad}}(n) I_i + \sum_{j \neq i} \frac{N_j}{2n r_{ij}} \int_{|r_{ij}-n|}^{|r_{ij}+n|} \left| V_j^{\text{ion}}(\xi) + \frac{2I_j}{\xi} \right| d\xi$$

(V-1)

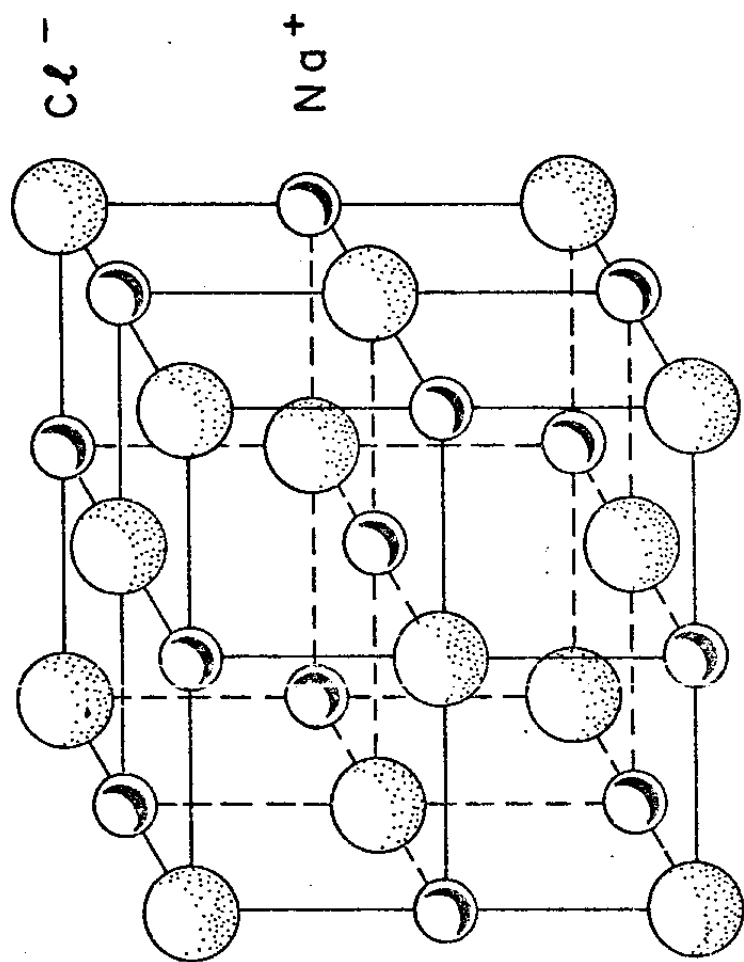
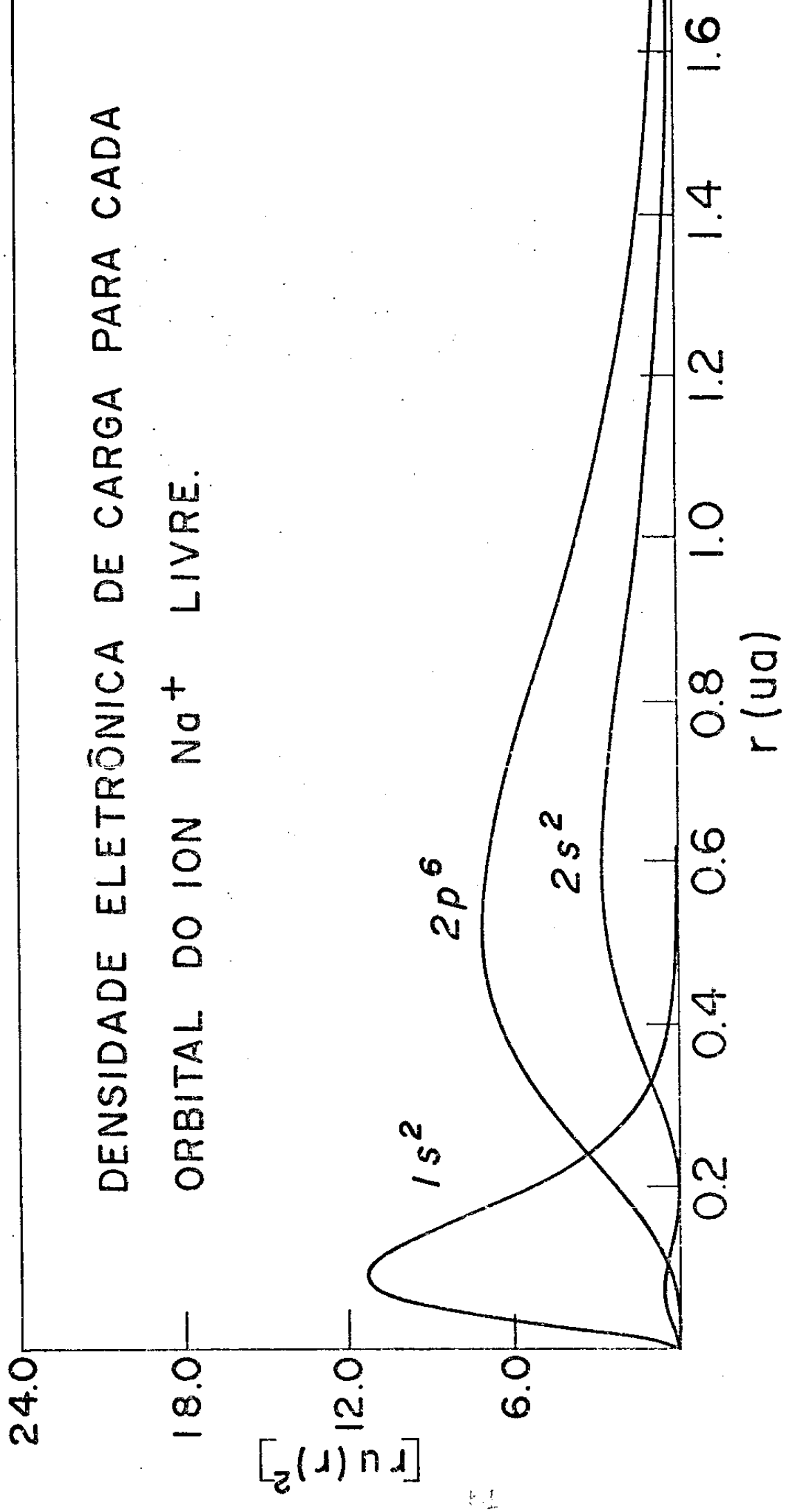


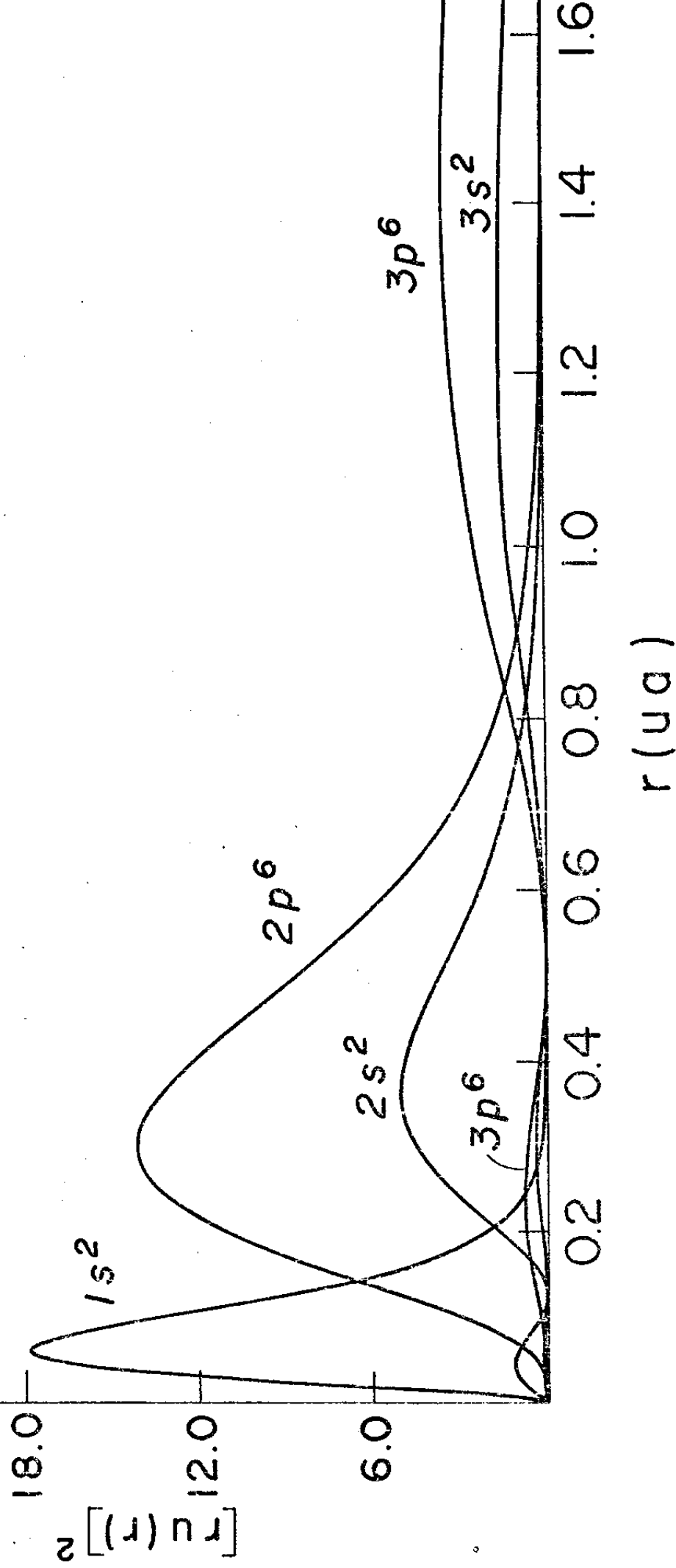
Fig. V-1 — Estrutura cristalina f.c.c. NaCl

DENSIDADE ELETRÔNICA DE CARGA PARA CADA
ORBITAL DO ION Na^+ LIVRE.



24.0 — DENSIDADE ELETRÔNICA DE CARGA PARA CADA

ORBITAL DO ION Cl^- LIVRE.



que é uma extensão da expressão (II.4) para incluir a ionicidade $I_i = \pm 1$. V_{Mad} é o termo de Madelung, que representa a soma das contribuições de todos os íons vizinhos, na aproximação pontual (ver de Apêndice III).

A densidade de carga dentro da esfera situada em torno daquele íon é dada por

$$\rho_i(n) = \rho_{a,i}(n) + \sum_{j \neq i} \frac{N_j}{2nd_j} \int_{|n-d_j|}^{|n+d_j|} \rho_{a,j}(\xi) \xi d\xi \quad (V.2)$$

A tabela V.1 apresenta as "camadas" iônicas que foram consideradas em torno de cada íon Cl^- e Na^+ para que as somatórias em (V.1) e (V.2) fossem efetuadas. Se se considerar um íon Na^+ como origem das coordenadas, os seis íons halogênios vizinhos estão localizados nos pontos $\pm \frac{1}{2}a(1,0,0)$, $\pm \frac{1}{2}a(0,1,0)$, $\pm \frac{1}{2}a(0,0,1)$.

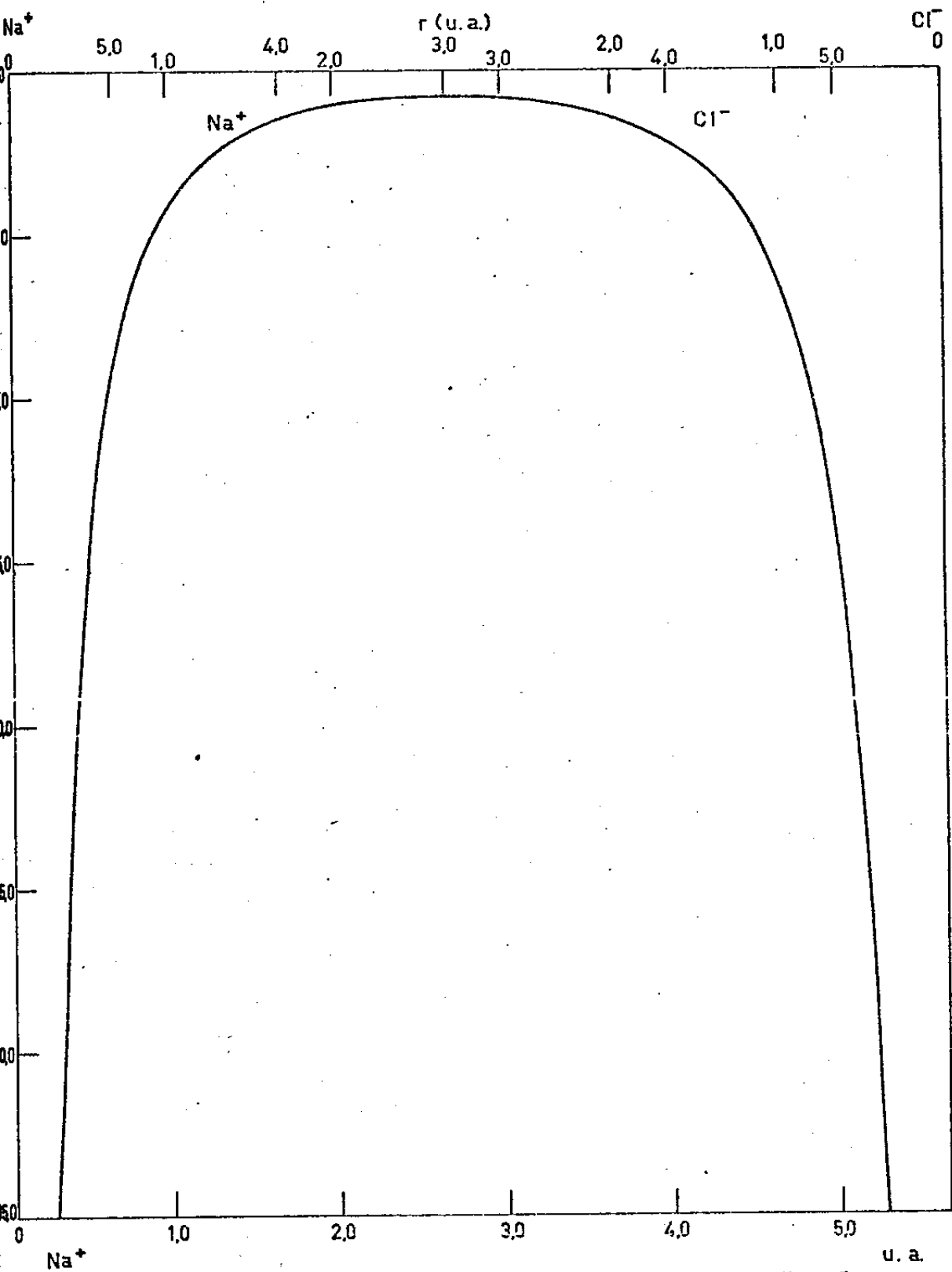
Desta forma, a primeira coluna da tabela V.1 representa as três coordenadas dos vetores primitivos, em unidades de $\frac{a}{2}$, que geram os diferentes íons na "camada". A segunda coluna indica o número desses, e a terceira suas distâncias à origem.

Com base nesta tabela, o potencial cristalino, na aproximação "muffin-tin", foi calculado e o resultado é apresentado na fig. V.3. Foi utilizado o exchange de Slater, discutido no Cap. II. Esta escolha baseou-se, principalmente, nos bons resultados obtidos com esse exchange tanto para íons, quanto para o próprio NaCl , no trabalho de Sans⁵⁴, e outros compostos como o GaAs , no cálculo de Ferreira da Silva⁵⁵.

O potencial médio usado foi aquele que reproduziu o "gap" de $E_g = 8.69$ eV no ponto Γ : $V_c = -0.145$ Ry, como será discutido mais adiante. Os raios das esferas APW para o Cl^- e Na^+ foram

TABELA V.1 - Número de Íons de cada tipo nas diversas camadas de Íons vizinhos a um Íon localizado na origem

n_1	n_2	n_3	Nº de vizinhos	Distância do Íon origem (em unidades de $a/2$)
0	0	0	1	0
1	0	0	6	1
1	1	0	12	$\sqrt{2}$
1	1	1	8	$\sqrt{3}$
2	0	0	6	$\sqrt{4}$
2	1	0	24	$\sqrt{5}$
2	1	1	24	$\sqrt{6}$
2	2	0	12	$\sqrt{8}$
2	2	1	24	$\sqrt{9}$
2	2	2	8	$\sqrt{12}$
3	0	0	6	$\sqrt{9}$
3	1	0	24	$\sqrt{10}$
3	1	1	24	$\sqrt{11}$
3	2	0	24	$\sqrt{13}$
3	2	1	48	$\sqrt{14}$
3	2	2	24	$\sqrt{17}$
3	3	0	12	$\sqrt{18}$
3	3	1	24	$\sqrt{19}$
3	3	2	24	$\sqrt{22}$
3	3	3	8	$\sqrt{27}$



Potencial cristalino do NaCl na direção $[0, 0, 1]$

respectivamente 2,86 u.a. e 2.46 u.a., e foram escolhidos de modo que o potencial nas superfícies das esferas que se tocam fosse o mesmo.' Deve-se notar que estes valores concordam com os calculados por Page e Hygh⁷, bem como com os de Clark e Kliwer^(), que usaram o método APW para o cálculo das bandas de energia do NaCl.

Os quadrivetores utilizados na expansão da função de Bloch no ponto Γ , para cada uma das cinco representações irreduzíveis pertinentes, para as quais foram encontrados níveis de energia no intervalo de interesse, são mostrados na tabela V.2. O número de vetores escolhido para cada representação procurou conciliar três fatores importantes:

- obter uma boa convergência no autovalor da energia;
- reduzir o tempo de computação necessário à diagonalização da matriz APW; e
- utilizar uma quantidade de memória central não muito grande para um processamento mais rápido (o computador utilizado foi o PDP-10 do CPD da UNICAMP).

A expansão, em harmônicas esféricas, da onda plana, função de onda fora das esferas na aproximação "muffin-tin", impõe-nos um truncamento em ℓ , no cálculo dos elementos da matriz APW. O trabalho de Ferreira da Silva⁵⁵ veio confirmar que, não somente para o NaCl, mas também para todos os compostos III-V, o critério ' $\ell_{\max} = 13$ é perfeitamente satisfatório.

Os autovalores da energia foram obtidos tomando E como um parâmetro no determinante da expressão (II.16), variando-o num intervalo conveniente de energias, e calculando qual aquele que zera o determinante. Desta forma, foram obtidos os níveis indicados na

TABELA V.2 - Quadrivetores para a expansão da função de Bloch no ponto Γ (em unidades de $2\pi/a$) O quarto índice indica o parceiro e o sinal da representação.

Γ_1	Γ_{25^*}	Γ_{2^*}	Γ_{15}	Γ_{12}
0 0 0 1	2 2 2 -1	2 2 2 -1	2 2 2 1	0 4 0 1
2 2 2 1	4 0 4 -2	2 6 2 -1	0 4 0 2	4 0 4 1
0 4 0 1	2 6 2 -1	4 4 4 -1	4 0 4 1	2 6 2 1
4 0 4 1	2 6 2 -2	6 2 6 -1	2 6 2 1	0 8 0 1
2 6 2 1	4 4 4 -1	4 8 4 -1	2 6 2 2	6 2 6 1
4 4 4 1	6 2 6 -1	6 6 6 -1	4 4 4 1	0 4 8 1
0 8 0 1	6 2 6 -2	2 10 2 -1	0 8 0 2	0 4 8 2
6 2 6 1	0 4 8 -1	2 6 10 -1	6 2 6 1	4 8 4 1
0 4 8 1	4 8 4 -1	8 4 8 -1	6 2 6 2	2 10 2 1
4 8 4 1	4 8 4 -2	6 10 6 -1	0 4 8 2	8 0 8 1
6 6 6 1	6 6 6 -1	4 12 4 -1	0 4 8 3	2 6 10 1
2 10 2 1	2 10 2 -1		4 8 4 1	2 6 10 2
8 0 8 1	2 10 2 -2		4 8 4 2	0 12 0 1
2 6 10 1	8 0 8 -2		6 6 6 1	8 4 8 1
0 12 0 1	2 6 10 -1		2 10 2 1	0 4 12 1

tabela V.3. Γ_m^n indica que o estado pertence à representação irreduzível Γ_m do grupo O_h e n é o índice do nível, na ordem crescente da energia por representação. O "gap" foi obtido entre os níveis $^1\Gamma_{15}$ e $^2\Gamma_1$.

A tabela V. 4 apresenta algumas das constantes que foram utilizadas durante os cálculos.

Foi realizado um estudo da variação do "gap" de energia com o potencial V_0 , tomado como um parâmetro. Para alguns valores de V_0 os níveis $^1\Gamma_{15}$ e $^2\Gamma_1$ foram recalculados. A figura V.4 nos mostra que a variação destes níveis é linear, sendo a do nível de valência $^1\Gamma_{15}$ a mais sensível. O "gap" diminui com o aumento do valor absoluto de V_0 . Este é, de fato, o comportamento esperado, uma vez que o método APW assume o potencial fora das esferas igual a zero; para tanto, o potencial que entra no cálculo da função de onda radial é deslocado de V_0 , isto é

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + V_0$$

Sendo o deslocamento negativo, o aumento do seu valor absoluto provoca uma diminuição da discontinuidade entre o valor de $V(r)$, quando $r = R_p$, e o valor nulo no exterior das esferas. Este fato é responsável por um aumento na porcentagem de onda plana do último nível de valência e, conseqüentemente, numa diminuição do "gap".

TABELA V.3 - Níveis de Energia no ponto Γ : $\frac{2\pi}{a} (0,0,0)$
 (os valores são dados em Rydbergs)

$^3\Gamma_1$	1,4000
$^1\Gamma_2$	0,9196
$^2\Gamma_{15}$	0,8993
Γ_{12}	0,5447
$^1\Gamma_{25}$	0,4686
$^2\Gamma_1$	0,0776
GAP	
$^1\Gamma_{15}$	- 0,5618
$^1\Gamma_1$	- 1,4917

TABELA V.4 - Algumas das constantes utilizadas no cálculo dos níveis de energia no ponto Γ .

