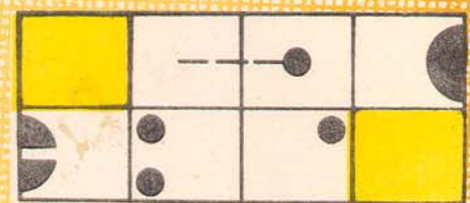
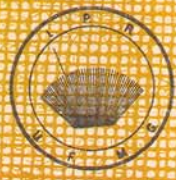


IPR
326



APLICAÇÃO DA GENERALIZAÇÃO DO MÉTODO
DA ONDA PLANA AUMENTADA AO ARGÔNIO

BENEDICTO JONAS DE OLIVEIRA FRANCO

INSTITUTO DE PESQUISAS RADIOATIVAS
U. F. M. G. - C. N. E. N.
Cidade Universitária - Pampulha
BELO HORIZONTE - BRASIL

BENEDICTO JONAS DE OLIVEIRA FRANCO

APLICAÇÃO DA GENERALIZAÇÃO DO MÉTODO DA
ONDA PLANA AUMENTADA AO ARGÔNIO.

BELO HORIZONTE

1973

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Ciências e Técnicas Nucleares

APLICAÇÃO DA GENERALIZAÇÃO DO MÉTODO
DA ONDA PLANA AUMENTADA AO ARGÔNIO

Tese apresentada ao Curso de Ciências
e Técnicas Nucleares para obtenção do
grau de mestre em Ciências e Técnicas
Nucleares

A minha esposa e filhos

AGRADECIMENTOS

Agradecemos:

Ao professor Luiz Guimarães Ferreira, pela sua orientação e ensinamentos.

Ao professor Manoel Lopes de Siqueira, por sua irrestrita contribuição em nossa formação científica.

Aos professores José Luiz Alves, Mário Oscar Mourão e Dálvio Elísio Laborne e Valle, pelas sugestões.

Ao professor Antônio Sérgio Teixeira Pires, pelos ensinamentos e amizade.

Aos professores Márcio Quintão Moreno e Emílio Vasconcelos Paes, respectivamente, chefe do Departamento de Física do ICEx e Coordenador do Curso de Ciências e Técnicas Nucleares, pelo apoio dado a este trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Radioativas, na pessoa de seu diretor, professor Milton Campos, por ter contribuído de diversos modos para a execução deste trabalho.

Ao Centro de Computação da UFMG, pelo processamento de dados.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas e Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo parcial apoio financeiro dado a este trabalho.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a execução do presente trabalho.

ÍNDICE

Resumo	1
Capítulo 1 - Introdução	2
Capítulo 2 - Simetrização de Ondas Planas	3
Capítulo 3 - O Método APW Generalizado	9
Capítulo 4 - Resultados e Conclusões	16
Apêndice A	27
Apêndice B	30

RESUMO

No presente trabalho aplicamos a generalização do método da Onda Plana Aumentada, (método APW), ao Argônio. A equação secular foi resolvida com dimensões 6, 12 e 18 para a representação Γ_1 e dimensões 18, 24 e 30 para a representação Γ_{15} .

Nossos resultados permitiram concluir que a determinação de Γ_1 é razoavelmente precisa, o mesmo não acontecendo com Γ_{15} .

A presença de assíntotas prejudica a determinação do verdadeiro auto-valor.

A curva λ versus ϵ é monotônica, como esperávamos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Na aplicação do método APW, (Augmented Plane Wave), encontramos dificuldades de convergência, sobretudo em relação à representação Γ_{15} . Decidimos então estudar o método APW generalizado, proposto recentemente por Ferreira et al ⁽¹⁰⁾, e usar o Argônio como caso teste.

No Capítulo 2 tratamos da simetrização de ondas planas, o que permite reduzir a ordem da equação secular a resolver.

No Capítulo 3 apresentamos o método APW generalizado, segundo a versão de Ferreira et al ⁽¹⁰⁾.

O Capítulo 4 refere-se aos resultados e conclusões.

O Apêndice A contém as tabelas relativas ao grupo O_h , que, em conexão com o operador de projeção, permitem calcular os quadrivetores do ponto Γ .

No Apêndice B apresentamos alguns desenvolvimentos referentes ao Capítulo 3.

CAPÍTULO 2

Simetrização de Ondas Planas

I. Grupo Espacial e Grupo de Pontos

No estudo de bandas de energia de um cristal, é de grande utilidade o conhecimento das operações de simetria, pois nos conduzem a muitas simplificações nos cálculos.

Os tipos fundamentais de operações de simetria de um cristal são as translações e rotações ⁽⁴⁾. Tais operações combinadas constituem o grupo espacial do cristal. Se fazemos as translações nulas, temos o grupo das rotações (sub-grupo do grupo espacial). Tal grupo é denominado grupo de ponto do cristal.

Os elementos do grupo espacial são denotados pelo símbolo $(\alpha | \vec{t}_n)$. Se \vec{u} é um vetor qualquer do espaço V, a operação $(\alpha | \vec{t}_n)$ sobre \vec{u} é definida por ⁽²⁾:

$$(\alpha | \vec{t}_n) \vec{u} = \alpha \vec{u} + \vec{t}_n \quad (2.1)$$

Temos que:

$$(\alpha | \vec{t}_n) (\beta | \vec{t}_m) = (\alpha\beta | \vec{t}_n + \alpha\vec{t}_m) \quad (2.2)$$

Uma operação do grupo de ponto é indicada por $(\alpha | 0)$, e uma translação pura é representada por $(\epsilon | \vec{t}_n)$, onde ϵ indica o elemento identidade do grupo de ponto.

II. Aplicação da Teoria de Grupos à solução da Equação de Schrödinger.

Para um grupo considerado, podemos associar a cada opera

CAPÍTULO 2

Simetrização de Ondas Planas

I. Grupo Espacial e Grupo de Pontos

No estudo de bandas de energia de um cristal, é de grande utilidade o conhecimento das operações de simetria, pois nos conduzem a muitas simplificações nos cálculos.