Parâmetros de rede - a	10.6577 ua
Na^+ - raio da esfera APW	2.46 ua
Cl^- - raio da esfera APW	2.86 ua
"gap" em $k_0 = \frac{2\pi}{a} (0,0,0)$	8.69 eV
Energia de Madelung - V_m	0.656 Ry
Potencial fora da esfera - V_0	- 0.145 Ry
Potencial na superfície das esferas	- 0.777 Ry

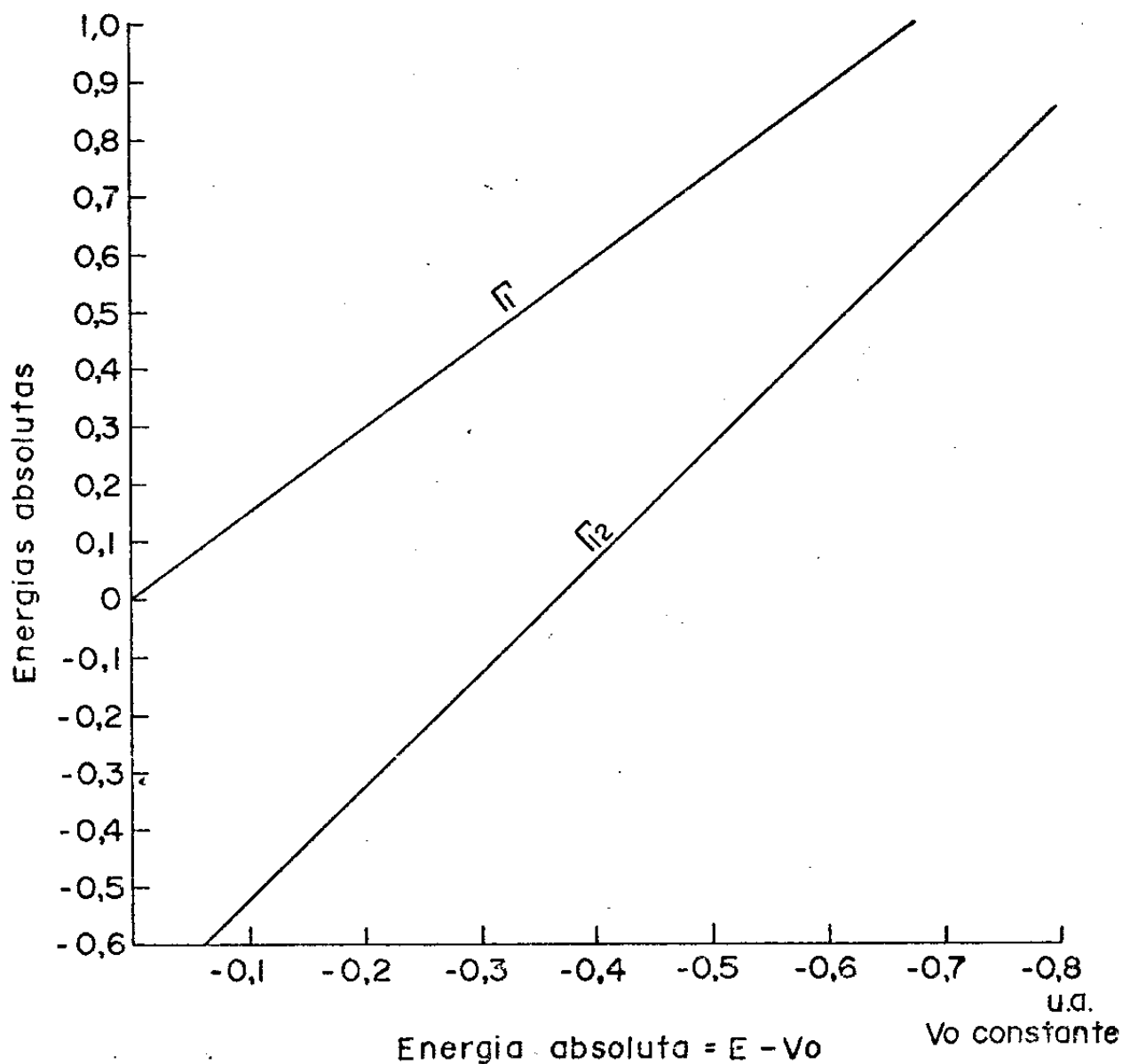


Fig.V-4 – Variação dos níveis de energia do "Gap" com o potencial fora das esferas.

O programa computacional utilizado para o cálculo do fator de normalização da função de onda no ponto Γ nos permite também obter outras informações, tais como a distribuição da densidade de carga eletrônica na cela unitária. Assim, a tabela V.5 nos indica:

- 1.^a coluna: a representação a que pertence o nível
- 2.^a coluna: o valor do parâmetro E , em rydbergs, ' que diagonaliza a matriz secular APW, isto $\bar{E}$, o autovalor da energia a menos de uma constante aditiva - V_0 (no caso 0,145 Ry)
- 3.^a coluna: indica porcentagem de onda plana do nível, isto $\bar{E}$, a probabilidade do elétron encontrar-se fora das esferas.
- 4.^a - 11.^a colunas: indicam, para o Cl^- e o Na^+ , a porcentagem em harmônicos esféricos correspondentes a $l = 0, 1, 2$ e 3 .

Observa-se que o primeiro nível de valência, $^1\Gamma_1$, é praticamente o nível $3s^2$ do Cl^- . O segundo, $^1\Gamma_{1s}$, é constituído, também, em quase sua totalidade, pelo nível $3p^6$ do Cl, após a captura de um elétron do Na. Praticamente todo o restante destes dois níveis corresponde a uma pequena porcentagem de onda plana. Esta é uma distribuição característica da ligação iônica, o que vem confirmar a confiabilidade do método.

TABELA V - 5 - "Distribuição dos estados no ponto Γ em ondas planas e harmônicos esféricos"

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA (%)	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			Cloro	Sódio	Cloro	Sódio	Cloro	Sódio	Cloro	Sódio
$^1\Gamma_1$	-1.4917	3.579	95,614	0,765	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$^2\Gamma_1$	0.0776	49.997	20,680	29,275	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$^3\Gamma_1$	1.4000	40.341	2,982	50,750	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$^1\Gamma_{12}$	0.5447	19.671	0,000	0,000	0,000	0,000	67,722	12,536	0,000	0,000
$^1\Gamma_{15}$	-0.5618	3.872	0,000	0,000	95,208	0,553	0,000	0,000	0,006	0,347
$^2\Gamma_{15}$	0.8993	33.668	0,000	0,000	4,055	51,247	0,000	0,000	10,926	0,007
Γ_2^*	0.9196	82.486	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	14,034	3,478
Γ_{25}^*	0.4686	34.935	0,000	0,000	0,000	0,000	57,031	7,736	0,000	0,000

O cálculo dos elementos de matriz do momento estão apresentados em detalhe no trabalho de Sans¹ para o NaCl e Para¹⁴ para o PbTe. Reproduziremos aqui apenas os resultados mais importantes. Assim, a tabela V.6 nos dá as relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos grupos de Γ , Δ , Σ e Λ . A tabela V.7 dá as componentes x,y e z dos elementos de matriz do operador momento entre os estados no ponto Γ multiplicados pelo fator $\hbar/m$ onde

$$M_{1,15} = \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_1 | p(1,1,1)/\sqrt{3} | \Gamma_{15,1} \rangle$$

$$M_{12,15} = \langle \Gamma_{12,1} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \sqrt{3}/\sqrt{2} \langle \Gamma_{12,1} | p(1,1,1)/\sqrt{3} | \Gamma_{15,2}^T \rangle$$

$$M_{25,15} = \langle \Gamma_{25,1}^* | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle = \sqrt{3}/2 \langle \Gamma_{25,1}^T | p(1,1,1)/\sqrt{3} | \Gamma_{15,1}^T \rangle$$

$$M_{25,2}^* = \langle \Gamma_{25,1}^* | p_x | \Gamma_2^* \rangle = \langle \Gamma_{25,1}^T | p(1,1,1)/\sqrt{3} | \Gamma_2^* \rangle$$

Deve-se notar que, pelo fato da simetria da estrutura fcc NaCl possuir um centro de inversão, os elementos de matriz do momento são reais.

As tabelas V.8a e V.8b dão a matriz $\vec{k} \cdot \vec{p}$, isto é, os elementos $\langle \Gamma_{\beta,i} | \vec{p} | \Gamma_{\delta,j} \rangle$ onde β e δ são índices de ordem do autovalor da energia no ponto Γ . A tabela V.9 apresenta a matriz $\vec{k} \cdot \vec{p}$ já fatorizada com base de compatibilidade entre as representações do eixo Δ . A zona de Brillouin da estrutura fcc é mostrada na figura V.4.

As faixas de energia obtidas para as direções dos eixos Δ , Σ e Λ são mostradas nas figuras V.6a, V.6b e V. 6c.

TABELA V.6 - Relações de compatibilidade entre as representações irreduzíveis do grupo de Γ e os grupos de Δ , Σ e Λ , respectivamente.

PONTO	Γ	Γ_1	Γ_{12}	$\overset{1}{\Gamma}_{25}$	$\overset{1}{\Gamma}_2$	Γ_{15}
EIXO	Δ	Δ_1	$\Delta_1 + \Delta_2$	$\overset{1}{\Delta}_2 + \Delta_5$	Δ_2	$\Delta_1 + \Delta_5$
EIXO	Σ	Σ_1	$\Sigma_1 + \Sigma_4$	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3$	Σ_3	$\Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_4$
EIXO	Λ	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	Λ_1	$\Lambda_1 + \Lambda_3$

TABELA V-7 - Matrizes do Momento

Módulo dos elementos de matriz normalizadas de $\frac{\hbar}{m} \vec{p}$ entre funções de base em Γ . Representaremos $\langle n_{\Gamma_i} | \frac{\hbar}{m} \vec{p} | m_{\Gamma_j} \rangle$ por

$\frac{\hbar}{m} M_{i;j}^{n;m}$ e usamos unidades atômicas.

Elementos de matriz (u.a.)	Calculada com 10 SAPW	Calculada com 15 SAPW
$M_{1;15}^{1;1} \quad \hbar/m$	0,760567	0,767332
$M_{1;15}^{1;2} \quad \hbar/m$	0,097722	0,097747
$M_{1;15}^{2;1} \quad \hbar/m$	0,715819	0,719985
$M_{1;15}^{2;2} \quad \hbar/m$	0,040422	0,039463
$M_{1;15}^{3;1} \quad \hbar/m$	0,140515	0,134412
$M_{1;15}^{3;2} \quad \hbar/m$	1,174299	1,152127
$M_{12;15}^{1;1} \quad \hbar/m$	0,965813	0,971589
$M_{12;15}^{1;2} \quad \hbar/m$	1,077927	1,074235
$M_{25;21}^{1;1} \quad \hbar/m$	1,107839	1,107032
$M_{25;15}^{1;1} \quad \hbar/m$	0,970158	0,977250
$M_{25;15}^{1;2} \quad \hbar/m$	0,544764	0,535707

TABELA V-8a - Elementos de matrizes do momento (u.a.)
na matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$

$$\frac{h}{m} \langle {}^1\Gamma_1 | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = A_1$$

$$\frac{h}{m} \langle {}^1\Gamma_1 | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = A_2$$

$$\frac{h}{m} \langle {}^2\Gamma_1 | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = A_4$$

$$\frac{h}{m} \langle {}^2\Gamma_1 | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = A_3$$

$$\frac{h}{m} \langle {}^3\Gamma_1 | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = A_5$$

$$\frac{h}{m} \langle {}^3\Gamma_1 | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = A_6$$

$$\frac{h}{m} \langle \Gamma_{25}^* | P_{111} | \Gamma_{25}^* \rangle = D$$

$$\frac{h}{m} \langle \Gamma_{25}^* | P_{111} | \Gamma_{15} \rangle = C_1$$

$$\frac{h}{m} \langle \Gamma_{25}^* | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = C_2$$

$$\frac{h}{m} \langle \Gamma_{12} | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = B_2$$

$$\frac{h}{m} \langle \Gamma_{12} | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = B_1$$

	$^1\Gamma_1$	$^2\Gamma_1$	$^3\Gamma_1$	$\Gamma_{12,1}$	$\Gamma_{12,2}$	$\Gamma_{23,1}$	$\Gamma_{23,2}$	$\Gamma_{31,1}$	$\Gamma_{31,2}$	$\Gamma_{12,3}$	$\Gamma_{13,2}$	$\Gamma_{23,3}$	$\Gamma_{13,3}$	$\Gamma_{23,3}$	$\Gamma_{12,3}$
$^1\Gamma_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^2\Gamma_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^3\Gamma_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{12,1}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_{12,2}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_{23,2}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_{23,3}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_2$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_{15,1}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_{15,2}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1\Gamma_{15,3}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^2\Gamma_{15,1}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^2\Gamma_{15,2}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^2\Gamma_{15,3}$				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABELA V.8b- Valores não nulos dos elementos da matriz $k.p.$ $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Em cada posição, os três valores na vertical indicam de cima para baixo as componentes x, y , e z de $\vec{p}$.

TABELA V.9 - FATORIZAÇÃO DA MATRIZ $\hat{K} \cdot \hat{P}$

	$\Gamma_{1,1}$	$\Gamma_{1,2}$	$\Gamma_{1,3}$	$\Gamma_{1,4}$	$\Gamma_{1,5}$	$\Gamma_{1,6}$	$\Gamma_{1,7}$	$\Gamma_{1,8}$	$\Gamma_{1,9}$	$\Gamma_{1,10}$	$\Gamma_{1,11}$	$\Gamma_{1,12}$	$\Gamma_{1,13}$	$\Gamma_{1,14}$	$\Gamma_{1,15}$	$\Gamma_{1,16}$	$\Gamma_{1,17}$	$\Gamma_{1,18}$	$\Gamma_{1,19}$	$\Gamma_{1,20}$
$^1 \Gamma_1$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^2 \Gamma_1$		0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^3 \Gamma_1$			0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$\Gamma_{12,1}$				0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$\Gamma_{12,2}$				0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^1 \Gamma_{15,1}$					0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^2 \Gamma_{15,1}$						0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$\Gamma_{25,2}$							0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^1 \Gamma_{15,3}$								0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^2 \Gamma_{15,3}$									0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$\Gamma_{25,3}$										0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^1 \Gamma_{15,2}$											0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^2 \Gamma_{15,2}$												0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$\Gamma_{25,1}$													0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$^1 \Gamma_2$														0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0

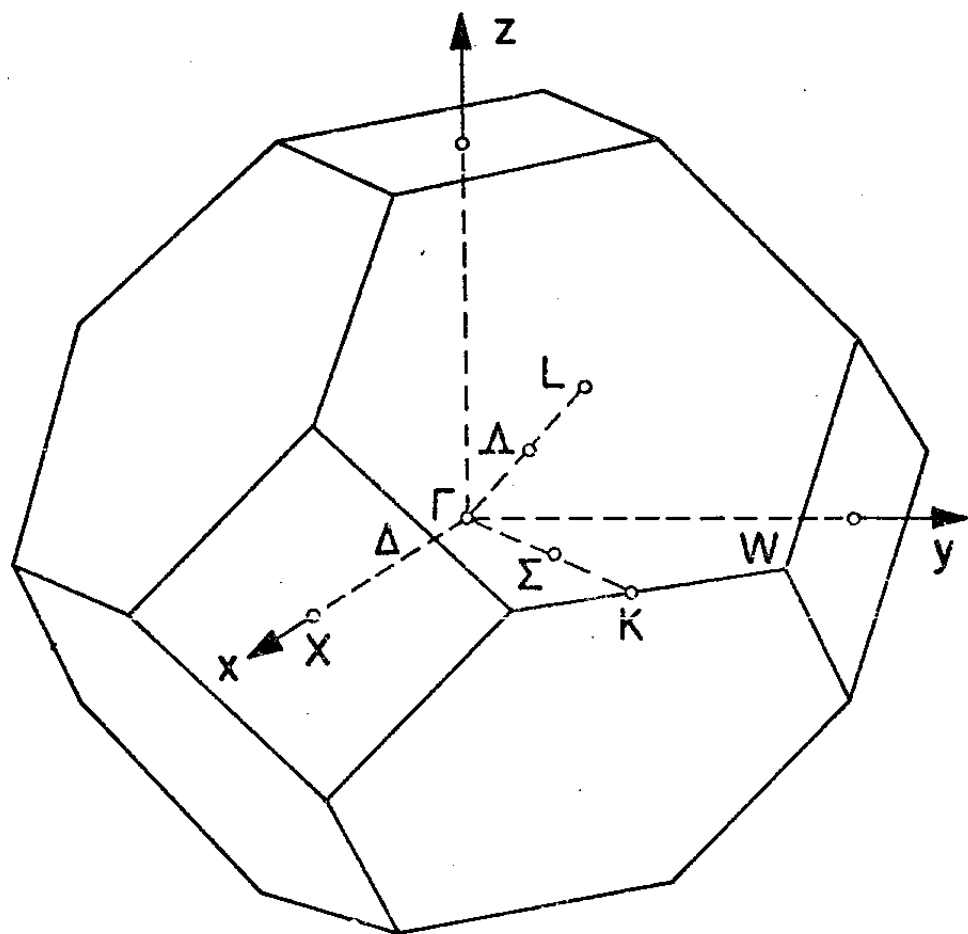


Fig. V-5 — Primeira zona de Brillouin da estrutura fcc.