Os tipos fundamentais de operações de simetria de um cristal são as translações e rotações (4). Tais operações combinadas constituem o grupo espacial do cristal. Se fazemos as translações nulas, temos o grupo das rotações (sub-grupo do grupo espacial). Tal grupo é denominado grupo de ponto do cristal.

Os elementos do grupo espacial são denotados pelo símbolo $(\alpha | \vec{t}_n)$. Se \vec{u} é um vetor qualquer do espaço V , a operação $(\alpha | \vec{t}_n)$ sobre \vec{u} é definida por (2):

$$(\alpha | \vec{t}_n) \vec{u} = \alpha \vec{u} + \vec{t}_n \quad (2.1)$$

Temos que:

$$(\alpha | \vec{t}_n) (\beta | \vec{t}_m) = (\alpha\beta | \vec{t}_n + \alpha \vec{t}_m) \quad (2.2)$$

Uma operação do grupo de ponto é indicada por $(\alpha | 0)$, e uma translação pura é representada por $(\epsilon | \vec{t}_n)$, onde ϵ indica o elemento identidade do grupo de ponto.

II. Aplicação da Teoria de Grupos à solução da Equação de Schrödinger.

Para um grupo considerado, podemos associar a cada opera

por uma matriz R , tal que $R(x,y,z) = (x',y',z')$.

Seja $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$, temos que $\vec{r}' = R \vec{r}$. Para uma função $f(\vec{r})$, temos:

$$P_R f(\vec{r}) = f(R^{-1} \vec{r}) \quad (2.3)$$

Se as matrizes R são ortogonais, temos que $R^{-1} = \tilde{R}$. Portanto, para girarmos uma função, ao invés de tomarmos a inversa de R , basta considerarmos sua transposta.

Vejamos agora como aplicamos a Teoria de Grupos à solução da equação de Schrödinger, explorando a simetria apresentada pela Hamiltoniana do problema.

Seja H a Hamiltoniana e $\{u_n\}$ uma base ortonormal, a equação de Schrödinger nos conduz a ⁽⁷⁾:

$$\det \left\{ \langle u_i | H | u_j \rangle - E_i \delta_{ij} \right\} = 0 \quad (2.4)$$

Sabemos que:

- a) São nulos os elementos de matriz entre funções que se transformam segundo representações irredutíveis diferentes;
- b) numa mesma representação irredutível, (de dimensão superior a 1), são nulos os elementos de matriz correspondentes a diferentes elementos da base;
- c) numa mesma representação irredutível, (de dimensão superior a 1), são iguais os elementos de matriz correspondentes a um mesmo elemento da base.

Vemos desse modo que a equação secular será decomposta em equações seculares menores, e, portanto, a solução do problema tornar-

se-á bastante simplificada com o uso de tais resultados.

III. Grupo do Vetor de Onda

A aplicação do operador P_R , referente a uma das operações do grupo de ponto, a uma função de onda na forma de Bloch, nos dá ⁽¹⁾:

$$P_R \Psi_{\vec{k}} = P_R u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = u_{\vec{k}}(R^{-1}\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot R^{-1}\vec{r}}.$$

Mas,

$$\vec{k} \cdot R^{-1}\vec{r} = R\vec{k} \cdot R R^{-1}\vec{r} = R\vec{k} \cdot \vec{r}.$$

Logo:

$$P_R \Psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(R^{-1}\vec{r}) e^{iR\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.5)$$

A função $u_{\vec{k}}(R^{-1}\vec{r})$ é periódica, se $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ o for. Podemos colocar $u_{\vec{k}}(R^{-1}\vec{r}) = u_{R\vec{k}}(\vec{r})$ e a equação anterior escrever-se-á:

$$P_R \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{R\vec{k}}(\vec{r}) e^{iR\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.6)$$

Assim, a operação de P_R sobre $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ produz uma auto-função também na forma de Bloch cujo vetor \vec{k} se tornou $R\vec{k}$.

Atuando com todas as operações de R de um grupo de ponto sobre um dado vetor de onda \vec{k} , obtemos como resultado uma "estrela" de \vec{k} .

As operações que aplicadas a um dado vetor \vec{k} , levam este vetor a um outro que difere dele por apenas um vetor da rede recíproca, constituem um sub-grupo do grupo de ponto que é denominado "grupo do vetor de onda". ⁽⁷⁾

Em nosso trabalho estaremos interessados no grupo O_h que é o grupo do vetor $\vec{k}_0 = (0, 0, 0)$ - centro da Zona de Brillouin na rede cúbica.

bica de face centrada (CFC).

IV. Ondas Planas Simetrizadas.

Na solução da equação de Schrödinger pelo método APW utilizamos, como veremos, ondas planas. Se consideramos a simetria da rede cristalina, reduzimos a ordem da equação secular a resolver, sem alterar a precisão dos cálculos.

Se $\psi_{\vec{k}_n}$ é uma onda plana, temos: ⁽⁷⁾

$$\rho_{ij}^M \psi_{\vec{k}_n} = \frac{\ell}{h} \sum [M(\alpha)]_{ij}^* [\alpha] \psi_{\vec{k}_n}, \quad (2.7)$$

onde ℓ é a dimensão da representação M, h o número de elementos do grupo e

$$\rho_{ij}^M = \frac{\ell}{h} \sum [M(\alpha)]_{ij}^* [\alpha]$$

é o operador de projeção, que, aplicado a uma função, transforma sua componente do eixo j no subespaço M, na componente segundo o eixo i de M.