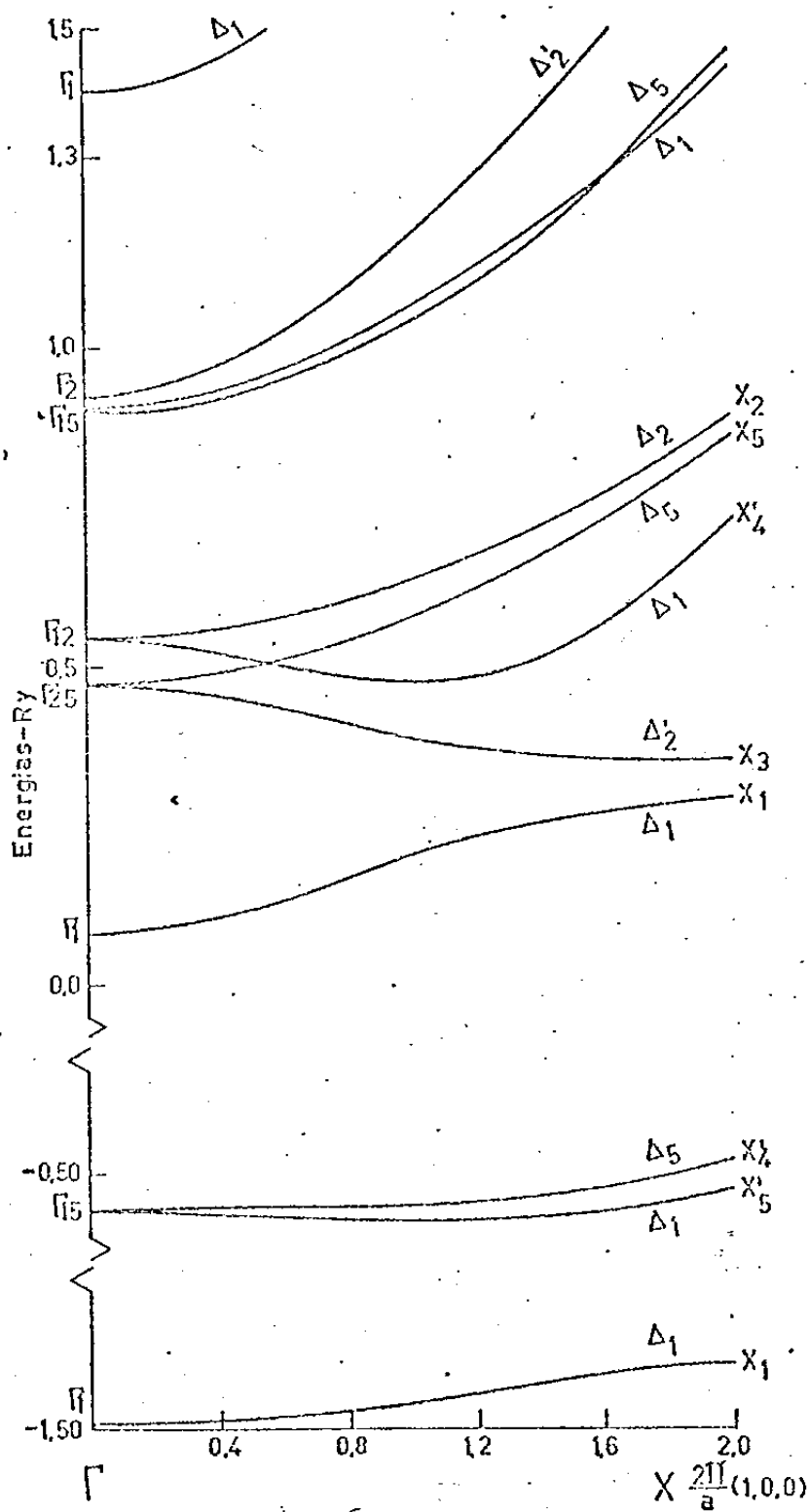


FIGURA V.6b

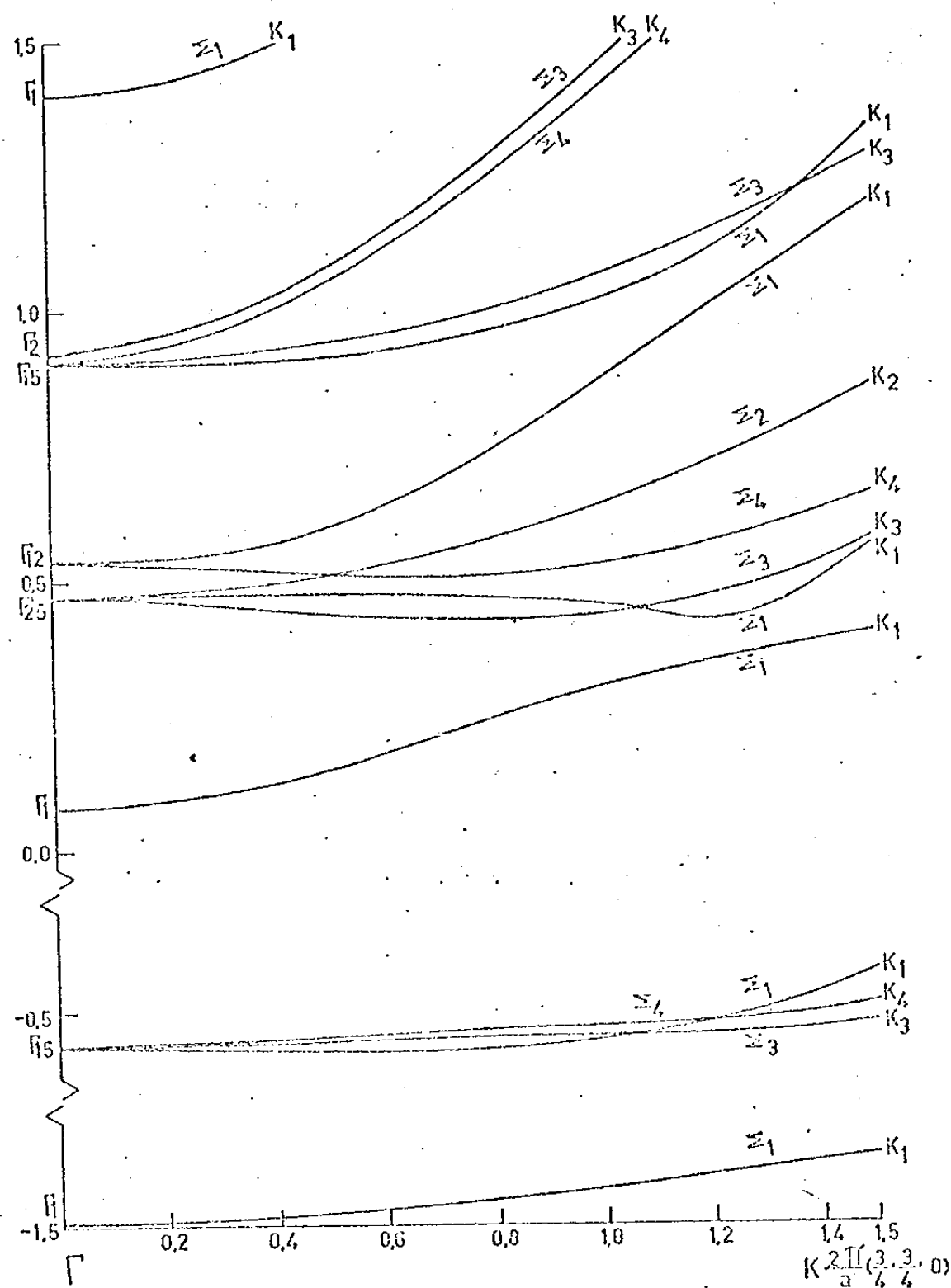


FIGURA V.6c

Uma vez obtidos os níveis de energia no ponto Γ , os coeficientes da expansão da função de Bloch em SAPW's, os fatores de normalização e os elementos de matriz do operador momento, pôde-se dar início ao processo autoconsistente. Inicialmente foi calculada a densidade de carga na aproximação da simetria esférica no interior das esferas, obedecendo ao exposto no § VI.1.

Um primeiro programa utiliza o potencial de entrada da primeira iteração para calcular a função $\bar{u}_{E_n, \lambda}(r)$, isto é, $u_{E_n, \lambda}(r) / u_{n, \lambda}(R_p)$ nos 200 pontos do "mesh" APW, para os níveis de energia obtidos no ponto Γ , sendo $\lambda = 1, 2, \dots, 13$.

Este cálculo apresenta uma dificuldade na terceira iteração. De fato, teríamos, como entrada para a determinação das $u_{E_n, \lambda}(r)$, o potencial com que foi feita a segunda iteração. Mas este é definido apenas até a superfície das esferas, na aproximação esfericamente simétrica. Desta forma, em lugar de usarmos uma interpolação de Lagrange a seis pontos em torno da superfície para a obtenção de $u_{E_n, \lambda}(R_p)$, método usado no APW, optamos por uma extrapolação usando os seis pontos imediatamente anteriores à superfície. Por esses seis pontos foi passada uma curva correspondente a um polinômio de quinto grau,

$$u_{E_n, \lambda}(r) = a_5 r^5 + a_4 r^4 + a_3 r^3 + a_2 r^2 + a_1 r + a_0$$

e calculado o valor para $r = R_p$. Este método foi testado para a primeira iteração (na qual se utilizou a interpolação de Lagrange) e os resultados coincidiram até a quinta casa decimal. Acreditamos, inclusive, ser esta uma modificação que deve ser introduzida no programa APW, uma vez que o potencial cristalino nos 200 pontos não possui significado físico para $r > R_p$, e para esses pontos os valores de $V(r)$ não são calculados com boa precisão.

Por limitação de memória do sistema PDP - 10 da UNICAMP, na época em que este cálculo foi realizado, um segundo programa foi elaborado a fim de calcular os elementos da matriz $B_p^\alpha (\vec{k}_s, \vec{k}_t, \ell, t, \lambda)$ da equação (IV.10). Como esses elementos não variam de uma iteração para outra, uma vez que os raios das esferas foram mantidos constantes ($R_{Cl^-} = 2.36$ ua e $R_{Na^+} = 2.46$ ua), o cálculo foi efetuado uma única vez e os resultados guardados num arquivo em fita magnética.

Finalmente, um terceiro programa utiliza os resultados da expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$, ordena os coeficientes $A_{n,i}^{m,\ell}(\vec{k})$ de modo a utilizar apenas as faixas de valência (índices n e i) e realiza uma somatória, num determinado número de pontos escolhidos numa fração de $1/48$ da zona de Brillouin. Duas escolhas foram feitas, ambas num "mesh" tridimensional regular naquela fração da ZB: a primeira, com 28 pontos (mostrados na tabela V.10) e a segunda, com 152 pontos. Nessa tabela, a terceira e a quinta colunas apresentam as coordenadas dos pontos em unidades de π/a . A segunda, a quarta e a sexta colunas apresentam o número de vezes que o ponto é levado a ele mesmo, quando lhe são aplicadas as 48 operações do Grupo O_h . Chamando este número de $W(\vec{k})$, então, o número de vetores em toda a zona de Brillouin gerados a partir da aplicação das 48 operações do grupo O_h em

TABELA V.10 - Os 28 vetores em 1/48 da zona de Brillouin são mostrados em unidades de π/a , com seus respectivos pesos $W(\vec{k})$. Totalizam 500 pontos em toda a zona.

VETOR	$W(r)$	VETOR	$W(r)$	VETOR	$W(r)$	VETOR	$W(r)$
(0;0;0;)	48	(0,4;0;0;)	8	(0,4;0,4;0)	4	(0,4;0,4;0,4)	6
(0,8;0;0;)	8	(0,8;0,4;0;)	2	(0,8;0,8;0,4)	2	(0,8;0,8;0)	4
(0,8;0,8;0,4)	2	(0,8;0,8;0,8)	6	(1,2;0;0)	8	(1,2;0,4;0)	2
(1,2;0,4;0,4)	2	(1,2;0,8;0)	2	(1,2;0,8;0,4)	1	(1,2;0,8;0,8)	2
(1,2;1,2;0)	4	(1,2;1,2;0,4)	2	(1,6;0;0;)	8	(1,6;0,4;0)	2
(1,6;0,4;0,4)	2	(1,6;0,8;0)	2	(1,6;0,8;0,4)	1	(1,6;1,2;0)	2
(2,0;0;0)	16	(2,0;0,4;0)	4	(2,0;0,4;0,4)	4	(2,0;0,8;0)	4

N vetores distribuídos num "mesh" espacial regular em $1/48$ da primeira ZB, é dado por:

$$N_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N \frac{48}{W(k)}$$

Para $N = 28$, temos $N_{\text{total}} = 500$. Para $N = 152$, $N_{\text{total}} = 4.000$

A escolha dos N pontos foi feita na região limitada pelos pontos Γ -L-K-W-P-X, correspondendo a

$$k_x > k_y > k_z$$

$$k_x < 2\pi / a$$

$$(k_x + k_y + k_z) < 3\pi / a$$

A matriz D da expressão (IV.12) é calculada neste terceiro programa e, após a leitura das $\bar{u}_{En,\lambda}(r)$ e da matriz B calculadas anteriormente, a densidade de carga $\sigma_p(r)$ no interior de cada esfera p é obtida. Simultaneamente, essas densidades de carga são integradas de modo a obter-se as cargas no interior das esferas e destas, o valor de $\bar{\rho}$ (densidade de carga na região de onda plana), que mantém a cela unitária neutra.

Para obtenção do potencial cristalino, um último programa calcula a parte coulombiana, resolvendo a equação de Poisson pelo método de Numerov, e é somado ao potencial de exchange, de acordo com a equação (IV.19)

As constantes C_p foram obtidas através do seguinte processo: o valor médio espacial do potencial coulombiano na região 'fora das esferas, V^{fora} , e os valores do potencial coulombiano na superfície das esferas, $V_e(R_p)$ foram calculados, após as cargas modificadas q_p , dadas em (IV.20), terem sido obtidas segundo o método apresentado no Apêndice AII.2. Em seguida, esses resultados são levados à expressão (IV.16).

Com este procedimento, o potencial cristalino resultante já inclui o "shift", de modo que o seu valor médio na região de ondas planas é nulo.

Para garantirmos uma convergência mais uniforme, o potencial cristalino usado como entrada para uma iteração foi a média aritmética entre o potencial de entrada e a resultante da iteração anterior, isto é,

$$V_i^{(2)}(r) = a V_f^{(1)}(r) + (1-a) V_i^{(1)}(r)$$

com $a=0.5$

No entanto, na terceira iteração optamos por dois processos: um, que repetia a média acima, e outro, que utilizava o critério de Pratt⁴⁷. Neste último caso, o peso a depende do ponto r , na forma seguinte. Seja m a iteração para o qual queremos calcular o potencial (no nosso caso $m=3$) e

$$\beta(r) = \left| \left[V_i^{(m-2)}(r) + V_f^{(m-1)}(r) - V_i^{(m-1)}(r) - V_f^{(m-1)}(r) \right] / V_i^{(m-1)}(r) \right|$$

Se $\beta(r) \leq 0,0001$, tomamos $a(r) = 0,5$. Caso contrário, definimos

$$a(r) = \left[\frac{V_i^{(m-2)}(r) V_f^{(m-1)}(r) - V_i^{(m-1)}(r) V_f^{(m-2)}(r)}{V_i^{(m-2)}(r) + V_f^{(m-1)}(r) - V_i^{(m-1)}(r) - V_f^{(m-2)}(r)} - V_f^{(m-1)}(r) \right] (V_i^{(m-1)}(r) - V_f^{(m-1)}(r))$$

Se $\alpha(r) \leq 0$, fazemos $a(r)=0$; se $\alpha(r) \geq 0,5$, fazemos $a(r)=0,5$. Finalmente, se $0 < \alpha(r) < 0,5$, fazemos $a(r)=\alpha(r)$. Com isso obtemos $v_i^{(m)}(r)$:

$$v_i^{(m)}(r) = a(r)v_i^{(m-1)}(r) + [1 - a(r)] v_f^{(m-1)}(r)$$

Na quarta iteração foi utilizada a média aritmética para as duas opções. Na quinta e última iteração foi repetido o critério de Pratt para a segunda opção. O esquema abaixo ilustra o procedimento usado.

	1ª Iteração	2ª Iteração	3ª Iteração	4ª Iteração	5ª Iteração
1ª Opção	SFI	Média	Média	Média	Média
2ª Opção	X	X	Pratt	Média	Pratt

Deve-se ressaltar que, na obtenção da matriz D , uma comparação foi feita entre os resultados, obtidos com 28 e 152 vetores e aqueles obtidos com os pontos especiais de Chadi e Cohen¹³. Esses autores surgem conjuntos de pontos especiais, indicados com seus respectivos pesos na tabela V.11, para serem utilizados num cálculo que envolva uma média na ZB de funções do vetor de onda $\vec{k}$ (por exemplo, energia, densidade de carga, elementos de matriz de dipolo, etc) que variam pouco nessa região. Adiante discutiremos em detalhes a utilização destes pontos especiais.

1 PONTO		2 PONTOS		10 PONTOS	
COORDENADAS	PESOS	COORDENADAS	PESOS	COORDENADAS	PESOS
$\frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 0)$	1	$\frac{2\pi}{a} (\hat{3}/4, 1/4, 1/4)$	3/4	$\frac{2\pi}{a} (7/8, 3/8, 1/8)$	3/16
		$\frac{2\pi}{a} (1/4, 1/4, 1/4)$	1/4	$\frac{2\pi}{a} (7/8, 1/8, 1/8)$	3/32
				$\frac{2\pi}{a} (5/8, 5/8, 1/8)$	3/32
				$\frac{2\pi}{a} (5/8, 3/8, 3/8)$	3/32
				$\frac{2\pi}{a} (5/8, 3/8, 1/8)$	3/16
				$\frac{2\pi}{a} (5/8, 1/8, 1/8)$	3/32
				$\frac{2\pi}{a} (3/8, 3/8, 3/8)$	1/32
				$\frac{2\pi}{a} (3/8, 3/8, 1/8)$	3/32
				$\frac{2\pi}{a} (3/8, 1/8, 1/8)$	3/32
				$\frac{2\pi}{a} (1/8, 1/8, 1/8)$	1/32

V.3 - RESULTADOS DA AUTO-CONSISTÊNCIA

Os cálculos dos níveis de energia, segundo o processo desenvolvido no §V.2, estão apresentados na tabela V.12. A primeira iteração é uma repetição dos resultados obtidos por Sans¹. Observa-se que o critério misto de Pratt resulta numa convergência mais rápida (ver figura V.7). Nota-se, ao longo das cinco iterações, que a convergência, apesar de uniforme, seria mais rápida caso fosse utilizado, na iteração de partida, um potencial V_0 maior em valor absoluto. Isto é, salvo por uma inversão entre os níveis $^1\Gamma_2$ e $^1\Gamma_{15}$, que apareceu logo na segunda iteração, e manteve-se nas seguintes, o papel mais importante da auto-consistência resultou num ajuste da descontinuidade $V_p(R_p) - V^{fora}$, numa tendência uniforme de diminuí-la. Daí uma progressiva redução no valor do "gap" de energia. Os níveis mais sensíveis a essa variação de descontinuidade foram, justamente, aqueles mais profundos, isto é, aqueles com menor componente de onda plana. Apesar disso, a convergência na quinta iteração já foi menor que $0,015 R_y$.

As tabelas V-13 a V-19 indicam os resultados do programa que calcula o fator de normalização das funções de Belch no cálculo APW no ponto Γ , para as sucessivas iterações (comparar com a tabela V.5). Confirmando a expectativa apresentada na página 56, a auto-consistência mostrou, ao longo das cinco iterações, uma tendência não uniforme, mas convergente, de reduzir as cargas de valência no interior das esferas, aumentando as componentes de onda plana para cada nível. No entanto as variações foram muito pequenas, mantendo-se no final do cálculo, os níveis $^1\Gamma_1$ e $^1\Gamma_{15}$, em torno de 95,3 % do estado $3s^2$ e 94 % do estado $3p^6$, respectivamente, do íon Cl^- .

TABELA V.13 - Níveis de energia obtido no ponto T da ZB para o NaCl

		1º		2º		3º		4º		5º	
ITERAÇÃO											
NÍVEL DE	SFI	Média		Média		Pratt		Média		Pratt	
ENERGIA											
¹ Γ ₁	-1,4917	-1,3524		-1,3842		-1,3785		-1,2253		-1,2004	
¹ Γ ₁₅	-0,5618	-0,4161		-0,4344		-0,4243		-0,2853		-0,2601	
² Γ ₁	0,0776	0,1683		0,1796		0,2348		0,2287		0,2594	
¹ Γ _{25*}	0,4686	0,5886		0,6085		0,6410		0,6792		0,7031	
¹ Γ ₁₂	0,5447	0,6967		0,7180		0,7601		0,8137		0,8461	
¹ Γ _{2*}	0,9196	0,9546		0,9657		0,9799		0,9791		0,9868	
² Γ ₁₅	0,8993	1,0217		1,0529		1,1550		1,1055		1,1569	
³ Γ ₁	1,4000	1,4973		1,5318		1,6429		1,5726		1,6268	

TABELA V-13: Distribuição dos estados eletrônicos no ponto T em ondas planas e harmônicos esféricos para a 2ª iteração.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
1F_1	- 1,3524	3,64	95,60	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2F_1	0,1683	53,69	20,59	25,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3F_1	1,4973	43,47	1,62	48,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^1F_{12}$	0,6967	21,25	0,00	0,00	0,00	0,00	66,51	12,15	0,00	0,00
$^1F_{15}$	- 0,4161	4,05	0,00	0,00	94,94	0,65	0,00	0,00	0,00	0,35
$^2F_{35}$	1,0217	36,67	0,00	0,00	3,96	48,59	0,00	0,00	10,66	0,03
$^1F_{2*}$	0,9546	84,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,44	3,29
$^1F_{25*}$	0,5886	38,90	0,00	0,00	0,00	0,00	53,17	7,60	0,00	0,00

TABELA V-14: Distribuição dos estados eletrônicos no ponto Γ em ondas planas e harmônicas esféricas para a 3ª iteração, usando o critério da média aritmética.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
$^1\Gamma_1$	- 1,3842	3,20	96,16	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^2\Gamma_1$	0,1795	54,99	20,12	42,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^3\Gamma_1$	1,5317	43,79	1,29	48,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^1\Gamma_{12}$	0,7180	20,62	0,00	0,00	0,00	0,00	67,87	11,43	0,00	0,00
$^1\Gamma_{15}$	- 0,4344	3,66	0,00	0,00	95,46	0,56	0,00	0,00	0,00	0,31
$^2\Gamma_{15}$	1,0531	37,30	0,00	0,00	4,01	48,12	0,00	0,00	10,45	0,03
$^1\Gamma_{2*}$	-0,9657	84,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,99	3,27
$^1\Gamma_{25*}$	0,6085	38,40	0,00	0,00	0,00	0,00	53,95	7,33	0,00	0,00

TABELA V-15: Distribuição dos estados eletrônicos no ponto T em ondas planas e harmônicas esféricas para a 3ª iteração usando o critério misto de Pratt.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
$1T_1$	- 1,3785	3,02	96,43	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$2T_1$	0,2348	58,18	20,46	21,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$3T_1$	1,6429	44,40	0,37	48,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$1T_{12}$	0,7601	20,07	0,00	0,00	0,00	0,00	70,22	9,62	0,00	0,00
$1T_{15}$	0,4243	3,48	0,00	0,00	95,75	0,47	0,00	0,00	0,00	0,28
$2T_{15}$	1,1550	39,73	0,00	0,00	3,91	44,96	-0,00	0,00	11,26	0,11
$1T_{2*}$	0,9799	85,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,73	3,01
$1T_{25*}$	0,6410	37,92	0,00	0,00	0,00	0,00	55,57	6,21	0,00	0,00

TABELA V-16: Distribuição dos estados eletrônicos na ponto r em ondas planas e harmônicas esféricas para a 4ª iteração, usando o critério da média aritmética.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
1r_1	- 1,2253	3,91	95,29	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2r_1	0,2287	55,85	20,29	23,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3r_1	1,5726	44,16	0,84	49,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
$^1r_{12}$	0,8137	23,32	0,00	0,00	0,00	0,00	64,06	12,51	0,00	0,00
$^1r_{15}$	- 0,2853	4,18	0,00	0,00	94,79	0,67	0,00	0,00	0,01	0,35
$^2r_{15}$	1,1055	38,42	0,00	0,00	3,65	47,36	0,00	0,00	10,42	0,06
$^1r_{2*}$	0,9791	85,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,43	3,17
$^1r_{25*}$	0,6792	42,53	0,00	0,00	0,00	0,00	48,99	8,13	0,00	0,00

TABELA V - 17:

Distribuição dos estados eletrônicos no ponto Γ em ondas planas e harmônicas esféricas para a 4ª iteração, usando o critério misto de Pratt.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
$^1\Gamma_1$	- 1,2004	3,93	95,30	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^2\Gamma_1$	0,2594	57,41	20,42	22,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^3\Gamma_1$	1,6268	44,40	0,45	49,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^1\Gamma_{12}$	0,8461	23,53	0,00	0,00	0,00	0,00	64,60	11,75	0,00	0,00
$^1\Gamma_{15}$	- 0,2601	4,17	0,00	0,00	94,84	0,63	0,00	0,00	0,00	0,34
$^2\Gamma_{15}$	1,1569	39,70	0,00	0,00	3,51	45,84	0,00	0,00	10,77	0,07
$^1\Gamma_{2*}$	0,9868	85,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,26	3,05
$^1\Gamma_{25*}$	0,7031	42,94	0,00	0,00	0,00	0,00	49,04	7,66	0,00	0,00

TABELA V-18: Distribuição dos estados eletrônicos no ponto T em ondas planas e harmônicas esféricas para a 5ª iteração, usando o critério da média aritmética.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
$1r_1$	- 1,2006	3,96	95,25	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$2r_1$	0,2459	56,61	20,34	23,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$3r_1$	1,5983	44,20	0,64	49,19	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
$1r_{12}$	0,8390	23,70	0,00	0,00	0,00	0,00	63,87	12,32	0,00	0,00
$1r_{15}$	- 0,2599	4,20	0,00	0,00	94,78	0,66	0,00	0,00	0,00	0,35
$2r_{15}$	1,1331	39,30	0,00	0,00	3,58	46,72	0,00	0,00	10,51	0,06
$1r_{2*}$	0,9843	85,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,27	3,11
$1r_{25*}$	0,6980	43,15	0,00	0,00	0,00	0,00	48,45	8,04	0,00	0,00

TABELA V-19:

Distribuição dos estados no ponto T em ondas planas e harmônicas esféricas para a 5ª iteração, usando o critério misto de Pratt.