Pela equação 2.6, temos:

$$\psi_{\vec{k}_n}^M = \rho_{ij}^M \psi_{\vec{k}_n} = \frac{\ell}{h} \sum [M(\alpha)]_{ij}^* \psi_{\alpha \vec{k}_n} \quad (2.8)$$

A função $\psi_{\vec{k}_n}^M$, (onda plana simetrizada), transforma-se como função base para a representação M.

V. Quadrivetores do ponto Γ .

A estrutura cristalina do Argônio, bem como dos demais só-

lidos de gases nobres, é cúbica, de face centrada⁽⁹⁾. A rede recíproca é cúbica, de corpo centrado. A primeira tem vetores primitivos dados por:

$$\begin{aligned}\vec{t}_1 &= [0, a/2, a/2], & \vec{t}_2 &= [a/2, 0, a/2] \\ \vec{t}_3 &= [a/2, a/2, 0]\end{aligned}\quad (2.9)$$

sendo a a aresta do cubo. O volume será:

$$\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3) = a^3/4 \quad (2.10)$$

A segunda tem vetores primitivos dados por:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi/a [-1, 1, 1] \\ \vec{b}_2 &= 2\pi/a [1, -1, 1] \\ \vec{b}_3 &= 2\pi/a [1, 1, -1]\end{aligned}\quad (2.11)$$

O ponto Γ é localizado por $2\pi/a [0, 0, 0]$. O grupo de ponto correspondente é o O_h . Os quadrivetores que utilizamos, calculados com o uso do operador de projeção e das tabelas do Apêndice A, são os seguintes:

 1

0001	4001	4401	2261	3711
1111	3311	1351	4441	8001
2001	2401	4421	5611	3731
2201	2241	6001	7111	2801
1131	1151	2601	4601	4641
2221	3331	3351	4621	6601

 15

1111	4001	2243	1353	3351
2001	3311	3331	6001	3353
2201	3313	1151	4421	2261
1131	2401	1153	4423	2263
1133	2402	1351	2601	4441
2221	2241	1352	2602	5511

CAPÍTULO 3

O MÉTODO APW GENERALIZADO

I. Introdução.

Proposto por Slater em 1937, o método APW consiste em circundar os átomos por esferas translacionalmente equivalentes, nas quais o potencial é esfericamente simétrico, e, na região exterior de tais esferas, o potencial é considerado constante e igual à média do potencial cristalino nesta região. Dentro das esferas, a função de onda é representada por uma combinação de soluções atômicas. Fora, utilizamos a decomposição em ondas planas, isto é,

$$\text{no interior} \rightarrow \psi_i = \sum c_{\ell m} Y_{\ell m}(\vec{r}) \frac{u_{\ell \epsilon_0}(r)}{u_{\ell \epsilon_0}(R)} \quad (3.1)$$

$$\text{no exterior} \rightarrow \psi_o = \sum c_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.2)$$

A função da onda total é suposta contínua na superfície das esferas e de tal condição encontra-se:

$$c_{\ell m} = 4\pi i^\ell \sum c_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_o} j_\ell(kR) Y_{\ell m}(\vec{k})^* \quad (3.3)$$

Nas equações anteriores, temos:

$u_{\ell \epsilon_0}(r)$ = solução da equação radial de Schrödinger com energia ϵ_0 e momento angular ℓ .

R = raio da esfera

\vec{r}_0 = vetor que localiza o centro de uma esfera

j_p = funções de Bessel esféricas

Leigh ⁽¹¹⁾ e Schlösser-Marcus, ⁽¹²⁾ utilizando-se da possi-

bilidade de variar c_k e c_{lm} independentemente, fizeram uso, para obten-
ção da equação secular, da seguinte expressão variacional:

$$\begin{aligned} \epsilon \int_{\Omega} \psi^* \psi d\Omega &= \int_{\Omega_0} (\nabla \psi_0^* \cdot \nabla \psi_0 + \psi_0^* v \psi_0) d\Omega + \\ &+ \int_{\Omega_i} \psi_i^* H \psi_i d\Omega + \int \psi_0^* \partial_n \psi_i dS + \int (\psi_0 - \psi_i) \partial_n \psi_i^* dS - \\ &- \mu \int (\psi_0^* - \psi_i^*) (\psi_0 - \psi_i) dS - \nu \int [(\psi_0^* - \psi_i^*) (\partial_n \psi_0 - \partial_n \psi_i) + \\ &+ (\psi_0 - \psi_i) (\partial_n \psi_0^* - \partial_n \psi_i^*)] dS - \lambda R^2 \int [(\partial_n \psi_0^* - \partial_n \psi_i^*) \times \\ &\times (\partial_n \psi_0 - \partial_n \psi_i)] dS, \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde se tem:

Ω_i = volume da esfera

Ω_0 = volume compreendido entre a esfera e o contorno da
célula

V = potencial

H = hamiltoniana

λ, μ, ν = parâmetros arbitrários

ϵ = auto-valor da energia.

II. O método APW.

Considerando $\lambda = \mu = \nu = 0$ na equação (3.4), e fazendo variações em c_k e $c_{\ell m}$ ⁽¹⁰⁾, obtemos a equação (veja apêndice B):

$$D(\epsilon_0, \epsilon) = \det(D_{kk'}) = \det \left\{ \Omega(\vec{k}, \vec{k}') O_{k-k'} - \epsilon O_{k-k'} + V_{k-k'} \right\} +$$

$$+ 4\pi e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_0} \sum (2\ell+1) P_\ell(k, k') j_\ell(kR) j_\ell(k'R) \times$$

$$\times \frac{L_\ell(\epsilon_0)^2}{L_\ell(\epsilon_0) - (\epsilon - \epsilon_0) I_\ell(\epsilon_0)} \Bigg\} = 0 \quad (3.5)$$

onde:

$$O_k = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\Omega \quad (3.6)$$

$$V_k = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_0} V(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\Omega \quad (3.7)$$

$$L_\ell(\epsilon_0) = R^2 \frac{u'_\ell(\epsilon_0(R))}{u_\ell(\epsilon_0(R))} \quad (3.8)$$

$$I_\ell(\epsilon_0) = \frac{\int_0^R r^2 u_{\ell\epsilon_0}(r)^2 dr}{u_{\ell\epsilon_0}(R)^2} = - \frac{dL_\ell(\epsilon_0)}{d\epsilon_0} \quad (3.9)$$

ϵ_0 é considerado como um parâmetro variacional, e ϵ é determinado da condição:

$$\frac{d \epsilon}{d \epsilon_0} = 0 \quad (3.10)$$

De (3.5) e (3.10), encontramos:

$$\frac{\partial D(\epsilon_0, \epsilon)}{\partial \epsilon_0} = 0 \quad (3.11)$$

A equação (3.5) difere da expressão obtida no APW convencional apenas pelo fator radial

$$\frac{L_\rho(\epsilon_0)^2}{L_\rho(\epsilon_0) - (\epsilon_0 - \epsilon) I_\rho(\epsilon_0)}$$

Como mostramos no apêndice B, esta expressão difere de $L_\rho(\epsilon_0)$ por termos de segunda ordem em $(\epsilon_0 - \epsilon)$. Dessa maneira, obtemos:

$$D(\epsilon_0, \epsilon) = D(\epsilon, \epsilon) + O((\epsilon_0 - \epsilon)^2) \quad (3.12)$$

De (3.5) e (3.11), encontramos:

$$\epsilon_0 = \epsilon \quad \text{e} \quad D(\epsilon, \epsilon) = 0 \quad (3.13)$$

III. O método APW generalizado.

Dentre os possíveis valores para λ , μ e ν , podemos considerar aqueles que conduzem a uma solução variacional com ⁽¹⁰⁾

$$\epsilon = \epsilon_0 \quad (3.14)$$

Como veremos a seguir, escolhendo $\mu = \nu = 0$ e tomando λ com arbitrário, seremos conduzidos a (3.13), e, além disso, a uma função

de onda Ψ , que, na superfície da esfera, tem a combinação

$$\Psi + \lambda R^2 \partial_n \Psi,$$

que é contínua.

Se $\lambda = 0$, a expansão de Ψ será contínua na superfície da esfera (método APW usual), e se $\lambda = \infty$, teremos uma função com derivada normal contínua.

Tomando λ como um parâmetro arbitrário, e seguindo o mesmo procedimento adotado na obtenção de (3.5), encontramos:

$$D(\epsilon_0, \epsilon) = \det(D_{kk'}) = \det \left\{ \Omega(\vec{k}, \vec{k}') \delta_{\vec{k}-\vec{k}'} - \epsilon \delta_{\vec{k}-\vec{k}'} + V_{\vec{k}-\vec{k}'} \right\} +$$

$$+ 4\pi e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_0} \sum (2\ell+1) P_\ell(\vec{k} \cdot \vec{k}') j_\ell(kR) j_\ell(k'R) \times$$

$$\times \frac{-\lambda [(\epsilon_0 - \epsilon) I_\ell(\epsilon_0) - L_\ell(\epsilon_0)] D_\ell(k) D_\ell(k') - L_\ell(\epsilon_0)^2 - L_\ell(\epsilon_0)^2 (D_\ell(k) + D_\ell(k')) \lambda}{(\epsilon_0 - \epsilon) I_\ell(\epsilon_0) - L_\ell(\epsilon_0) - \lambda L_\ell(\epsilon_0)^2} \quad (3.15)$$

$$\text{onde } D_\ell(k) = kR^2 \times \frac{j_\ell'(kR)}{j_\ell(kR)} \quad (3.16)$$

Os elementos de matriz de $D_{kk'}$, diferem novamente do APW usual, através de fatores radiais.

O fator radial que aparece em (3.14), pode ser colocado na forma (10):

$$\frac{L_\ell(\epsilon) + \lambda [L_\ell(\epsilon)(D_\ell(k) + D_\ell(k')) - D_\ell(k)D_\ell(k')] }{1 + \lambda L_\ell(\epsilon)} + O((\epsilon - \epsilon_0)^2),$$

e vemos que, novamente, a relação (3.12) é verificada, e a solução é tal

que

$$\epsilon_0 = \epsilon.$$

IV. Escolha de λ

Se pudéssemos lidar com uma equação secular infinita, o valor de λ não interessaria, isto é, teríamos a relação

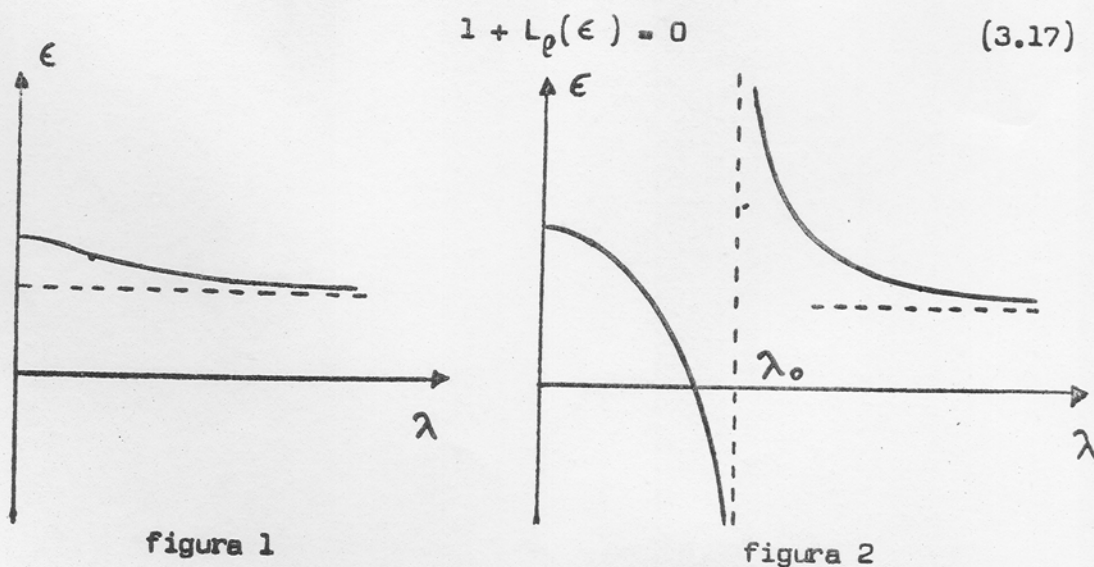
$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = 0$$

Para matriz secular finita, temos:

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} \leq 0$$

A variação de λ permite o estudo da convergência da solução.