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA %	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO	CLORO	SÓDIO
1T_1	- 1,1852	3,96	95,27	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2T_1	0,2632	57,49	20,36	22,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3T_1	1,6278	44,31	0,44	49,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$^1T_{12}$	0,8598	23,85	0,00	0,00	0,00	0,00	64,08	11,94	0,00	0,00
$^1T_{15}$	- 0,2436	4,18	0,00	0,00	94,82	0,64	0,00	0,00	0,00	0,35
$^2T_{15}$	1,1623	39,73	0,00	0,00	3,49	45,94	0,00	0,00	10,66	0,07
$^1T_{2*}$	0,9893	85,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,14	3,04
$^1T_{25*}$	0,7135	43,47	0,00	0,00	0,00	0,00	48,35	7,82	0,00	0,00

Os elementos de matriz do operador momento para as duas últimas iterações e com ambos os critérios, são mostrados na tabela V.21. Seus valores apresentaram uma rápida convergência e a diferença entre os valores obtidos por um e outro critério foram insignificantes na última iteração. Comparando-se com os resultados obtidos por Sans¹ (tabela V.7), nota-se que, nos primeiros elementos, a concordância é muito boa, sendo que os valores começam a diferir na terceira casa decimal. As maiores discrepâncias ocorrem nos valores de $M_{12}^{2,2}$, onde obtivemos um resultado quase duas vezes maior, e $M_{12}^{3,1}$, onde nosso resultado foi cerca de quatro vezes menor. No entanto, tais discrepâncias não são de grande importância, tanto pelo pequeno valor absoluto desses elementos, quanto pela diferença de energia que separa os níveis em questão. Os elementos de matriz entre níveis mais elevados de condução apresentam uma boa concordância com os resultados iniciais, as diferenças maiores - menos de 10 % - ocorrendo para

$$M_{12}^{1,2}, M_{25}^{1,1} \text{ e } M_{25}^{1,2}$$

As tabelas V.22 a V.26 mostram a matriz D para a primeira e para a última iteração. Observa-se serem desprezíveis as diferenças entre os valores obtidos com 28 e 152 vetores em 1/48 da ZB. Apesar de termos continuado os cálculos apenas com os resultados dos 28 pontos, em todas as iterações as comparações entre os dois casos foram feitas, como garantia para a precisão do valor do potencial cristalino.

Ao longo das cinco iterações, verificou-se, também, que os elementos mais importantes da matriz D, correspondendo às duas primeiras posições na diagonal, sofreram variações da ordem de 1 %.

TABELA V -21: Módulo dos elementos de matriz do momento para as duas últimas iterações (em unidades de h/m)

4ª iteração			5ª iteração	
	Média	Pratt	Média	Pratt
$M_1^1 \begin{smallmatrix} 1 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.76085	0.76090	0.76019	0.76037
$M_1^1 \begin{smallmatrix} 2 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.09253	0.09561	0.09312	0.09462
$M_1^2 \begin{smallmatrix} 1 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.71238	0.71343	0.71255	0.71192
$M_1^2 \begin{smallmatrix} 2 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.03938	0.06455	0.05186	0.06528
$M_1^3 \begin{smallmatrix} 1 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.05902	0.03518	0.04718	0.03437
$M_1^3 \begin{smallmatrix} 2 \\ 15 \end{smallmatrix}$	1.17804	1.18037	1.17890	1.17980
$M_{12}^1 \begin{smallmatrix} 1 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.96078	0.96481	0.96091	0.96265
$M_{12}^1 \begin{smallmatrix} 2 \\ 15 \end{smallmatrix}$	1.10948	1.12233	1.11490	1.12050
$M_{25}^1 \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$	1.12881	1.12738	1.12960	1.12890
$M_{25}^1 \begin{smallmatrix} 1 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.95030	0.95092	0.94811	0.94756
$M_{25}^1 \begin{smallmatrix} 2 \\ 15 \end{smallmatrix}$	0.59054	0.60007	0.59592	0.60196

		$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_{15}$	$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_{25}^*$	$^1\Gamma_{12}$	$^1\Gamma_2^*$	$^2\Gamma_{15}$	$^3\Gamma_1$
$^1\Gamma_1$	28	0,9944	0,0000	0,0354	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0064
	152	0,9944	0,0000	0,0354	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0064
$^1\Gamma_{15}$	28	0,0000	0,8073	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0101	0,0000
	152	0,0000	0,8073	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0101	0,0000
$^1\Gamma_1$	28	0,0354	0,0000	0,0890	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0089
	152	0,0354	0,0000	0,0890	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0089
$^1\Gamma_{25}^*$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0950	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0950	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$^1\Gamma_{12}$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0879	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0280	0,0000	0,0000	0,0000
$^1\Gamma_2^*$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0072	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0071	0,0000	0,0000
$^2\Gamma_{15}$	28	0,0000	0,0101	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0104	0,0000
	152	0,0000	0,0101	0,9000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0104	0,0000
$^3\Gamma_1$	28	-0,0064	0,0000	0,0089	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016
	152	-0,0064	0,0000	0,0089	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016

TABELA V.23 - Matriz D para a 5ª iteração utilizando o critério misto de Pratt.

São apresentados os resultados para28 e 152 vetores em 1/48 da ZB.

$1F_1$	28	0,9868	0,0000	0,0531	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0069
	152	0,9879	0,0000	0,0539	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0068
$1F_{15}$	28	0,0000	0,8121	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,8147	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$1F_1$	28	0,0531	0,0000	0,1158	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0060
	152	0,0539	0,0000	0,1163	0,0000	0,0000	0,8000	0,0000	0,0059
$1F_{25}^*$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$1F_{12}$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0727	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0728	0,0000	0,0000	0,0000
$1F_2^*$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0150	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0151	0,0000	0,0000
$2F_{15}$	28	0,0000	0,0090	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0085	0,0000
	152	0,0000	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0085	0,0000
$3F_1$	28	0,0069	0,0000	0,0060	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
	152	0,0068	0,0000	0,0059	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013

		$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_{15}$	$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_{25}^*$	$^1\Gamma_{12}$	$^1\Gamma_2^*$	$^2\Gamma_{15}$	$^3\Gamma_1$
$^1\Gamma_1$	28	0,9933	0,0000	-0,0599	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0024
	152	0,9934	0,0000	-0,0594	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0027
$^1\Gamma_{15}$	28	0,0000	0,8246	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0100	0,0000
	152	0,0000	0,8245	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0100	0,0000
$^1\Gamma_1$	28	-0,0599	0,0000	0,1285	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0024
	152	-0,0594	0,0000	0,1279	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023
$^1\Gamma_{25}^*$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0783	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0781	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$^1\Gamma_{12}$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0688	0,0000	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0687	0,0000	0,0000	0,0000
$^1\Gamma_2^*$	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016	0,0000	0,0000
	152	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015	0,0000	0,0000
$^2\Gamma_{15}$	28	0,0000	-0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0048	0,0000
	152	0,0000	-0,0101	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0047	0,0000
$^3\Gamma_1$	28	-0,0029	-0,0000	0,0024	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
	152	-0,0027	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001

Dai, uma modificação poderia ser proposta, a fim de tornar o processo mais rápido: a matriz D seria mantida constante, sem modificações (usando aquela obtida na primeira iteração) e recalculada apenas na iteração final. No entanto, esse critério parece-nos um pouco arriscado, pois sua confiabilidade dependerá das boas qualidades dos resultados obtidos na iteração de partida, principalmente dos elementos de matriz do momento.

Na última iteração foi feito um cálculo da matriz D utilizando os pontos especiais de Chadi e Cohen¹³, isto é, a expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ foi aplicada para aqueles pontos apresentados na tabela V.12 e, com seus respectivos pesos, a matriz D foi obtida. Os resultados para 1, 2 e 10 vetores são apresentados na tabela V.27. Nota-se que, ao menos para os primeiros elementos da diagonal, há uma tendência dos resultados a convergir para os mesmo valores obtidos com os 152 vetores. Esta é uma excelente verificação da teoria de Chadi e Cohen para o NaCl, principalmente pelo fato de que, para um único ponto, $2\pi/a$ (1/2; 1/2; 0), já os resultados conferem com os obtidos para 152 vetores, numa margem inferior a 1% para os dois primeiros elementos da diagonal.

A tabela V.28 dão o potencial cristalino resultante da auto-consistência, usando o critério misto de Pratt, para o Cl^- e o Na^+ . A figura V.8 apresenta esses potenciais na direção 1,0,0. Nota-se que a descontinuidade no ponto de contato das esferas não é aparente.

Finalmente, as figuras V.9 mostram as bandas de energia obtidas nos eixos Δ , Σ e Λ pelo processo APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$ auto-consistente, com os dados fornecidos pela última iteração com o critério de Pratt.

	$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_{15}$	$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_{25}^*$	$^1\Gamma_{12}$	$^1\Gamma_2^*$	$^2\Gamma_{15}$	$^3\Gamma_1$
$^1\Gamma_1$	0,9933	0,0000	0,0599	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0030
	0,9903	0,0000	0,0550	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0070
	0,9901	0,0000	0,0561	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0068
$^1\Gamma_{15}$	0,0000	0,8247	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0100	0,0000
	0,0000	0,8214	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0077	0,0000
	0,0000	0,8172	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0084	0,0000
$^1\Gamma_1$	0,0599	0,0000	0,1286	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023
	0,0550	0,0000	0,1184	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074
	0,0561	0,0000	0,1201	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0068
$^1\Gamma_{25}^*$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0734	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0826	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0840	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$^1\Gamma_{12}$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0688	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0701	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0723	0,0000	0,0000	0,0000
$^1\Gamma_2^*$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0167	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0126	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0147	0,0000	0,0000
$^2\Gamma_{15}$	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0049	0,0000
	0,0000	0,0077	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0082	0,0000
	0,0000	0,0034	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0085	0,0000
$^3\Gamma_1$	0,0030	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0070	0,0000	0,0074	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015
	0,0068	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0014

0.002600000	-56579.0156000	0.062000000	-456.1739940	0.391199373	36.1165032	1.946399810	1.0371457
0.001200000	-28245.4021000	0.064800000	-436.3598190	0.410399973	-33.3383007	1.984799800	-0.9684239
0.001800000	19800.6302000	0.067400000	-417.9922940	0.429599974	-30.8599951	2.023199800	-0.9041170
0.002000000	-14073.2451000	0.069600000	-400.9192620	0.448799975	-28.6384092	2.061599750	-0.8433911
0.002200000	-11244.6271000	0.072000000	-385.0123980	0.457999976	-26.6384092	2.099999750	-0.7874604
0.002400000	-9355.4702000	0.074600000	-370.1572530	0.467199977	-24.8301066	2.138399760	-0.7345602
0.002600000	-8006.8763000	0.077000000	-356.2351540	0.476399977	-23.1905336	2.176799770	-0.6847508
0.002800000	-6993.9145700	0.079200000	-343.2207230	0.485599978	-21.6781976	2.215199770	-0.6382227
0.003000000	-6206.6700400	0.081500000	-330.9745790	0.494799979	-20.3160774	2.253599750	-0.5945293
0.003200000	-5576.9421000	0.083800000	-319.4385990	0.503999980	-19.0669549	2.291999760	-0.5534630
0.003400000	-5061.5323500	0.086100000	-298.3287810	0.513199981	-17.9190035	2.330399750	-0.5148855
0.003600000	-4632.0206000	0.088400000	-279.4458990	0.522399982	-16.8524041	2.368799750	-0.4786238
0.003800000	-4268.6004000	0.090700000	-262.3501220	0.531599983	-15.8281999	2.407199740	-0.4445417
0.004000000	-3957.1206100	0.093000000	-247.1505030	0.540799984	-14.884021	2.445599740	-0.4125002
0.004200000	-3657.0097900	0.095300000	-233.2596660	0.549999985	-13.9566347	2.483999730	-0.3823017
0.004400000	-3450.8654500	0.097600000	-220.6019040	0.559199986	-13.0386034	2.522399720	-0.3540724
0.004600000	-3242.3614800	0.099900000	-209.0347120	0.568399987	-12.1312232	2.560799720	-0.3274581
0.004800000	-3057.0401000	0.102200000	-198.6723280	0.577599988	-11.2317091	2.599199710	-0.3024757
0.005000000	-2891.2579700	0.104500000	-188.6723280	0.586799989	-10.3378193	2.637599710	-0.2790484
0.005200000	-2741.5900100	0.106800000	-179.6763520	0.595999990	-9.4397939	2.675999700	-0.2569930
0.005400000	-2484.2261700	0.109100000	-171.3571010	0.605199991	-8.539353	2.714399700	-0.2363262
0.005600000	-2269.3595000	0.111400000	-163.6457750	0.614399992	-7.6393353	2.752799690	-0.2169371
0.005800000	-2087.6017500	0.113700000	-156.4817350	0.623599993	-6.7393176	2.791199680	-0.1988422
0.006000000	-1931.7616000	0.116000000	-149.6110960	0.632799994	-5.8393039	2.829599680	-0.1810985
0.006200000	-1795.7264900	0.118300000	-143.4795930	0.641999995	-4.9392857		
0.006400000	-1678.5721500	0.120600000	-137.6550210	0.651199996	-4.0392675		
0.006600000	-1574.3233900	0.122900000	-132.2204820	0.660399997	-3.1392492		
0.006800000	-1461.6897100	0.125200000	-127.1116820	0.669599998	-2.2392309		
0.007000000	-1398.7991800	0.127500000	-122.3103650	0.678799999	-1.3392126		
0.007200000	-1324.2085000	0.129800000	-117.7908850	0.687999999	-0.4391943		
0.007400000	-1256.7362200	0.132100000	-109.5064420	0.697199999	0.460536		
0.007600000	-1195.4082500	0.134400000	-102.1012730	0.706399999	1.3605535		
0.007800000	-1139.4246500	0.136700000	-95.4477357	0.715599999	2.2605753		
0.008000000	-1082.1359400	0.139000000	-89.4415722	0.724799999	3.1605973		
0.008200000	-1040.9548500	0.141300000	-83.9969940	0.733999999	4.0606193		
0.008400000	-997.4122470	0.143600000	-79.0427437	0.743199999	4.9606413		
0.008600000	-957.1195520	0.145900000	-74.4860320	0.752399999	5.8606633		
0.008800000	-919.7119220	0.148200000	-70.3468294	0.761599999	6.7606853		
0.009000000	-884.9031450	0.150500000	-66.5433881	0.770799999	7.6607073		
0.009200000	-852.4273150	0.152800000	-63.0412744	0.779999999	8.5607293		
0.009400000	-793.6022800	0.155100000	-59.8079114	0.789199999	9.4607513		
0.009600000	-741.7557750	0.157400000	-56.6165558	0.798399999	10.3607733		
0.009800000	-695.7173970	0.159700000	-54.0429721	0.807599999	11.2607953		
0.010000000	-654.5735910	0.162000000	-51.4665399	0.816799999	12.1608173		
0.010200000	-617.5915150	0.164300000	-48.8313144	0.825999999	13.0608393		
0.010400000	-584.1717910	0.166600000	-46.8313144	0.835199999	13.9608613		
0.010600000	-553.8345410	0.168900000	-44.7454529	0.844399999	14.8608833		
0.010800000	-526.1793620	0.171200000	-42.7925568	0.853599999	15.7609053		
0.011000000	-500.8602790	0.173500000	-40.7925568	0.862799999	16.6609273		
0.011200000	-477.6073760	0.175800000	-38.7925568	0.871999999	17.5609493		

para o átomo Ne.

0,006000000	-36521,6177000	0,0524000002	-304,7793350	0,391199973	-24,7865580	1,946399810	-0,4559853
0,001200000	-18288,1218000	0,0548000002	-291,8110220	0,410339973	-22,6402448	1,984799800	-0,4172984
0,001800000	-12176,8962000	0,0572000001	-279,7598790	0,429589974	-21,2059038	2,023199800	-0,3813993
0,002400000	-9121,2271700	0,0595000001	-265,5653040	0,448739975	-19,5275192	2,061599790	-0,3486933
0,003000000	-7267,7920500	0,0617000000	-258,1779480	0,467699976	-18,1123210	2,099999790	-0,3189002
0,003600000	-6055,4593100	0,0639000000	-249,3365100	0,487139977	-16,8113894	2,138399780	-0,2915444
0,004200000	-5192,3335200	0,0661000000	-239,4117600	0,507399974	-15,5669703	2,176799770	-0,2668491
0,004800000	-4537,4877900	0,0683000000	-230,7530010	0,525599971	-14,6106529	2,215199770	-0,2452243
0,005400000	-4028,2525000	0,0705000000	-222,7085400	0,544799969	-13,6455958	2,253599760	-0,2255630
0,006000000	-3620,7492700	0,0727000000	-215,1134120	0,563999966	-12,7634612	2,291999750	-0,2077478
0,006600000	-3227,3225900	0,0749000000	-201,2394890	0,583199963	-11,9557045	2,330399750	-0,1915710
0,007200000	-3002,3553200	0,0771000000	-186,2060750	0,602399960	-11,2011415	2,368799750	-0,1772297
0,007800000	-2774,3233000	0,0793000000	-177,6172520	0,621599957	-10,5248574	2,407199740	-0,1642978
0,008400000	-2572,7495700	0,0815000000	-167,4983560	0,640899955	-9,8973925	2,445599740	-0,1527989
0,009000000	-2397,9615700	0,0837000000	-158,3083440	0,659999952	-9,3190414		
0,009600000	-2245,1920000	0,0859000000	-149,9242190	0,679199949	-8,7846359		
0,010200000	-2110,3071200	0,0881000000	-142,2489740	0,698399946	-8,2921570		
0,010800000	-1990,4381100	0,0903000000	-135,1812000	0,717599943	-7,8319504		
0,011400000	-1883,4331600	0,0925000000	-128,6845200	0,735799941	-7,4057563		
0,012000000	-1786,5707200	0,0947000000	-122,6795480	0,753999938	-7,0115994		
0,012600000	-1610,7656000	0,0969000000	-117,1134390	0,772399935	-6,6432158		
0,013200000	-1480,7356300	0,0991000000	-111,9416000	0,790799932	-5,3026276		
0,013800000	-1362,1182700	0,1013000000	-107,1267500	0,809199929	-5,143171		
0,014400000	-1262,2239100	0,1035000000	-102,6316330	0,827599926	-4,8257561		
0,015000000	-1174,8597100	0,1057000000	-98,4285740	0,845999923	-4,5204376		
0,015600000	-1098,2507400	0,1079000000	-94,4909130	0,864399920	-4,2043141		
0,016200000	-1030,8891000	0,1101000000	-90,7944431	0,882799917	-3,8844433		
0,016800000	-972,8709720	0,1123000000	-87,3193350	0,901199914	-3,5735442		
0,017400000	-917,1791840	0,1145000000	-84,0477333	0,919599911	-3,2683336		
0,018000000	-868,8659100	0,1167000000	-80,9627333	0,937999908	-2,96852862		
0,018600000	-825,1566850	0,1189000000	-78,2955074	0,956399905	-2,6856611		
0,019200000	-785,4189150	0,1211000000	-70,2182140	0,974799902	-2,4070957		
0,019800000	-749,1189200	0,1233000000	-65,6492157	0,993199899	-2,1382799		
0,020400000	-715,8727500	0,1255000000	-61,5214261	0,999599896	-1,9191522		
0,021000000	-685,2651750	0,1277000000	-57,7784934	0,999999893	-1,7570414		
0,021600000	-657,8288160	0,1299000000	-54,3723579	0,999999890	-1,6274459		
0,022200000	-630,8800900	0,1321000000	-51,2635083	0,999999887	-1,4991167		
0,022800000	-606,6095810	0,1343000000	-48,4176283	0,999999884	-1,3828896		
0,023400000	-584,0093310	0,1365000000	-45,8041611	0,999999881	-1,2718118		
0,024000000	-562,9182760	0,1387000000	-43,3944740	0,999999878	-1,1710230		
0,024600000	-524,6934630	0,1409000000	-41,1619335	0,999999875	-1,0770151		
0,025200000	-490,9765430	0,1431000000	-39,1076489	0,999999872	-0,9915430		
0,025800000	-461,7243610	0,1453000000	-37,2010703	0,999999869	-0,9116902		
0,026400000	-434,2433660	0,1475000000	-35,4282022	0,999999866	-0,8377593		
0,027000000	-410,1504400	0,1497000000	-33,7761140	0,999999863	-0,7693543		
0,027600000	-386,3656650	0,1519000000	-32,2334747	0,999999860	-0,7061090		
0,028200000	-368,5796280	0,1541000000	-30,7092154	0,999999857	-0,6477177		
0,028800000	-353,5294000	0,1563000000	-29,4374938	0,999999854	-0,5938688		
0,029400000	-333,9924150	0,1585000000	-28,1674457	0,999999851	-0,5441434		
0,030000000	-318,7966190	0,1607000000	-26,9731472	0,999999848	-0,4982595		

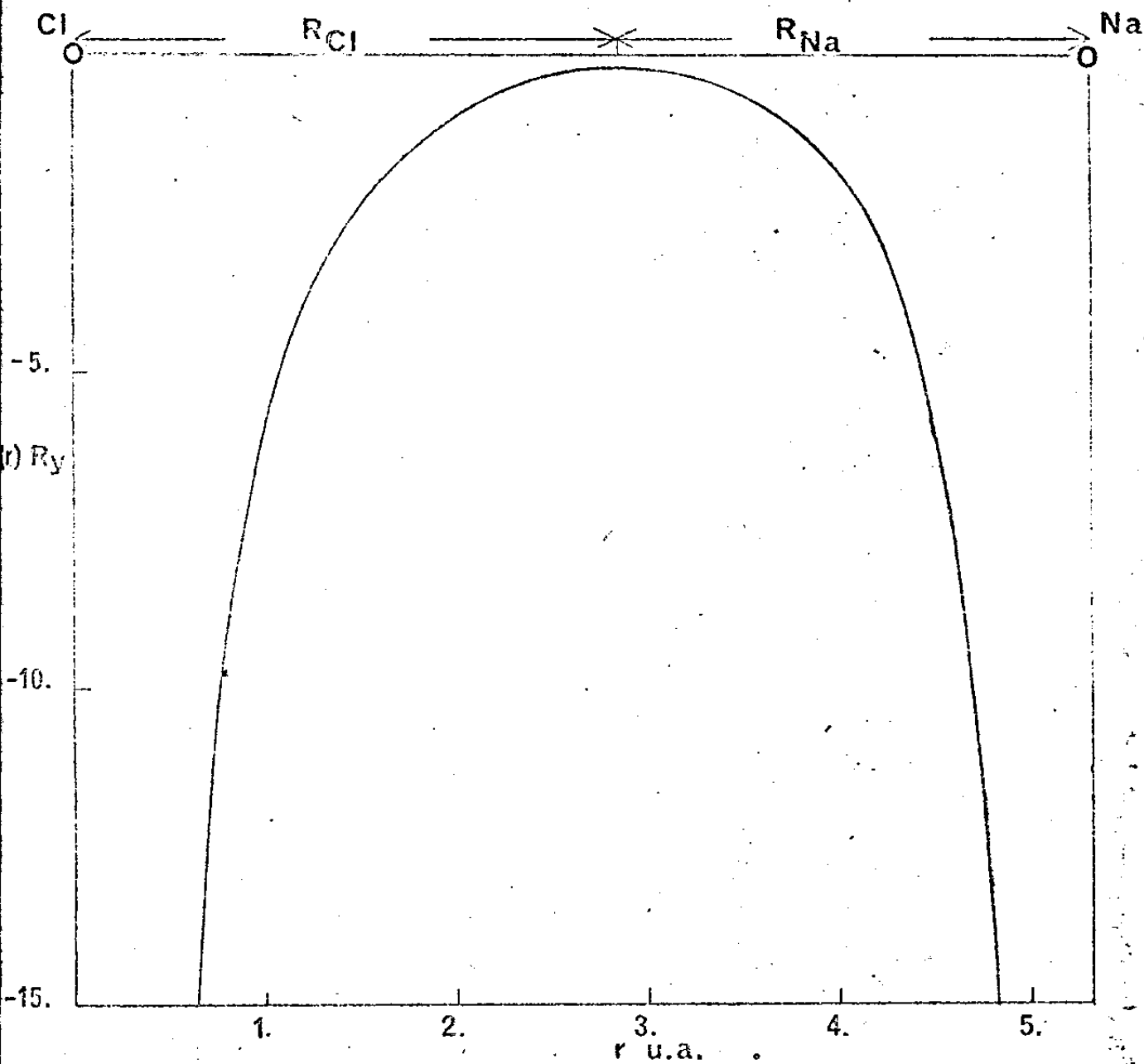


FIG.V-8 : Potencial cristalino auto-consistente na direção (0,0,1) resultante pelo critério misto de Pratt.