Se ϵ varia de tal modo que tenhamos o comportamento da figura 1, ϵ está sendo calculado adequadamente. Se temos o comportamento da figura 2, significa que para um certo momento angular ℓ , temos:



Tal caso acontece quando a solução ϵ está próxima a uma assíntota ϵ_A , do método APW, sendo ϵ_A tal que

$$\frac{1}{L_p(\epsilon_A)} = 0 \quad (3.18)$$

Próximo a tal energia, a derivada logarítmica $L_p(\epsilon)$ varia rapidamente, e é possível encontrar uma energia ϵ e um valor λ_0 satisfazendo (3.13) e (3.17), simultaneamente.

Na situação da figura 1, ϵ pode ser determinado com a precisão que desejarmos, bastando para isso aumentarmos convenientemente a dimensão da matriz secular. O valor de λ a ser usado é aquele que conduza a uma rápida convergência. Mostra-se que tal valor é dado por ⁽¹⁰⁾

$$\lambda = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Omega_0}{\Omega_i}$$

sendo R o raio da esfera, Ω_i o volume dentro das esferas e Ω_0 o volume fora das esferas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E CONCLUSÕES

I. Resultados

Utilizando APW generalizado resolvemos a equação de Schrödinger para o Argônio. Os cálculos foram feitos para as representações Γ_1 e Γ_{15} , com valores de λ , tais que $\lambda \leq 0$. Utilizamos um computador IBM 360/40, gastando um total de 8 horas de computação.

O potencial fora das esferas foi tomado como constante. Esta constante é a média do potencial fora das esferas e vale $-0,32947Ry$. O raio das esferas foi tomado igual 3,53 u.a. A variação do momento angular foi considerada de 0 a 12 e o exchange utilizado foi o de Slater⁽¹³⁾. No cálculo da média esférica do potencial foram utilizadas dez (10) camadas de átomos vizinhos.

A equação secular foi resolvida com as dimensões 6, 12 e 18 para a representação Γ_1 e dimensões 18, 24 e 30 para Γ_{15} . Os valores de λ utilizados são os constantes das tabelas 4.1 e 4.2. Nas figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9 apresentamos os gráficos relativos aos valores registrados nas referidas tabelas. As energias são dadas em Ry e λ em unidades de $\frac{1}{R} \frac{\Omega_0}{\Omega_i}$.

II. Conclusões

Notamos que, variando λ , conseguimos fazer desaparecer os zeros espúrios, (zeros próximos ao zero verdadeiro que determina o auto-valor referente ao GAP).

A curva de $\epsilon \times \lambda$ é monotônica, como esperávamos.

A presença de assíntotas prejudica a determinação do auto-valor verdadeiro. Em particular, estas assíntotas parecem proibir que

ϵ versus número de APW apresente o comportamento ideal da figura 3 ao lado. Provavelmente, a figura ideal só será obtida para um número muito grande de quadrivetores.

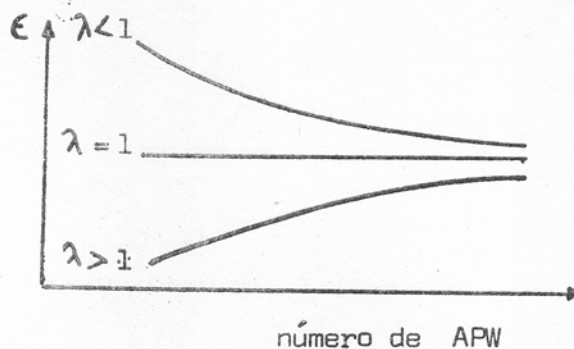


Fig.3

As assíntotas das figuras 4 a 9 aparecem na região próxima às assíntotas de $L_e(\epsilon)$.

A determinação de Γ_1 é razoavelmente precisa, pois $\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda} \approx 0$, se λ é pequeno. Γ_1 é um estado de condução caracterizado pelo fato de as funções de onda estarem espalhadas em toda a célula primitiva.

Por outro lado, o auto-valor correspondente ao estado de valência Γ_{15} não pode ser determinado com precisão, mesmo com equações seculares 30×30 . Para este estado, $\partial \epsilon / \partial \lambda$ não é desprezível, e a energia é lentamente convergente com a dimensão da equação secular.

TABELA 4.1

Auto-valores da energia como função
de λ para a representação Γ_1 .

λ	6	12	18
0,0000	-0,2138	-0,2202	-0,2138
0,0100	-0,2140	-0,2210	
0,0200	-0,2141	-0,2219	-0,2140
0,0500	-0,2145	-0,2259	-0,2145
0,1000	-0,2150	-0,2478	-0,2155
0,1600		-0,1606	
0,2000	-0,2136	-0,1938	-0,2194
0,2500	-0,2170		-0,2247
0,3000	-0,2177		-0,2459
0,3500	-0,2183		-0,1494
0,4000	-0,2189	-0,2103	-0,1938
0,8000	-0,2265	-0,2262	-0,2094
0,9000		-0,2392	
1,0000	-0,2315	-0,1369	-0,2103
1,6000	-0,2573	-0,1968	-0,2117
3,2000	-0,3776	-0,2041	-0,2133
3,5000	-0,1775		
4,0000	-0,1822		
5,0000	-0,1873		
5,6000	-0,1891		
6,4000	-0,4945	-0,2068	-0,2148
7,0000	-0,1917		
8,0000	-0,1929		
10,0000	-0,1944		

TABELA 4.2

Auto-valores da energia como função
de λ para a representação Γ_{15} .