(Ry)

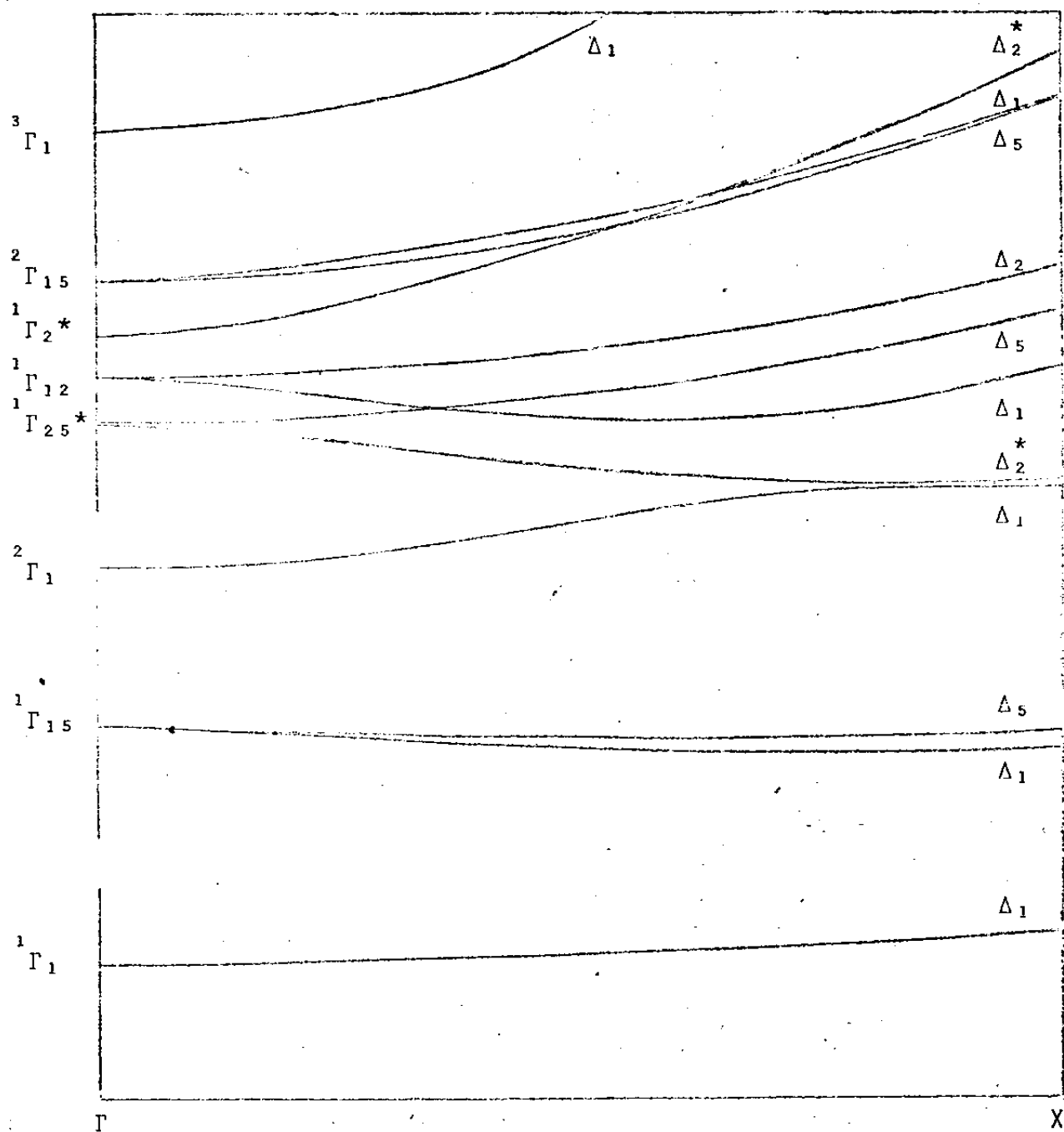


FIG.V-9a : Faixas de energia do NaCl na direção Δ ; $\frac{2\pi}{a}(1;0;0)$, para a última iteração com o critério misto de Pratt.

E(Ry)

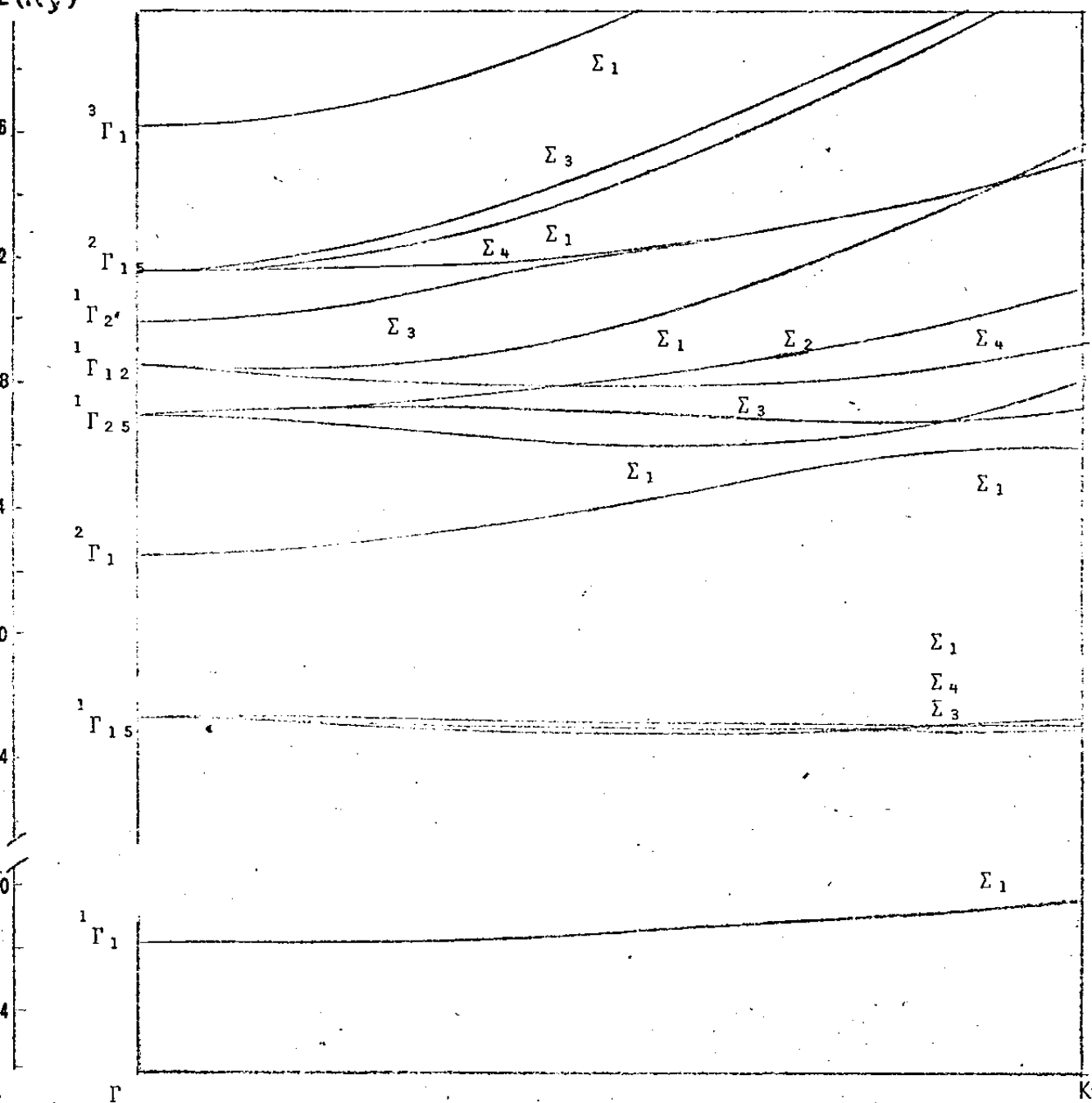


FIG.V-9b Faixas de energia do NaCl na direção $\Sigma, \frac{3\pi}{2a}(1;1;0)$ para a última iteração com o critério misto de Pratt

104

A finalidade inicial e primordial deste trabalho era obter um método auto-consistente baseado em primeiros princípios e analisar, ao longo das sucessivas iterações, o comportamento dos valores obtidos para algumas grandezas de importância. A aplicação do método ao NaCl deveu-se, em grande parte, aos bons resultados já obtidos, para este composto, através do método APW $\vec{k} \cdot \vec{p}$, usando-se o modelo SFI para o potencial de partida. Os diversos resultados obtidos, bem como suas análises, foram já apresentados no Capítulo anterior.

A seguir, apontamos algumas das características do método julgadas de maior interesse:

- O método é rapidamente convergente (ao menos para o NaCl). Esta convergência é observada nas energias, nas cargas das esferas, nos elementos de matriz do momento e no potencial cristalino.
- Além de elegante - característica jamais desprezível numa teoria - a expressão para $\sigma(r)$ apresenta, através do produto das matrizes D e I, uma separação entre a contribuição, digamos, dos espaços real e recíproco, responsável pelas possíveis simplificações a serem adotadas:

- realizar o cálculo da matriz D, na primeira iteração, apenas nos pontos de Chadi e Cohen -

uma vez que, ao menos para o NaCl, onde os níveis de valência são bem localizados, os valores dos elementos da matriz não variam significativamente com o número de pontos considerados dentro, é claro, de um certo limite;

- utilizar, nas iterações seguintes, até serem obtidas as convergências previamente estabelecidas, a matriz D resultante da primeira iteração - uma vez que os valores dos seus elementos não variam significativamente de uma iteração para outra.

- adotar, para a última iteração, um "mesh" de pontos razoável (na estrutura fcc NaCl, 500 pontos mostrou ser um bom número), na 1ª. zona de Brillouin.

- A expressão de $\sigma(r)$ permite obter diretamente sua transformada de Fourier, $\sigma(\vec{k})$

- Por outro lado, do ponto de vista de economia do tempo de computação, o fato do cálculo APW ser realizado uma só vez por iteração (de preferência no ponto Γ) e o de ser usada a expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$, tornam o método muito rápido. Além disso, mesmo na versão não otimizada dos programas computacionais, criados pelo autor deste trabalho, foi usada uma memória muito pequena, equivalente a não mais que 50K palavras do sistema PDP-10 da UNICAMP.

- O método é, até agora, o mais adequado para tratar a influência da temperatura na estrutura de bandas de energia: além da variação do parâmetro de rede e da interação elétron-fonon (o cálculo dessa última através do método APW foi mostrado recentemente por), ele apresenta a possibilidade do tratamento estatístico, através da função

$$f^0(\vec{k}, T) = \frac{1}{e^{[E(\vec{k}) - \mu]/kT} + 1}$$

que dá a probabilidade de ocupação dos níveis $F(\vec{k})$. De fato, introduzindo-se esta função na somatoria que define a matriz D , um processo iterativo permite obter-se a influência do efeito estatístico na estrutura de bandas, importante nos semicondutores de pequeno "gap" e metais.

- O uso do método de Ewald-Slater, adaptado neste trabalho para o cálculo dos potenciais médios nas superfícies das esferas e na região de onda plana, torna o método, ao menos formalmente, absolutamente geral e aplicável para qualquer estrutura.
- O uso do critério misto de Pratt apresentou uma convergência mais rápida e também mais uniforme, de modo que é recomendada, para cálculos futuros,

a sua utilização em lugar da simples média aritmética entre os potenciais de entrada e saída da iteração anterior para o início de cada iteração.' Pode-se, também apesar de não ter sido testado neste trabalho, efetuar a média (critério misto de Pratt) entre as densidades de carga de valência auto-consistentes.

Uma vez que estávamos interessados apenas no método auto-consistente, e não diretamente na obtenção dos melhores resultados para a estrutura de bandas para o NaCl, correções ao potencial "muffin-tin" e variações do termo de exchange não foram tratados. Ficam, no entanto, como um natural desenvolvimento deste trabalho, bem como sua aplicação a semi-condutores de "gap" pequeno e metais, onde deverá ser também considerada a influência da temperatura.

ELEMENTOS DE MATRIZ DE UM OPERADOR ENTRE FUNÇÕES DE ONDA OBTIDAS
PELO MÉTODO APW

Seja um operador $\hat{\theta}$ cujo grupo $\bar{e}$ pelo menos igual ao do Hamiltoniano $\hat{H}$, isto é, toda operação R do grupo de H comuta com o operador $\hat{\theta}$. Sejam as duas SAPW's abaixo, correspondentes a mesma energia E.

$$\begin{aligned} \text{SAPW} \\ \psi_{\Gamma_{\Omega}, E; IJ}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\substack{R \\ \text{grupo } \vec{k}_0}} \Gamma_{\Omega}(R)_{IJ}^* R \psi_E^{\text{APW}}(\vec{k}, \vec{r}) ; \vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{k}_m \end{aligned} \quad (A1.1)$$

$$\begin{aligned} \text{SAPW} \\ \psi_{\Gamma_{\omega}, E; ij}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\substack{R \\ \text{grupo } \vec{k}_0}} \Gamma_{\omega}(R)_{ij}^* R \psi_E^{\text{APW}}(\vec{k}', \vec{r}) ; \vec{k}' = \vec{k}_0 + \vec{k}_n \end{aligned}$$

Queremos calcular

$$\langle \psi_{\Gamma_{\Omega}, E; IJ}^{\text{SAPW}}(\vec{k}, \vec{r}) | \hat{\theta} | \psi_{\Gamma_{\omega}, E; ij}^{\text{SAPW}}(\vec{k}', \vec{r}) \rangle$$

que representaremos por

$$\langle \vec{k} \Gamma_{\Omega} IJ | \hat{\theta} | \vec{k}' \Gamma_{\omega} ij \rangle \quad (A1.2)$$

Substituindo em (AI-1) as expressões das SAPW'S (AI-2), vem

$$\langle \vec{k} \Gamma_{\Omega} \text{ IJ } | \hat{\theta} | \vec{k}', \Gamma_{\omega} \text{ ij} \rangle = \sum_{\text{RS}} \Gamma_{\Omega}(\text{R})_{\text{IJ}} \Gamma_{\omega}(\text{S})^*_{\text{ij}} \langle \text{R}\vec{k} | \hat{\theta} | \text{S}\vec{k}' \rangle$$

(AI.3)

onde

$$| \text{R}\vec{k} \rangle = | \psi_{\text{E}}^{\text{APW}}(\text{R}\vec{k}, \vec{r}) \rangle$$

$$| \text{S}\vec{k}' \rangle = | \psi_{\text{E}}^{\text{APW}}(\text{S}\vec{k}', \vec{r}) \rangle$$

Mas, de acordo com a definição do grupo, existe um operador T do grupo de $\vec{k}_0$ tal que

$$\text{S} = \text{RT}$$

Desta forma, a expressão (AI-3) pode ser escrita como

$$\langle \vec{k} \Gamma_{\Omega} \text{ IJ } | \hat{\theta} | \vec{k}', \Gamma_{\omega} \text{ ij} \rangle = \sum_{\text{RT}} \Gamma_{\Omega}(\text{R})_{\text{IJ}} \Gamma_{\omega}(\text{RT})^*_{\text{ij}} \times$$

$$\times \langle \text{R}\vec{k} | \hat{\theta} | \text{RT}\vec{k}' \rangle$$

ou

$$\langle \vec{k} \Gamma_{\Omega}^{IJ} | \hat{\theta} | \vec{k}' \Gamma_{\omega}^{ij} \rangle = \sum_{RT} \Gamma_{\Omega}^{(R)}{}_{IJ} \Gamma_{\omega}^{(RT)}{}_{ij}^* \langle \vec{k} | \hat{\theta} | T \vec{k}' \rangle$$

uma vez que

$$\langle R \vec{k} | \hat{\theta} | R T \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k} | R^{\dagger} \hat{\theta} R | T \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k} | \hat{\theta} | T \vec{k}' \rangle$$

pois

$$[\hat{\theta}, R] = 0$$

Finalmente, fazendo uso de (AI-1), do teorema fundamental das representações irredutíveis e lembrando que

$$\Gamma_{\omega}^{(RT)}{}_{ij}^* = \sum_{\ell} \Gamma_{\omega}^{(R)}{}_{i\ell}^* \Gamma_{\omega}^{(T)}{}_{\ell j}^*$$

obtemos

$$\langle \vec{k} \Gamma_{\Omega}^{IJ} | \hat{\theta} | \vec{k}' \Gamma_{\omega}^{ij} \rangle = \frac{g}{n_{\omega}} \delta_{\Omega, \omega} \delta_{I, i} \langle \vec{k} | \hat{\theta} | \vec{k}' \Gamma_{\omega}^{jj} \rangle$$

(AI-4)

onde g é a ordem do grupo do operador $\hat{\theta}$

Entretanto, nem sempre o grupo G_{op} do operador $\hat{\theta}$ contém todas (ou mais que) as operações do grupo G do vetor de onda $\vec{k}_0$. Vamos, portanto, considerar agora o caso em que o grupo G_{op} contém apenas parte das operações do grupo de $\vec{k}_0$, e vamos nos fixar apenas nessas operações, que formam um subgrupo do grupo G . Neste caso, uma representação irredutível do grupo de $\vec{k}_0$ é reduzida em uma ou mais representações irredutíveis do grupo G_{op} e o elemento de matriz de $\hat{\theta}$ entre as duas SAPW's só será diferente de zero se as duas SAPW's (as quais se transformam de acordo com representações irredutíveis do grupo de $\vec{k}_0$) se transformarem de acordo com o mesmo parceiro da mesma representação irredutível do grupo G_{op} , ou, em outras palavras, se as representações irredutíveis Γ_Ω e Γ_ω contiverem, ambas, as mesmas representações irredutíveis do subgrupo G_{op} .

Sejam U e u as transformações unitárias que reduzem matrizes Γ_Ω e Γ_ω , respectivamente, em representações irredutíveis do grupo G_{op} , isto é, em forma diagonal em blocos (isto acontece apenas para aquelas operações de $G(\vec{k}_0)$, que pertencem a G_{op}). Então,

$$R\psi_i = \sum_j \Gamma(R)_{ji} \psi_j$$

(AI-5)

$$R\psi_i^\dagger = \sum_j \Gamma'(R)_{ji} \psi_j^\dagger$$

onde R é uma operação do subgrupo G'op; neste caso,

$$\Gamma'_{\Omega}(R) = U^* \Gamma_{\Omega}(R) \tilde{U} \tag{AI-6}$$

$$\Gamma'_{\omega}(R) = u^* \Gamma_{\omega}(R) \tilde{u}$$

e

$$\psi'_j = \sum_{\ell} U_{j\ell} \psi_{\ell} \tag{AI-6a}$$

Definindo as SAPW's transformadas (TSAPW) como

$$|\vec{k}\Gamma'_{\Omega}IJ>_T = \sum_L U_{IL} |\vec{k}\Gamma_{\Omega}LJ>$$

$$|\vec{k}\Gamma'_{\omega}ij>_T = \sum_{\ell} U_{i\ell} |\vec{k}\Gamma_{\omega}\ell j>$$

precisaremos, agora, determinar o elemento de matriz de θ entre duas TSAPW'S, o que é feito a seguir. Temos

$$\begin{aligned} &_T\langle \vec{k}\Gamma'_{\Omega}IJ|\hat{\theta}|\vec{k}\Gamma'_{\omega}ij>_T = \sum_{L,\ell} U^*_{IL} u_{i\ell} \langle \vec{k}\Gamma_{\Omega}LJ|\hat{\theta}|\vec{k}\Gamma_{\omega}\ell j> \\ &= \sum_{L\ell} U^*_{IL} u_{i\ell} \sum_{RS} \Gamma_{\Omega}(S)_{LJ} \Gamma_{\omega}(R)^*_{\ell j} \langle S\vec{k}|\theta|R\vec{k}> \end{aligned}$$

onde R e S pertencem a G ($\vec{k}_0$). Fazendo uso de (AI-6), obtemos

$$_T \langle \vec{k} \Gamma'_\Omega \text{ IJ} | \hat{\theta} | \vec{k} \Gamma'_\omega \text{ ij} \rangle_T = \sum_{R,S} \sum_{Q,q} U_{QJ}^* u_{qj} \Gamma'_\Omega(S)_{IQ} \Gamma'_\omega(R)_{iq} \times$$

$$\times \langle S\vec{k} | \hat{\theta} | R\vec{k} \rangle$$

Entretanto, qualquer operação R do grupo de $\vec{k}_0$ pode ser escrita como

$$R = YB$$

onde Y é uma operação do grupo G_{op} e B é um membro do grupo fator de G_{op} . Desta maneira, podemos chegar a

$$_T \langle \vec{k} \Gamma'_\Omega \text{ IJ} | \hat{\theta} | \vec{k} \Gamma'_\omega \text{ ij} \rangle_T = \sum_{TYB} \sum_{L\ell} \sum_{Mm} U_{LM}^* \Gamma_\Omega(T)_{MJ} u_{\ell m} \Gamma_\omega(B)_{mj}^* \times$$

$$\times \Gamma'_\Omega(Y)_{IL} \Gamma'_\omega(Y)_{i\ell}^* \langle T\vec{k} | \hat{\theta} | B\vec{k} \rangle \quad (AI.7)$$

Ora, a soma em Y, isto é,

$$\sum_Y \Gamma'_\Omega(Y)_{IL} \Gamma'_\omega(Y)_{i\ell}^*$$

já é realizada com as matrizes diagonalizadas em bloco. Isto implica em que ela só será não nula quando $\Gamma'_{\Omega}(Y)_{IL}$ e $\Gamma'_{\omega}(Y)_{i\ell}$ corresponderem à mesma posição (linha e coluna) de uma mesma representação irredutível do grupo G_{op} . Com esta seleção para os índices L e ℓ , podemos representar (AI-7) como

$$T \langle \vec{k} \Gamma'_{\Omega} IJ | \hat{\theta} | \vec{k} \Gamma'_{\omega} ij \rangle_T = \sum_{L, \ell} \frac{g_{op}}{n_I} \sum_{T, B} \sum_{M, m} U_{L, M}^* \Gamma_{\Omega}^{(T)}_{MJ} \quad x$$

$$x u_{\ell m} \Gamma_{\Omega}^{(B)*}_{jm} \langle TK | \hat{\theta} | B \vec{k} \rangle \quad (AI-8)$$

onde g_{op} é a ordem do grupo G_{op} e n_I a dimensão da representação comum correspondente aos índices (ℓ, L) na matriz transformada Γ'_{Ω} .

A-II.1 - O MÉTODO DE EWALD

Este método tem sido intensivamente utilizado em problemas envolvendo somatórias na rede cristalina ("lattice sum"). Apresentamos uma aplicação para a determinação do potencial ponto-a-ponto fora das esferas e, em seguida, o cálculo do valor médio desse potencial.

Admitamos a existência de cargas unitárias pontuais positivas nos pontos da rede e, em torno destas, uma densidade de carga negativa constante de modo que o cristal seja eletricamente neutro.

Nosso problema consiste em resolver a equação de Poisson

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) \quad (\text{AII.1})$$

para tal configuração de cargas. Por exemplo, fazendo uso da periodicidade do cristal podemos expandir a densidade de carga numa série de Taylor:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_m} P(\vec{k}_m) \exp(i \vec{k}_m \cdot \vec{r}) \quad (\text{AII.2})$$

Levando esta expansão na equação de Poisson acima, obtemos a solução para o potencial:

$$\phi(\vec{r}) = 4 \sum_{\vec{k}_m} \frac{P(\vec{k}_m)}{k_m^2} \exp(i \vec{k}_m \cdot \vec{r}) \quad (\text{AII.3})$$

Para que não ocorra divergência em $\phi(\vec{r})$ devemos excluir o termo em $\vec{k}_m = 0$ na expressão (AII.2). Isto implica em que

$$\rho_{\text{médio}} = 0$$

Em seguida calculamos as componentes de Fourier $P(\vec{K}_m)$ em (AII.2) para a distribuição de cargas proposta, isto é.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_n} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n) + \rho_0 \quad (\text{AII-4})$$

onde os $\vec{R}_n$ são os vetores primitivos da rede cristalina e ρ_0 é a densidade de carga (negativa) que torna a cela unitária neutra. Sendo Ω o volume desta última, temos:

$$P(\vec{K}_m) = \frac{1}{\Omega} \int d^3r \rho(\vec{r}) \exp[-i \vec{K}_m \cdot \vec{r}]$$

e, então

$$P(\vec{K}_m) = \frac{1}{\Omega} \quad \text{para } \vec{K}_m \neq 0$$

$$P(\vec{K}_m) = 0 \quad \text{para } \vec{K}_m = 0$$

Desta maneira, vemos que $P(\vec{K}_m)$ não apresenta nenhuma convergência, nem mesmo quando multiplicado pelo fator $1/K_m^2$, uma vez que, se substituirmos a somatória por uma integral com

$$dv = k^2 \sin\theta d\theta d\phi dk$$

as celas, no espaço recíproco, a diferentes distâncias da origem, contribuem igualmente ao potencial. Portanto, a simples expansão em série de Fourier não facilita a solução do problema.

A proposição de Ewald consiste em substituir a distribuição de carga pontual por uma distribuição gaussiana positiva de cargas,

$$\rho(\vec{r}) = \epsilon^3 \pi^{-3/2} \exp(-\epsilon^2 r^2) \quad (\text{AII.5})$$

centradas nos pontos antes ocupados pelas cargas pontuais. O parâmetro ϵ , largura da gaussiana, será discutido mais adiante. Uma expansão de tal densidade em série de Taylor (aplicada a periodicidade), nos dá um potencial rapidamente convergente.

No entanto, para recuperarmos a distribuição inicial, superpomos a (AII.5) uma distribuição gaussiana de carga negativa e cargas pontuais positivas centradas nestes mesmos pontos, conforme esquematizado na figura (AII.1). Para esta última, o potencial cai rapidamente a zero em pontos fora da cauda da gaussiana, uma vez que temos uma distribuição muito próxima àquela do átomo de hidrogênio.

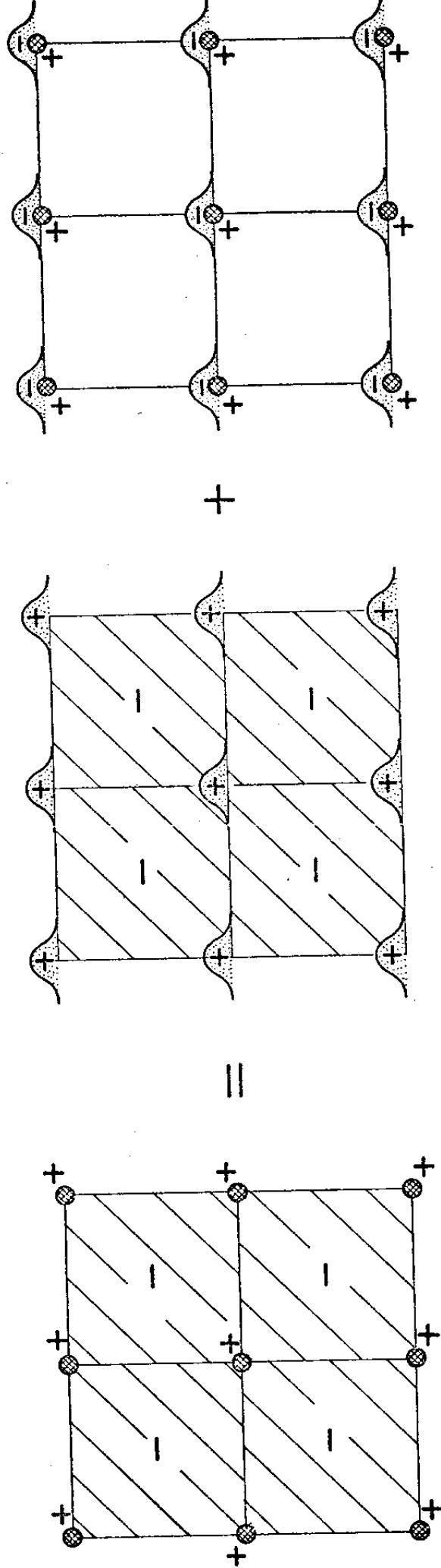


Fig. AII-1 — Distribuição de carga usada no método de Ewald.

Para a densidade (AII.5)

$$P(\vec{k}_m) = \frac{1}{\Omega} \exp(-k_m^2 / 4 \epsilon^2)$$

e, então,

$$\Phi_1(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m \neq 0} \frac{\exp(-k_m^2 / 4 \epsilon^2) \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r})}{k_m^2} \quad (\text{AII.6})$$

O potencial devido à distribuição superposta é dado por

$$\Phi_2(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}_j} \frac{1 - \text{erf}(\epsilon r_j)}{r_j} \quad (\text{AII.7})$$

onde r_j é a distância do ponto $\vec{r}$ ao ion j e

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-x^2) dx.$$

Como o potencial está definido a menos de uma constante, e, por outro lado, ele não pode depender do parâmetro ϵ - uma vez que este não tem significado físico para o nosso problema - somamos uma constante, $-\pi/\Omega\epsilon^2$, para que esta última condição seja satisfeita. Desta forma,

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m \neq 0} \frac{\exp(-K_m^2/4\epsilon^2) \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r})}{K_m^2} + \sum_j \frac{1 - \text{erf}(r_j)}{r_j} - \frac{\pi}{\Omega\epsilon^2}$$

(AII.7)

Na equação (AII.7) temos o resultado de Ewald para o potencial num ponto $\vec{r}$ devido a uma distribuição de cargas pontuais positivas imersas numa densidade constante de carga negativa, de modo que a cela unitária seja neutra. Se $\epsilon \rightarrow \infty$, a equação (AII.7) se reduz à expansão em série de Taylor (AII.3). No entanto, como o potencial dado por (AII.7) não depende de ϵ , fica demonstrada a equivalência entre as duas soluções. A escolha da largura da gaussiana é feita de modo que se obtenha uma melhor convergência em ambas as somatórias, na rede real e na rede recíproca.

A aplicação do método de Ewald para a estrutura fcc foi feita por Slater, utilizando $\epsilon = 3,5$ e 7 como valores de teste (vide tabela AII.1). A igualdade nos resultados, associada a uma boa convergência com poucas celas consideradas, indicam ser o método de Ewald uma maneira muito conveniente para resolver o problema a que se propõe.

Uma maneira alternativa de resolver a equação de Poisson (AII.1) para a densidade de carga (AII.4) foi apresentada por Slater: o potencial pode ser escrito como a soma de uma solução particular da equação (AII.1), que chamaremos Φ_1 , mais a solução geral da parte homogênea dessa mesma equação, que chamaremos Φ_2 . Como a densidade de carga é esfericamente simétrica até o ponto da rede correspondendo ao vizinho mais próximo, isto é $r = a/2$,

potenciais obtidos pelo método de Ewald, $a(\phi_1 + \phi_2)$ e $a(\phi - \phi_1 - \phi_2)$ pela expansão de Slater, $a(\phi_1 + \phi_2)$ num "mesh" de dois mil pontos na cela unitária para a estrutura fcc.

$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	Pêso	$a\phi$	$a(\phi_1 + \phi_2)$	$a(\phi - \phi_1 - \phi_2)$
0	0	0	(1)			0.000000
0	0	0.05	(6)	15.436032	15.436048	-0.000016
0	0	0.10	(6)	5.498136	5.498154	-0.000018
0	0	0.15	(6)	2.266206	2.266254	-0.000048
0	0	0.20	(6)	0.736704	0.736818	-0.000106
0	0	0.25	(6)	-0.095932	-0.095702	-0.000230
0	0	0.30	(6)	-0.572664	-0.571965	-0.000699
0	0	0.35	(6)	-0.845511	-0.845349	-0.000162
0	0	0.40	(6)	-0.995141	-0.995494	0.000353
0	0	0.45	(6)	-1.068118	-1.068456	0.000338
0	0	0.50	(1)	-1.089730	-1.084727	-0.005003
0	0.05	0.05	(12)	9.599216	9.599224	-0.000008
0	0.05	0.10	(24)	4.463929	4.463873	0.000056
0	0.05	0.15	(24)	1.946518	1.946551	-0.000033
0	0.05	0.20	(24)	0.611266	0.611356	-0.000090
0	0.05	0.25	(24)	-0.147777	-0.147556	-0.000221
0	0.05	0.30	(24)	-0.589770	-0.589408	-0.000362
0	0.05	0.35	(24)	-0.843503	-0.843178	-0.000325
0	0.05	0.40	(24)	-0.981810	-0.982107	-0.000297
0	0.05	0.45	(12)	-1.048532	-1.049702	0.001170
0	0.10	0.10	(12)	2.654861	2.654861	0.000000
0	0.10	0.15	(24)	1.236070	1.236326	-0.000256
0	0.10	0.20	(24)	0.304542	0.304543	-0.000001
0	0.10	0.25	(24)	-0.277616	-0.277473	-0.000143
0	0.10	0.30	(24)	-0.628521	-0.628026	-0.000495
0	0.10	0.35	(24)	-0.828892	-0.827903	-0.000984
0	0.10	0.40	(12)	-0.934037	-0.932950	-0.001087
0	0.15	0.15	(12)	0.514120	0.513989	0.000131
0	0.15	0.20	(24)	-0.047181	-0.047464	0.000283
0	0.15	0.25	(24)	-0.427399	-0.427275	-0.000124
0	0.15	0.30	(24)	-0.657413	-0.657145	-0.000268
0	0.15	0.35	(12)	-0.778107	-0.775919	-0.002188
0	0.20	0.20	(12)	-0.342942	-0.343846	-0.000904
0	0.20	0.25	(24)	-0.540852	-0.542156	0.001304
0	0.20	0.30	(12)	-0.639001	-0.640972	0.001971
0	0.25	0.25	(6)	-0.582520	-0.587592	0.005072
0.05	0.05	0.05	(8)	7.025240	7.025248	-0.000008
0.05	0.05	0.10	(24)	3.706142	3.706154	-0.000012
0.05	0.05	0.15	(24)	1.674425	1.674449	-0.000024
0.05	0.05	0.20	(24)	0.497997	0.498069	-0.000072
0.05	0.05	0.25	(24)	-0.196045	-0.195815	-0.000230
0.05	0.05	0.30	(24)	-0.606233	-0.605832	-0.000401
0.05	0.05	0.35	(24)	-0.842198	-0.841850	-0.000348

(continua)

$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	pêso	$a\phi$	$a(\phi_1 + \phi_2)$	$a(\phi - \phi_1 - \phi_2)$
0.05	0.05	0.40	(24)	-0.969944	-0.970283	0.000339
0.05	0.05	0.45	(8)	-1.030835	-1.033521	0.002686
0.05	0.10	0.10	(24)	2.272009	2.272013	-0.000004
0.05	0.10	0.15	(48)	1.055994	1.055989	0.000005
0.05	0.10	0.20	(48)	0.218844	0.218877	-0.000033
0.05	0.10	0.25	(48)	-0.317299	-0.317102	-0.000197
0.05	0.10	0.30	(48)	-0.643709	-0.643175	-0.000534
0.05	0.10	0.35	(48)	-0.829971	-0.829152	-0.000819
0.05	0.10	0.40	(24)	-0.926735	-0.926646	-0.000089
0.05	0.15	0.15	(24)	0.409301	0.409221	0.000080
0.05	0.15	0.20	(48)	-0.104895	-0.105064	0.000169
0.05	0.15	0.25	(48)	-0.457838	-0.457515	-0.000323
0.05	0.15	0.30	(48)	-0.672251	-0.671769	-0.000482
0.05	0.15	0.35	(24)	-0.784066	-0.782032	-0.002034
0.05	0.20	0.20	(24)	-0.379814	-0.380428	0.000614
0.05	0.20	0.25	(48)	-0.564752	-0.565455	0.000703
0.05	0.20	0.30	(24)	-0.656169	-0.657104	0.000935
0.05	0.25	0.25	(12)	-0.604117	-0.607568	0.003451
0.10	0.10	0.10	(8)	1.443225	1.443233	-0.000008
0.10	0.10	0.15	(24)	0.626578	0.626595	-0.000017
0.10	0.10	0.20	(24)	0.003675	0.003705	-0.000080
0.10	0.10	0.25	(24)	-0.417788	-0.417495	-0.000293
0.10	0.10	0.30	(24)	-0.678921	-0.678247	-0.000674
0.10	0.10	0.35	(24)	-0.825460	-0.824738	-0.000722
0.10	0.10	0.40	(8)	-0.897493	-0.898937	0.001444
0.10	0.15	0.15	(24)	0.148005	0.148029	-0.000024
0.10	0.15	0.20	(48)	-0.252639	-0.252580	-0.000059
0.10	0.15	0.25	(48)	-0.535680	-0.534955	-0.000725
0.10	0.15	0.30	(48)	-0.707916	-0.707010	-0.000906
0.10	0.15	0.35	(24)	-0.794372	-0.792774	-0.001598
0.10	0.20	0.20	(24)	-0.475302	-0.475336	0.000034
0.10	0.20	0.25	(48)	-0.626380	-0.625851	-0.000529
0.10	0.20	0.30	(24)	-0.699253	-0.698208	-0.001045
0.10	0.25	0.25	(12)	-0.659998	-0.660204	0.000206
0.15	0.15	0.15	(8)	-0.161552	-0.161446	-0.000106
0.15	0.15	0.20	(24)	-0.433478	-0.433274	-0.000204
0.15	0.15	0.25	(24)	-0.628390	-0.627397	-0.000993
0.15	0.15	0.30	(24)	-0.741821	-0.740593	-0.001228
0.15	0.15	0.35	(8)	-0.788974	-0.787554	-0.001420
0.15	0.20	0.20	(24)	-0.593485	-0.593133	-0.000352
0.15	0.20	0.25	(48)	-0.700739	-0.700112	-0.000627
0.15	0.20	0.30	(24)	-0.746847	-0.745058	-0.001789
0.15	0.25	0.25	(12)	-0.727780	-0.726480	-0.001300
0.20	0.20	0.20	(8)	-0.696687	-0.696590	-0.000097
0.20	0.20	0.25	(24)	-0.759487	-0.759533	0.000046
0.20	0.20	0.30	(8)	-0.773590	-0.773062	-0.000528
0.20	0.25	0.25	(12)	-0.781607	-0.782646	0.001039
0.25	0.25	0.25	(2)	-0.801935	-0.808259	0.006324

podemos resolver a equação (AII.1) em coordenadas esférica. Tomamos, para solução particular da equação completa, a seguinte função:

$$\phi_1(r) = \frac{1}{r} + \frac{8}{3a^3} r^2 + \text{constante} \quad (\text{AII.8})$$

A solução geral da equação homogênea deve ter simetria Γ_1 e, portanto, podemos expandi-la em harmônicos cúbicos, isto é, polinômios em x, y e z tendo a simetria desejada. Os primeiros termos desta expansão estão apresentados na equação (AII.9) abaixo:

$$\begin{aligned} \phi_2(r) = \frac{1}{a} \left\{ A_4 \frac{r^4}{a^4} (\ell^4 + m^4 + n^4 - \frac{3}{5}) + A_6 \frac{r^6}{a^6} \right. \\ \times \left[\ell^6 + m^6 + n^6 - \frac{15}{11} (\ell^4 + m^4 + n^4) + \frac{30}{77} \right] + \\ \left. + A_8 \frac{r^8}{a^8} \left[\ell^8 + m^8 + n^8 - \frac{28}{15} (\ell^6 + m^6 + n^6) + \frac{14}{13} (\ell^4 + m^4 + n^4) - \frac{7}{39} \right] + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{AII.9})$$

com

$$\ell = \frac{x}{r}, \quad m = \frac{y}{r}, \quad n = \frac{z}{r}$$

O potencial num ponto (x,y,z) será, portanto, $\phi_1 + \phi_2$. Uma excelente concordância com os resultados obtidos utilizando-se a expressão (AII.7) é encontrado com

$$\Phi_1 = \frac{1}{r} + \frac{8\pi}{3a^3} r^2 - \frac{4.584850}{a}$$

e

$$A_4 = - 18,687$$

$$A_6 = - 1002,05$$

$$A_8 = - 2326,1$$

A tabela AII.1 mostra os resultados obtidos para os potenciais num mesh de 2000 pontos na cela de Wigner-Seitz, utilizando-se os dois processos de cálculo.

AII.2 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL MÉDIO NA SUPERFÍCIE DA ESFERA

$$\text{APW} - V_e(R_p) - \text{E DO POTENCIAL MÉDIO NA REGIÃO FORA DAS ESFERAS} - V_e^{\text{fora}}$$

O cálculo de $V_e(R_p)$ utilizando-se o método de Ewald na estrutura fcc NaCl, resume-se numa média esférica, na superfície da esfera p, de duas contribuições: a de átomos da mesma espécie daquele situado na origem, que é dada pela expressão (AII.7), e a de átomos da outra espécie, cuja contribuição ao potencial em um ponto $\vec{r}$ é obtida fazendo-se apenas uma translação na origem de $\vec{r}_p = (0,0, a/2)$ e aplicando-se (AII.7). Tratamento análogo pode ser feito usando-se o método de Slater, como discutido adiante.