λ	18	24	30
0.0000	-1.0412	-1.0506	-1.1287
0.0100	-1.0528		-1.1309
0.0125		-1.0532	
0.0200	-1.0542		-1.1331
0.0500	-1.0576	-1.0602	-1.1397
0.1000	-1.0620		-1.1528
0.1600	-1.0664		-1.1862
0.2000	-1.0684	-1.0709	-1.2400
0.2500	-1.0706		
0.3000	-1.0733		-1.0998
0.4000	-1.0768	-1.0905	-1.1496
0.5000		-1.1135	
0.6000	-1.0839	-1.1759	
0.7000		-1.0073	
0.8000	-1.0967	-1.0505	-1.1843
1.0000	-1.0403	-1.0673	-1.2008
1.2000	-1.0748		
1.4000	-1.0802		
1.6000		-1.1491	-1.2529
2.5000		-1.1866	
3.2000	-1.0901		-1.2972
6.4000	-1.0932		-1.3972

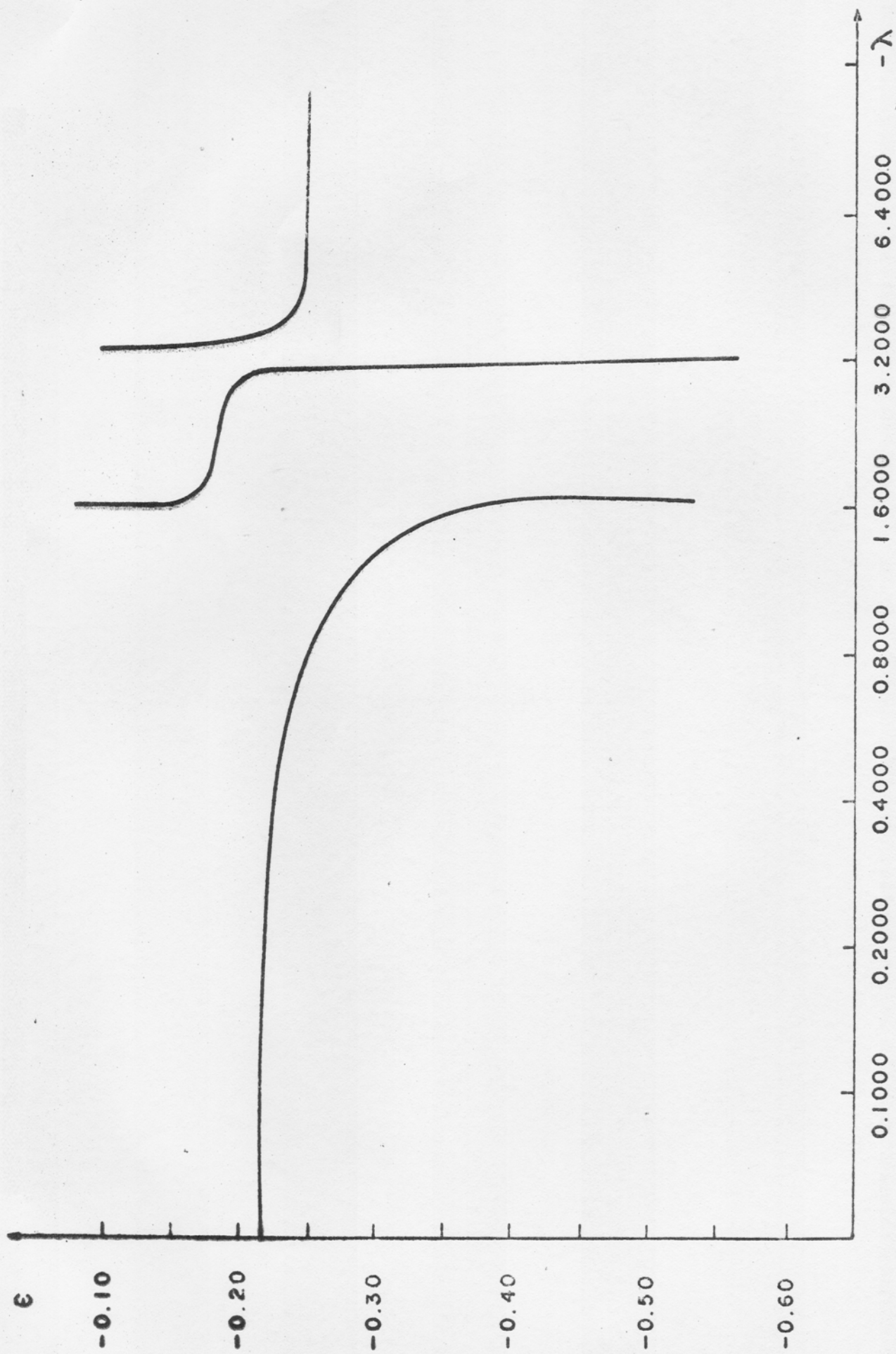


Fig. 4 -- λ x auto-valores da energia para a representação Γ_1 e matriz secular de dimensão igual a 6.

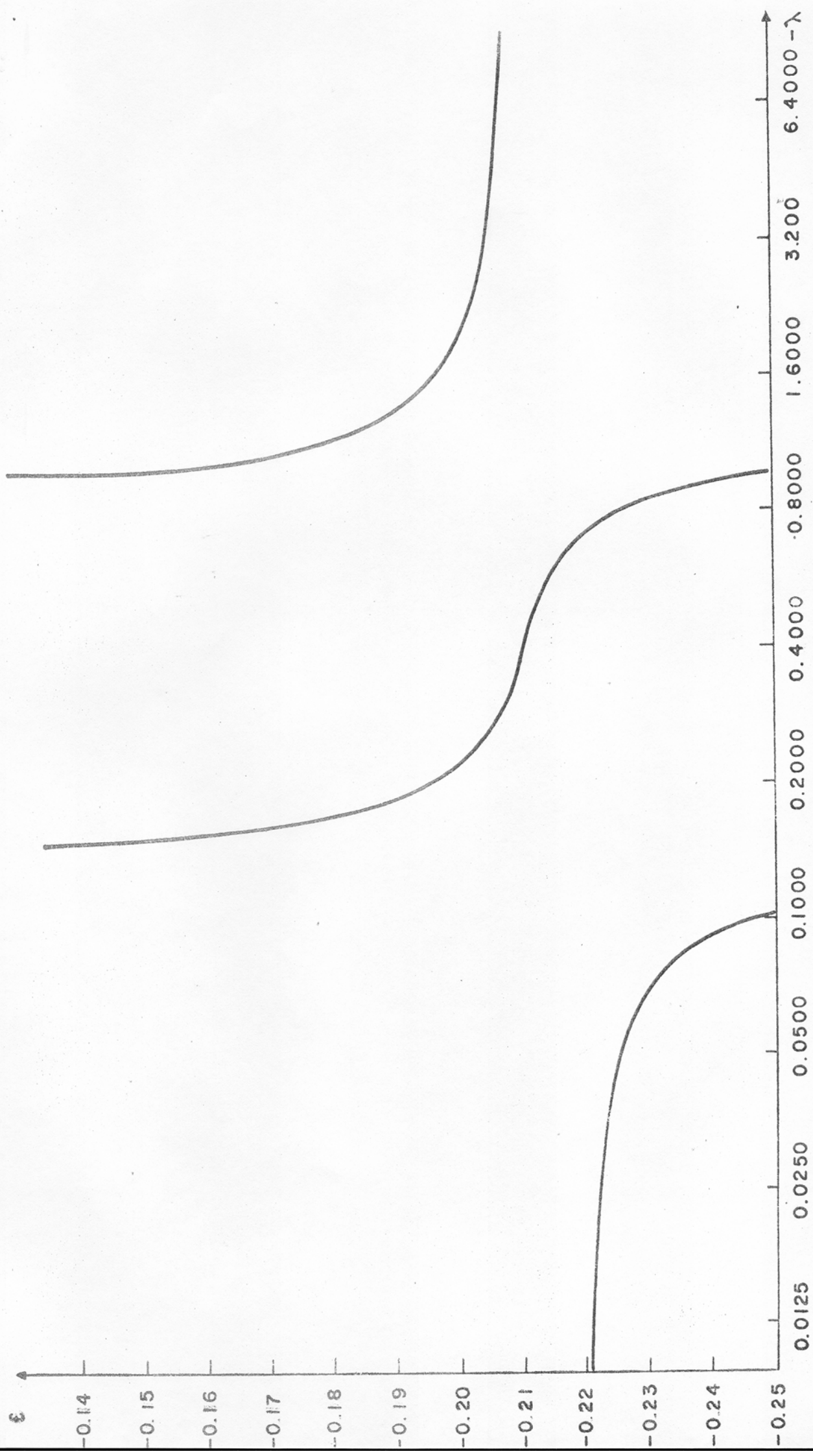


Fig. 5 - λ x auto-valores da energia para a representação Γ_1 e matriz secular de dimensão igual a 12.