Os dois métodos podem ser também utilizados no caso do cálculo do potencial médio fora das esferas. No entanto, uma grande simplificação, que resultou também aplicável ao cálculo de $V_e(R_p)$, surgiu ao explorarmos, em detalhes, o método de Slater, simplificação que se aplica a qualquer tipo de estrutura criada pela superposição de estruturas fcc.

Um bom resultado para o valor médio do potencial fora das esferas é obtido fazendo-se a integral numa esfera de volume igual ao da cela de Wigner-Seitz e subtraindo-se os valores obtidos por integração nas esferas APW. Isto se deve ao fato de que o potencial varia lentamente na região próxima à superfície da cela de Wigner-Seitz.

Pode-se facilmente mostrar que o potencial Φ_2 não contribui numa integração em ângulo sólido, isto é,

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \Phi_2 \sin\theta d\theta = 0$$

Desta forma, teremos que calcular

a) a integral de Φ_1 na esfera de raio

$$R = \left(\frac{3}{16\pi} \right)^{1/3} a$$

cujo volume é igual ao da cela de Wigner-Seitz;

b) a integral de Φ_1 na esfera centrada na origem, de cujo espécie estamos calculando a contribuição para

$$V_e^{\text{fora}} \quad e,$$

c) a integral de $\Phi_1 + \Phi_2$ na esfera centrada em $(0,0, a/2)$.

Subtraindo do resultado obtido em (a) os resultados obtidos em (b) e (c) e dividindo pelo volume da região fora das esferas, teremos a contribuição ao potencial V_e^{fora} , da espécie atômica igual àquela localizada na origem.

Admitamos o Cl na origem. A diferença (a) - (b) é imediatamente calculada, resultando em

$$\frac{4\pi}{3} \frac{3}{2} (R^2 - R_{Cl}^2) + \frac{8\pi}{5a^3} (R^5 - R_{Cl}^5) - \frac{4.584850}{a} (R^3 - R_{Cl}^3)$$

(AII.17)

A dificuldade poderia estar no cálculo da parte (c). No entanto, o ponto (0,0, a/2) é um ponto de mesma simetria que (0,0,0) e, portanto, pode ser tomado para origem numa expansão de Φ_2 equivalente à indicada em (AII.16). Por outro lado, a solução particular Φ_1 deve ser modificada uma vez que não temos carga pontual, por enquanto, no ponto $r = 0$ (a nova origem). Nessas condições, podemos escrever

$$\Phi_1(r) = \frac{8\pi}{3a^3} r^2 - \frac{1.089730}{a} \quad (\text{AII.18})$$

e, então, o resultado de (c) será

$$\frac{4\pi}{3} \left[\frac{8\pi}{5a^3} R_{Na}^5 - \frac{1.089730}{a} R_{Na}^3 \right] \quad (\text{AII.19})$$

Finalmente, a contribuição das esferas de Cl ao potencial V_e^{fora} é dada por

$$V_{e,Cl}^{\text{fora}} = -2q_{Cl} \frac{4\pi}{3\Omega_{\text{fora}}} \left[\frac{3}{2} (R^2 - R_{Cl}^2) + \frac{8\pi}{5a^3} (R^5 - R_{Cl}^5 - R_{Na}^5) - \frac{4.584850}{a} (R^3 - R_{Cl}^3) + \frac{1.089730}{a} R_{Na}^3 \right] \quad (\text{AII.20})$$

onde

$$\Omega_{\text{fora}} = \frac{4}{3} \pi (R^3 - R_{Cl}^3 - R_{Na}^3)$$

e q_{C1} é definido pela equação (IV.20)

A contribuição das esferas de Na é análoga à expressão (AII.20).

Para o cálculo de $V_e(R_p)$, utilizamos, inicialmente, a expressão obtida por Ewald, equação (AII.7), tomando como base o C1:

$$\begin{aligned} \Phi_e^{-C1}(R_{C1}) = & \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{K}_m \neq 0} \frac{\exp(-K_m^2/4\epsilon^2) \exp(i\vec{K}_m \cdot \vec{r})}{K_m^2} + \\ & + \sum_{\vec{r}_j} \frac{1 - \text{erf}(\epsilon r_j)}{r_j} \underset{\text{m.esf.}}{>} - \frac{\pi}{\Omega \epsilon^2} \quad (r = R_p) \end{aligned} \quad (\text{AII.21})$$

A média esférica do primeiro termo, isto é,

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}_m \neq 0} \frac{\exp(-K_m^2/4\epsilon^2)}{K_m^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \exp(i\vec{K}_m \cdot \vec{r}) \sin\theta d\theta \quad (r = R_{C1})$$

resulta em

$$\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{K}_m \neq 0} \frac{\exp(-K_m^2/4\epsilon^2)}{K_m^2} \frac{\text{sen}(K_m R_{C1})}{K_m R_{C1}} \quad (\text{AII.22})$$

A fim de calcularmos a média esférica do segundo termo, isto é,

$$\frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{r}_j} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{1 - \text{erf}(\epsilon r_j)}{r_j} \sin\theta d\theta \quad (\text{AII.23})$$

fazemos uma mudança de variáveis usando a figura (AII.2), onde

$$r_j^2 = \eta_j^2 + r^2 - 2 r \eta_j \cos\theta$$

e então

$$r_j dr_j = r \eta_j \sin\theta d\theta$$

Substituindo este resultado em (AI.22), obtemos

$$\sum_{\vec{\eta}_j} \frac{1}{2r\eta_j} \int_{|\eta_j - r|}^{|\eta_j + r|} \text{erfc}(\epsilon r_j) dr_j \quad (\text{AII.23})$$

onde

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$$

Definindo

$$i^n \operatorname{erfc}(z) = \int_z^\infty i^{n-1} \operatorname{erfc}(t) dt, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$i^{-1} \operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\pi} \exp(-z^2), \quad i^0 \operatorname{erfc}(z) = \operatorname{erfc}(z)$$

e, com a lei de recorrência

$$i^n \operatorname{erfc}(z) = -\frac{z}{n} i^{n-1} \operatorname{erfc}(z) + \frac{1}{2n} i^{n-2} \operatorname{erfc}(z), \quad n = 1, 2, \dots$$

a equação (AII.23) pode ser escrita (com $r = R_p$)

$$\sum_{n_j} \frac{1}{2R_{c1}n_j} \left\{ \frac{2}{\epsilon \pi} \exp \left[-\epsilon^2(n_j^2 + R_{c1}^2) \right] \sinh(2\epsilon^2 n_j R_{c1}) + \right. \\ \left. + (n_j + R_{c1}) \operatorname{erfc} \left[\epsilon (n_j + R_{c1}) \right] - (n_j - R_{c1}) \operatorname{erfc} \left[\epsilon (n_j - R_{c1}) \right] \right\}$$

(AII.24)

Somando (AII.22) com (AII.24) e acrescentando o termo $-\pi/\Omega\epsilon^2$, temos a contribuição dos átomos idênticos àquele na origem à média esférica do potencial na superfície da esfera p:

$$\Phi_e^{(Cl)}(R_{Cl}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m \neq 0} \frac{\exp(-k_m^2 / 4\epsilon^2)}{k_m^2} \frac{\sin k_m R_{Cl}}{k_m R_{Cl}} +$$

$$\sum_{\eta_j} \frac{1}{2R_{Cl}\eta_j} \left\{ \frac{2}{\epsilon \pi} \exp \left[-\epsilon^2(\eta_j^2 + R_{Cl}^2) \right] \times \right.$$

$$\times \sinh(2\epsilon^2 \eta_j R_{Cl}) + (\eta_j + R_{Cl}) \operatorname{erfc} \left[\epsilon (\eta_j + R_{Cl}) \right]$$

$$\left. (\eta_j - R_{Cl}) \operatorname{erfc} \left[\epsilon (\eta_j - R_{Cl}) \right] \right\} - \frac{\pi}{\Omega \epsilon^2} \quad (AII.25)$$

Para a contribuição dos íons de espécie diferente daquela contida na esfera p, basta usarmos as mesmas expressões, apenas considerando uma translação de $(0, 0, a/2)$

$$\Phi_e^{(Na)}(R_{Cl}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{k}_m \neq 0} \frac{\exp(-k_m^2 / 4\epsilon^2)}{k_m^2} \frac{\sin k_m R_{Cl}}{k_m R_{Cl}} \cos(\vec{k}_m \cdot \vec{d}) +$$

$$+ \sum_{\eta_j} \frac{1}{2R_a \eta_j} \left\{ \frac{2}{\epsilon \pi} \exp \left[-\epsilon^2(\eta_j^2 + R_{Cl}^2) \right] \sinh(2\epsilon^2 \eta_j R_{Cl}) + \right.$$

$$\left. + (\eta_j + R_{Cl}) \operatorname{erfc} \left[\epsilon (\eta_j + R_{Cl}) \right] - (\eta_j - R_{Cl}) \operatorname{erfc} \left[\epsilon (\eta_j - R_{Cl}) \right] \right\} - \frac{\pi}{\Omega \epsilon^2}$$

$$(AII.26)$$

$$\text{onde } \vec{d} = (0, 0, a/2)$$

Ainda se torna muito mais simples fazermos o cálculo de $V_e(R_p)$ usando a expansão de Slater. Admitamos, novamente, o Cl na origem. A contribuição dos átomos dessa espécie ao potencial médio esfericamente simétrico - na superfície da esfera de raio R_{Cl} é

$$\Phi_{e}^{Cl}(R_{Cl}) = \frac{1}{R_{Cl}} + \frac{8\pi}{3a^3} R_{Cl}^2 - \frac{4.584850}{a}$$

enquanto que a contribuição deste átomos na esfera de raio R_{Na} centrada em $(0,0,a/2)$, é

$$\Phi_{e}^{Cl}(R_{Na}) = \frac{8\pi}{3a^3} R_{Na}^2 - \frac{1.089730}{a}$$

Desta forma, a energia potencial média do elétron na superfície da esfera R_{Cl} é

$$V_e(R_{Cl}) = -2 \left[q_{Cl} \left(\frac{1}{R_{Cl}} + \frac{8\pi}{3a^3} R_{Cl}^2 - \frac{4.584850}{a} \right) + q_{Na} \left(\frac{8\pi R_{Cl}^2}{3a^3} - \frac{1.089730}{a} \right) \right]$$

Cabe lembrar, no entanto, que a expansão de Slater pôde ser feita unicamente porque foi realizado previamente um cálculo, num "mesh" conveniente de pontos, pelo método de Ewald, para que fossem ajustados os parâmetros da expansão em harmônicos cúbicos e o termo constante da parte radial.

A - III.1 - POTENCIAL COULOMBIANO DE UM ELÉTRON DENTRO DE UMA DAS
ESFERAS APW

No cálculo do potencial de um íon num cristal, por exemplo NaCl, aparece um termo, chamado de Madelung, cuja expressão é

$$V_{\text{Mad}} = - \frac{\alpha e^2}{r} \quad (\text{AIII.1})$$

onde r é a distância entre os vizinhos mais próximos e α é dado por

$$\alpha = \sum'_{ij} \frac{1}{x_{ij}}$$

com $x_{ij} = \frac{r_{ij}}{r} \quad \cdot (\text{AIII.2})$

Deste modo, o potencial do íon i congelado na posição $\vec{r}_i$ é dado por

$$V_i = \frac{B_n}{r^n} - \frac{\alpha e^2}{r}$$

onde foi considerado ionicidade ± 1 para todos os íons.

No nosso caso, estamos interessados em calcular o potencial de um elétron nas proximidades de um íon i (de ionicidade ± 1) congelado na posição $\vec{r}_i$. Assim (ver figura AIII.1),

$$V(\vec{r}) = V_i^{\text{ion}}(\vec{r}) + \sum'_j \frac{e^2}{d_j} + \sum'_j V_j^{\text{neutro}}(-\vec{d}_j)$$

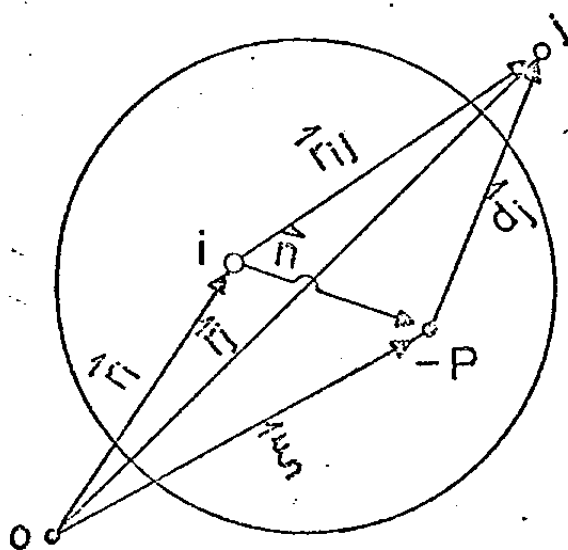


FIGURA AIII - 1a - Esquema para a obtenção do potencial de um ponto no interior da esfera.

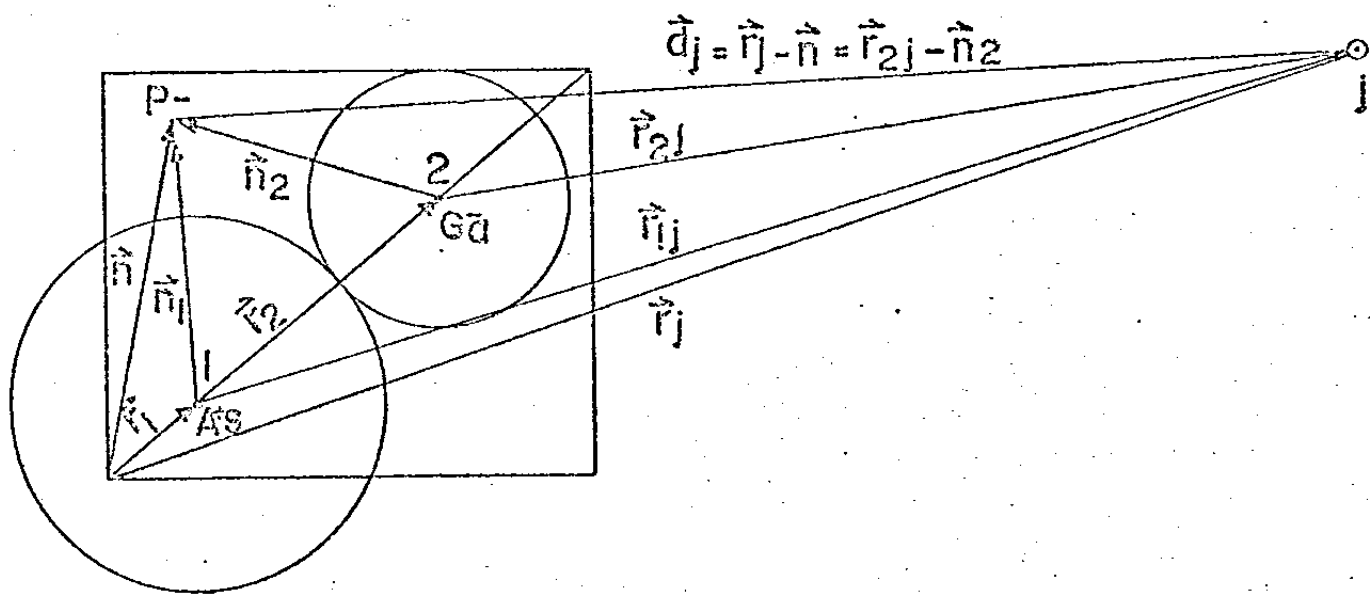


FIGURA AIII - 1b - Esquema para obtenção do potencial de um ponto no exterior da esfera.

O primeiro termo é a contribuição do íon i . O segundo é a somatória das contribuições de monopolo dos íons em $\vec{r}_j$. O terceiro termo,

$$\sum_j v_j^{\text{neutro}} (-\vec{d}_j) = \sum_j v_j^{\text{ion}} (-\vec{d}_j) - \sum_j \bar{z} \frac{e^2}{d_j}$$

é aproximadamente igual à contribuição dos átomos quando neutros. O sinal será - se o íon em r_j for positivo, e + em caso contrário.

A expressão utilizada acima para o potencial é resultado do modelo chamado SFI ("Super-Imposed Free Ion"), usado para o cálculo do potencial na iteração de partida.

Admitindo a simetria esférica para cada potencial super-posto, temos

$$V(\vec{r}) = v_i^{\text{ion}}(r) + \sum_j' \bar{z} \frac{e}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} + \sum_j' v_j^{\text{neutro}}(d_j) \quad (\text{AIII.3})$$

onde já substituímos

$$d_j = |\vec{r}_{ij} - \vec{r}|$$

Efetuada a média esférica na expressão (AIII.3), obtemos

$$V(r) = v_i^{\text{ion}}(r) + \left\langle \sum_j' \bar{z} \frac{e}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} \right\rangle_{\text{m.esf}} + \left\langle \sum_j' v_j^{\text{neutro}}(d_j) \right\rangle_{\text{m.es}}$$

Fazendo a expansão em série de Taylor:

$$\frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} = \frac{1}{r_{ij}} \left(1 + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \dots \right)$$

resulta

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} \right\rangle_{m.esf.} = \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}^3} \langle \vec{r} \cdot \vec{r}_{ij} \rangle_{m.esf.} - \dots \quad (AIII.4)$$

Em (AIII-4) o único termo não nulo é o primeiro. Assim sendo,

$$\left\langle \sum_j' \frac{\pm e^2}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} \right\rangle_{m.esf.} = \sum_j' \frac{\pm e^2}{r_{ij}}$$

que é igual a V_{Mad} se o íon i for negativo e $-V_{Mad}$ se o íon i for positivo.

Assim, a expressão final para o potencial do elétron dentro da esfera APW do íon i será:

$$V(\eta) = V_i^{ion}(\eta) - V_{Mad} \cdot I_i + \sum_j' \frac{I_j e^2}{2\eta r_{ij}} \int_{|\vec{r}_{ij}-\eta|}^{|\vec{r}_{ij}+\eta|} V_j^{atom}(\xi) d\xi$$

onde I_j é a ionicidade do íon j .

A-III.2 - POTENCIAL COULOMBIANO DE UM ELÉTRON NUM PONTO EXTERIOR ÀS ESFERAS APW

Baseados na figura (AIII-2) podemos dizer que o potencial de um elétron em P é expresso como:

$$V(P) = V_1^{\text{ion}}(n_1) + V_2^{\text{ion}}(n_2) + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} \left[V_j^{\text{ion}}(d_j) + \frac{2I_j}{d_j} \right] + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} - \frac{2I_j}{d_j} \quad (\text{AIII.6})$$

onde $j\bar{a}$ colocamos $e^2 = 2$ unidades atômicas.

Os termos da primeira somatoria são o que chamamos de potenciais "neutros" e, tendem a zero, para distâncias poucos maiores que o parâmetro de rede. Os termos da última somatõria podem ser separados da maneira seguinte:

$$\sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} - \frac{2I_j}{|\vec{r}_{2j} - \vec{n}_j|} = \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} - \frac{2I_j}{r_{2j}} + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} - 2 I_j \left(\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - \vec{n}_j|} - \frac{1}{r_{2j}} \right) \quad (\text{AIII.7})$$

O primeiro termo da expressão (AIII.7) difere do potencial de Madelung apenas por eliminar dois e não um único termo da somatõria. O segundo termo converge rapidamente com poucos vizinhos próximos.

Tomemos por base o íon negativo, na cela que contém P, para o cálculo do potencial de Madelung. O íon 1 (o ânion nesta cela) pode ser incluído na somatõria, somando-se e subtraindo-se $2 I_1 / r_{21}$:

$$\begin{aligned}
 V(\vec{r}) = & V_1^{\text{ion}}(n_1) + V_2^{\text{ion}}(n_2) + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} V_j^{\text{neutro}}(d_j) + \frac{2I_1}{r_{21}} \\
 & + \sum_{j \neq 2} - \frac{2I_j}{r_{2j}} + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - \vec{r}_2|} - \frac{1}{r_{2j}} \right) \quad (\text{AIII.8})
 \end{aligned}$$

A segunda somatória em (AIII.8) pode ser agora interpretada: se o íon em $\vec{r}_j$ for positivo, sua contribuição é negativa e vice-versa:

$$\sum_{j \neq 2} - \frac{2I_j}{r_{2j}} = - \frac{2I}{r} \sum_{j \neq 2} \pm \frac{1}{x_{2j}} \quad (\text{AIII.9})$$

onde r , é a distância entre vizinhos mais próximos, I a ionicidade do composto e

$$x_{2j} = r_{2j}/r$$

Como $j = 2$ é o cátion, a somatória (AIII.9) nos dá exatamente o termo de Madelung.

Chegamos, assim, a uma expressão final para o potencial ponto-a-ponto fora das esferas APW:

$$V(\vec{r}) = V_1^{\text{ion}}(n_1) + V_2^{\text{ion}}(n_2) + \frac{2 I_1}{r_{21}} + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} V_j^{\text{neutro}}(d_j) + \sum_{\substack{j=1 \\ j=2}} - 2 I_j \left[\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - n_2|} - \frac{1}{r_{2j}} \right] + V_{\text{Mad}} \quad (\text{AIII.10})$$

Este método alternativo foi aplicado recentemente por Ferreira da Silva et al ao GaAs^{54,57}. As figuras (AIII.2) mostram a relação entre os potenciais iônicos e "neutros" do G_a^+ e do As^- . A figura (AIII.3) nos dá a variação do "gap" de energia com o valor do potencial constante, assumindo-o como um parâmetro. O valor médio do potencial calculado ponto-a-ponto por este método foi 0,8737 Ry, verificando-se que ele varia muito pouco com ionicidade do composto (vide tabela AIII.1).

O método apresentado neste apêndice tem a desvantagem de não se aplicar a um cálculo auto-consistente, quando o problema não pode, de modo geral, ser reduzido a cargas pontuais iguais e de sinais contrários na cela de WS. No entanto tem a vantagem de, quando o problema puder ser reduzido desta forma, como é o caso inclusive de todos os compostos III-V com ionicidade fracionária na iteração de partida, a facilidade de aplicação não depender da estrutura do composto.

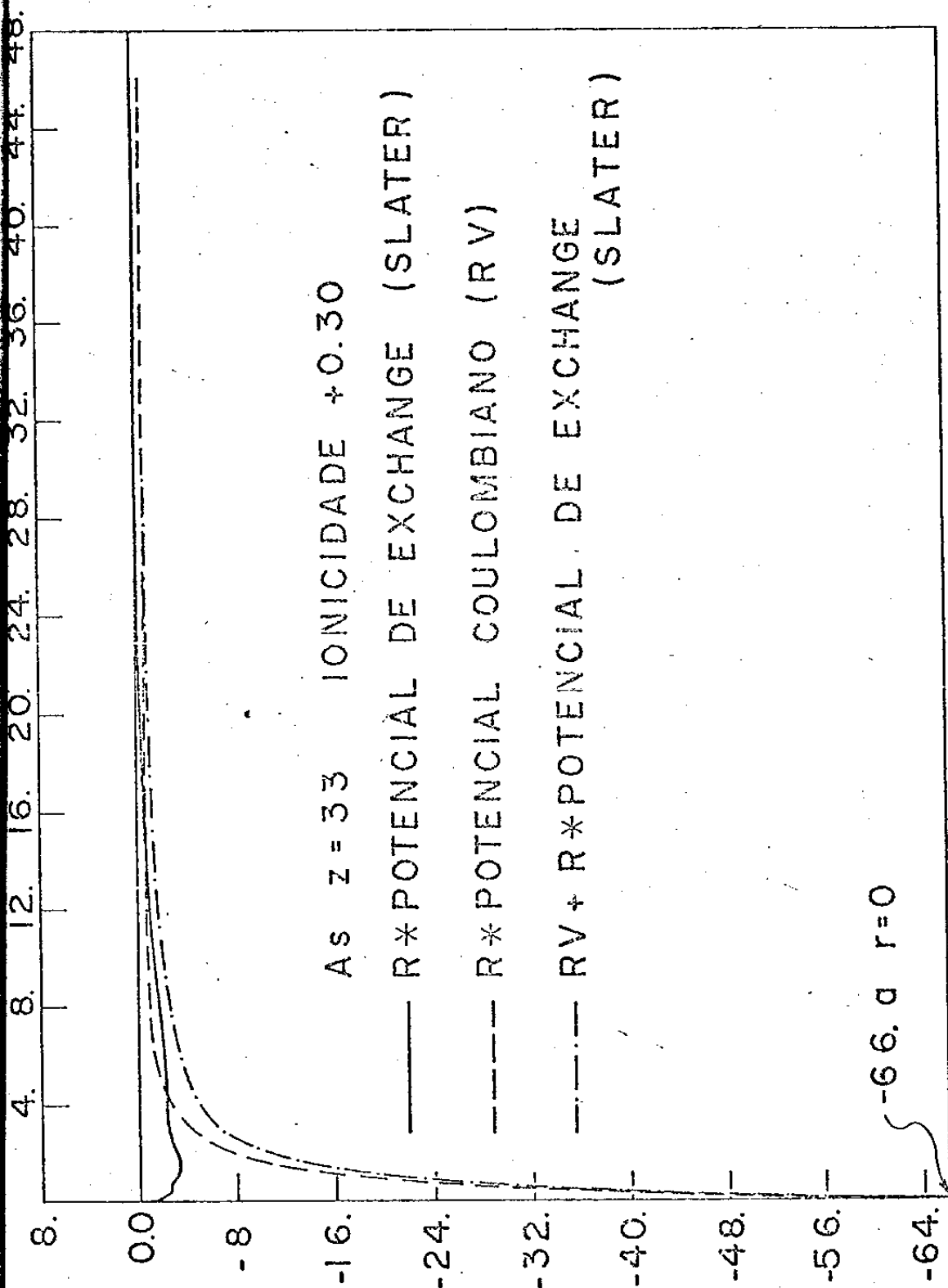


FIGURA AIII.2b

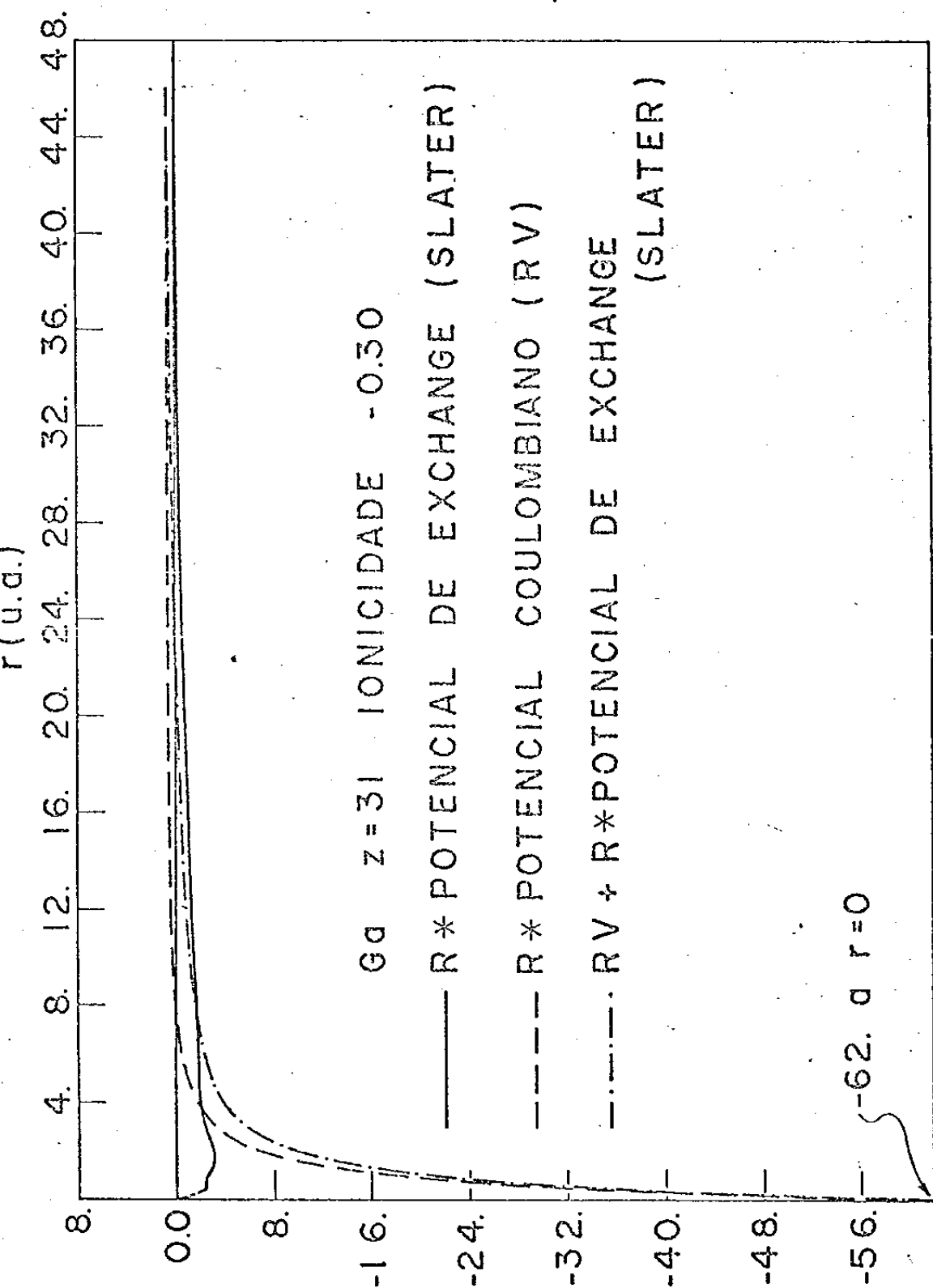


FIGURA A III.2 b

FIGURA A III.2 c

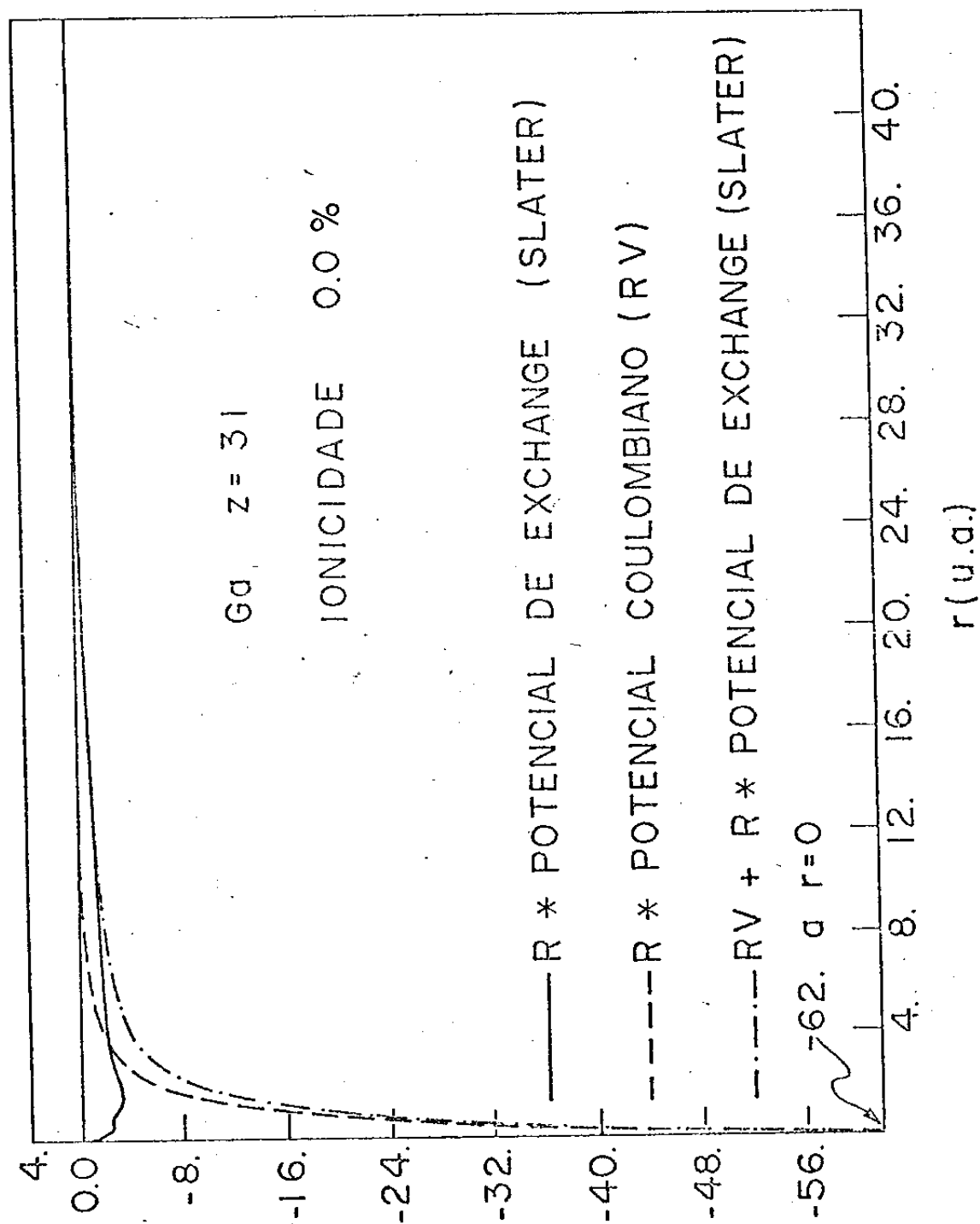
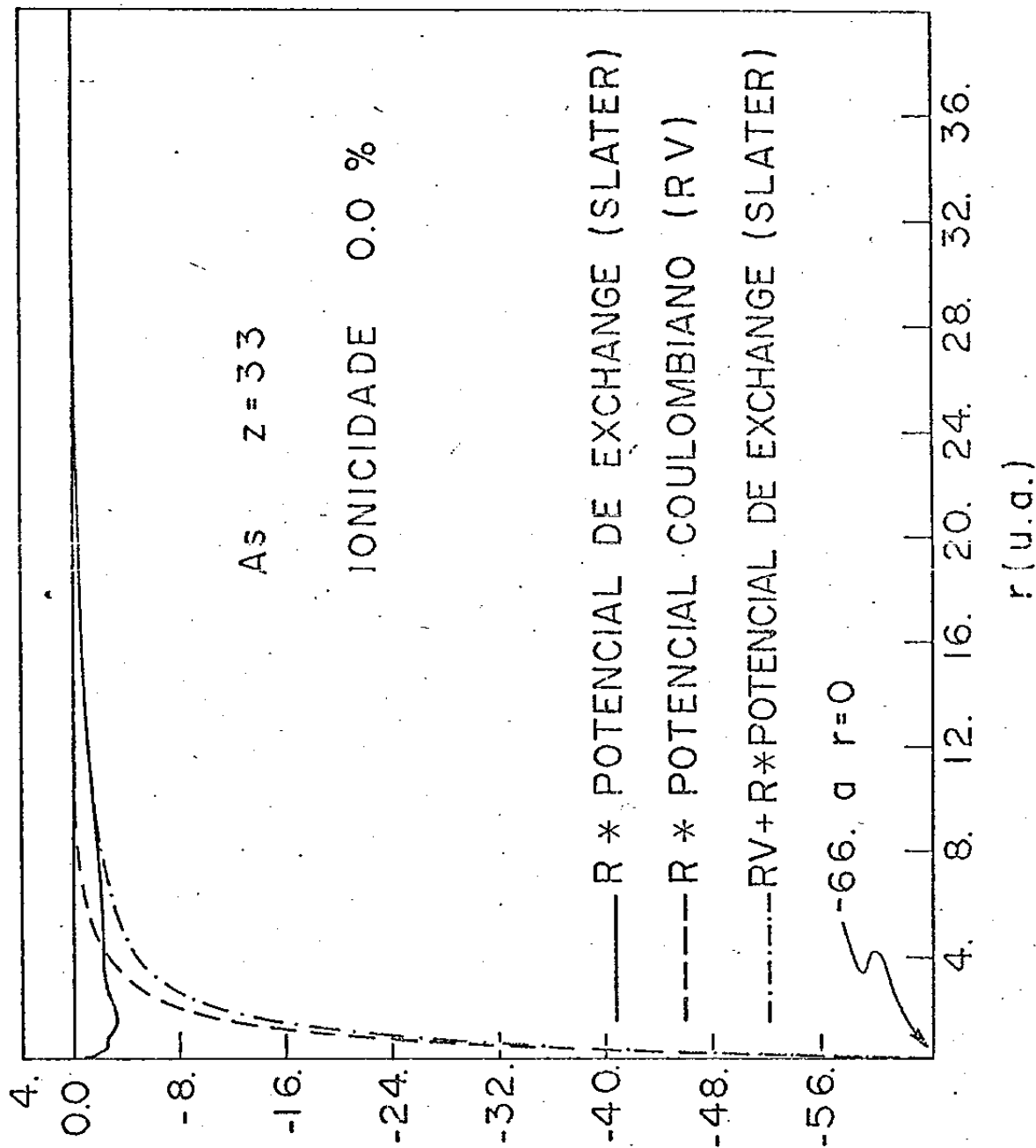


FIGURA A III.2 d



Níveis de Energia (R_y) obtidas no ponto Γ da Zona de Brillouin (para cada ionicidade e potencial) usadas no cálculo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para GaAs. Representamos as faixas de energia pelas representações irredutíveis correspondentes, onde para cada faixa $m\Gamma_n$, m é a m -ésima faixa que se transforma de acordo com a representação irredutível Γ_n

NÍVEL	IONICIDADE 0.0 %	IONICIDADE 10.0 %	IONICIDADE 20.0 %	IONICIDADE 25.0 %	IONICIDADE 30.0 %
	$\bar{V} = 0.8329 \text{ Ry}$ $\text{Gap} = 1.583 \text{ eV}$	$\bar{V} = 0.8737 \text{ Ry}$ $\text{Gap} = 1.520 \text{ eV}$	$\bar{V} = 0.9177 \text{ Ry}$ $\text{Gap} = 1.444 \text{ eV}$	$\bar{V} = 0.9412 \text{ Ry}$ $\text{Gap} = 1.420 \text{ eV}$	$\bar{V} = 0.9657 \text{ Ry}$ $\text{Gap} = 1.375 \text{ eV}$
1 Γ_1	-0.6954	-0.6775	-0.6614	-0.6542	-0.6475
2 Γ_1	0.3187	0.3324	0.3445	0.3499	0.3551
3 Γ_1	0.7923	0.8013	0.8098	0.8137	0.8175
4 Γ_1	1.2421	1.2443	1.2464	1.2473	1.2483
1 Γ_{12}	-1.2349	-1.2065	-1.1839	-1.1610	-1.1624
2 Γ_{12}	1.0704	1.0811	1.0906	1.0941	1.0991
1 Γ_{15}	-1.2191	-1.1926	-1.1681	-1.1539	-1.1465
2 Γ_{15}	0.2024	0.2213	0.2384	0.2461	0.2533
3 Γ_{15}	0.6782	0.6897	0.7002	0.7049	0.7094
4 Γ_{15}	1.1359	1.1402	1.1441	1.1461	1.1475

TABELA A III.1

BIBLIOGRAFIA

1. T. T. Sans - Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP (1973).
2. Nature, 173, 345 (1954).
3. D. M. Roessler and W. C. Walker - Phys. Rev., 166, 599 (1968).
4. C. Y. Fong and M. L. Cohen - Phys. Rev. Lett., 21, 22 (1968).
5. G. Baldini and G. Bosachi - Phys. Rev. 166, 863 (1968).
6. G. Gout and F. Pradal - J. Phys. Chem. Solido, 29, 581 (1968).
7. L. J. Page and F. H. High - Phys. Rev. B1, 3472 (1970).
8. N. O. Lipari and A. B. Kunz - Phys. Rev. B3, 491 (1971).
9. A. B. Kunz - Phys. Lett. 25A, 538 (1967).
10. A. B. Kunz - Phys. Rev. 159, 738 (1967).
11. A. B. Kunz - Phys. Rev. 175, 1147 (1968).
12. C. Y. Fong and M. L. Cohen - Phys. Rev. Lett. 21, 22 (1968).
13. D. J. Chadi, M. L. Cohen - Phys. Rev. B8, 5747 (1973).
14. N. J. Parada - Tese de Doutorado apresentada ao Massachusetts Institute of Technology - MIT (1968).
15. N. J. Parada - Phys. Rev. B3, 2042 (1971)
16. L. F. Mattheiss, J. H. Wood and A. C. Switendick - Methodos in Computational Physics, Cap. 4, Vol. 8, Academic Press (1968).
17. J. C. Slater - Phys. Rev. 51, 846 (1937).
18. M. Chorodow - Phys. Rev. 55, 675 (1939).
19. J. C. Slater - Phys. Rev. 92, 603 (1953).
20. M. M. Safren and J. C. Slater - Phys. Rev. 92, 1126 (1953).
21. D. J. Howarth - Phys. Rev. 99, 469 (1955).

22. J. C. Slater - Advances in Quantum Chemistry, Academia Press,
Vol. 1 (1964).
23. J. H. Wood - Phys. Rev. 126, 517 (1962).
24. G. A. Burdick - Phys. Rev. Lett. 7, 156 (1961).
25. G. A. Burdick - Phys. Rev. 129, 138 (1963).
26. L. F. Mattheiss - Phys. Rev. 133, A1399 (1964).
27. L. F. Mattheiss - Phys. Rev. 134, A970 (1964).
28. L. E. Johnson, J. B. Conklin, Jr., and G. W. Pratt, Jr. - Phys.
Rev. Lett. 11, 538 (1963).
29. J. B. Conklin, Jr., L. E. Johnson and G. W. Pratt, Jr., - Phys.
Rev. 137, A1282 (1965).
30. V. Ern and A. C. Switendick - Phys. Rev. 137, A1927 (1965).
31. P. M. Scop - Phys. Rev., 139, A934 (1965).
32. T. L. Loucks - Phys. Rev. Lett. 14, 693 (1965).
33. T. L. Loucks - Phys. Rev. Lett. 14, 1072 (1965).
34. T. L. Loucks - Phys. Rev. 139, A1333 (1965).
35. T. L. Loucks - Phys. Rev. 143, 506 (1965).
36. D. C. Golibersuch - Phys. Rev. 157, 532 (1967).
37. W. E. Rudge - Phys. Rev. 181, 1020 (1969).
38. W. E. Rudge - Phys. Rev. 181, 1024 (1969).
39. E. O. Kane - Phys. Rev. 48, 1917 (1971).
40. J. C. Slater - Phys. Rev. 81, 385 (1951).
41. W. Kohn and L. J. Sham - Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
42. L. G. Ferreira - J. Phys. Chem. Solido, 30, 1113 (1969).
43. J. C. Slater - Advances in Quantum Chemistry, Vol. 6, Academic
Press (1972).
44. J. C. Slater and J. H. Wood - Int. J. Quantum Chem., 45, 3 (1971)
45. K. Schwarz - Phys. Rev. B5, 2466 (1972).

46. K. H. Johnson - Advances in Quantum Chemistry, Vol. 7, Academic Press (1973).
47. F. Herman and S. Skilman - Atomic Structure Calculations, Prentice Hall (1963).
48. Ver, por exemplo, L. G. Ferreira - Descrição do Método APW em Sua Forma Mais Simples, publicação interna, USP (1970).
49. J. D. Jackson - Classical Electrodynamics, John Wiley (1963).
50. J. F. Cornwell - Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North Holland Publ. (1969).
51. J. M. Luttinger and W. Kohn - Phys. Rev. 97, 869 (1955).
52. M. Cardona and F. H. Pollack, Phys. Rev. 142, 530 (1966).
53. J. C. Slater - Quantum Theory of Molecules and Solids, Mc. Graw Hill, vol. 1. Apendice 12 (1963).
54. J. C. Slater - Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, Mc. Graw Hill (1960).
55. A. Ferreira da Silva - Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP (1975).
56. T. D. Clark and K. L. Kliwer - Phys. Lett., 27A, 167 (1968).
57. I. C. da Cunha Lima, A. Ferreira da Silva e N. J. Parada - Rev. Bras. Fis. (enviado para Publicação).