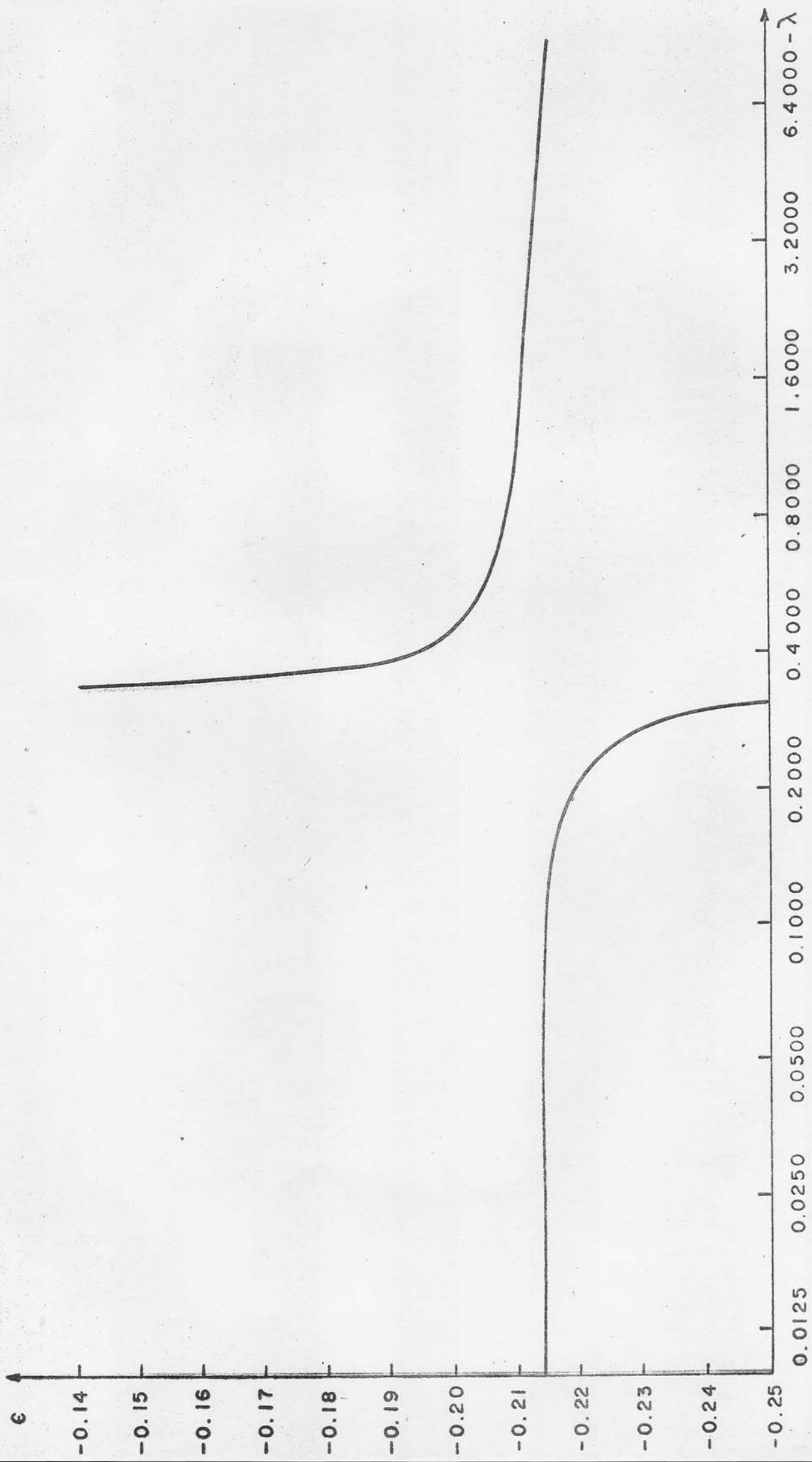


Fig. 6 -- λ x auto-valores da energia para a representação Γ_1 e matriz secular de dimensão igual a 18.

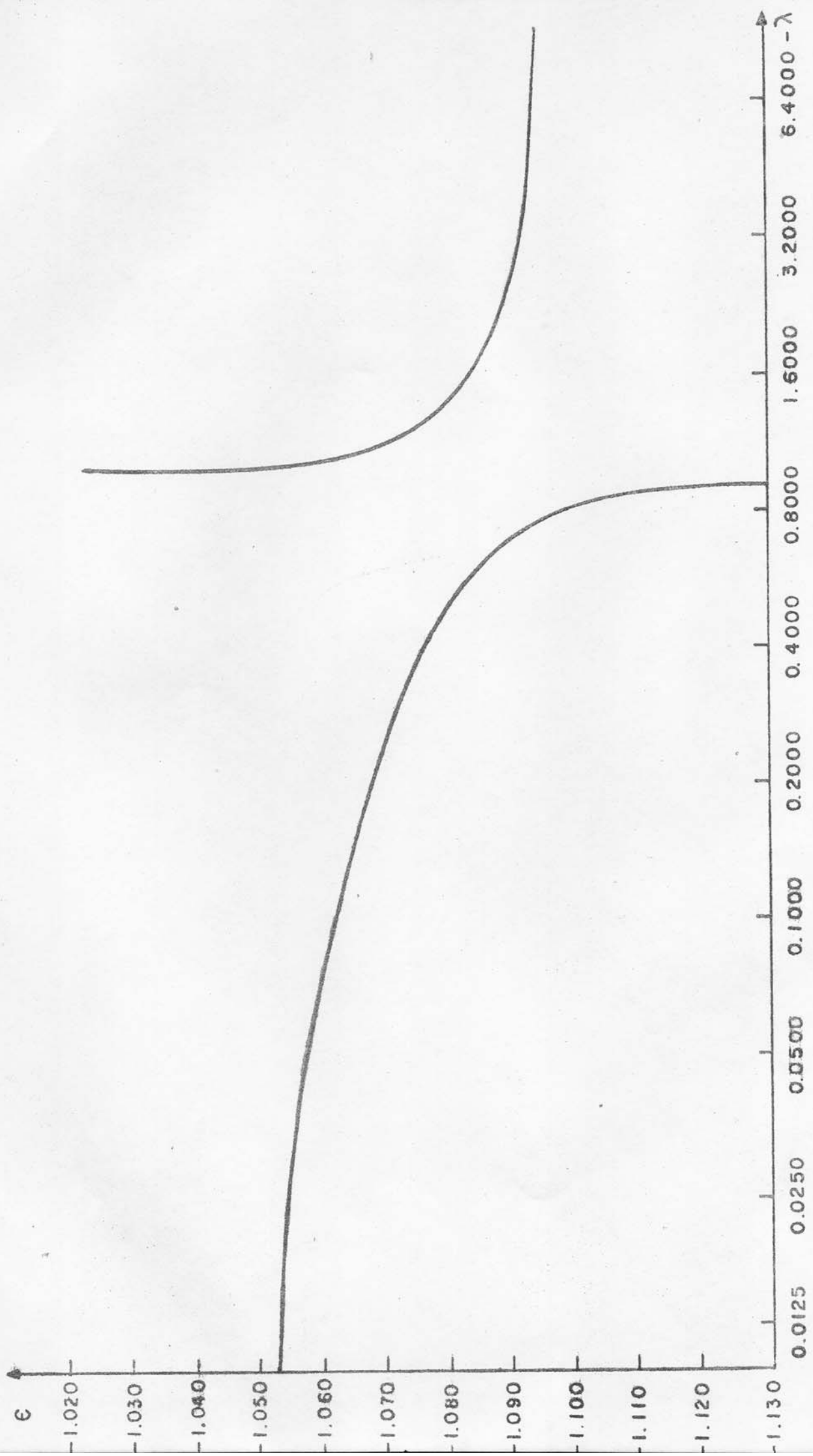


Fig. 7 $-\lambda$ x auto-valores da energia para a representação $\begin{bmatrix} 15 \end{bmatrix}$ e matriz secular de dimensão igual a 18.



Fig. 8 - λ x auto-valores da energia para a representação Γ_{15} e matriz secular de dimensão igual a 24.

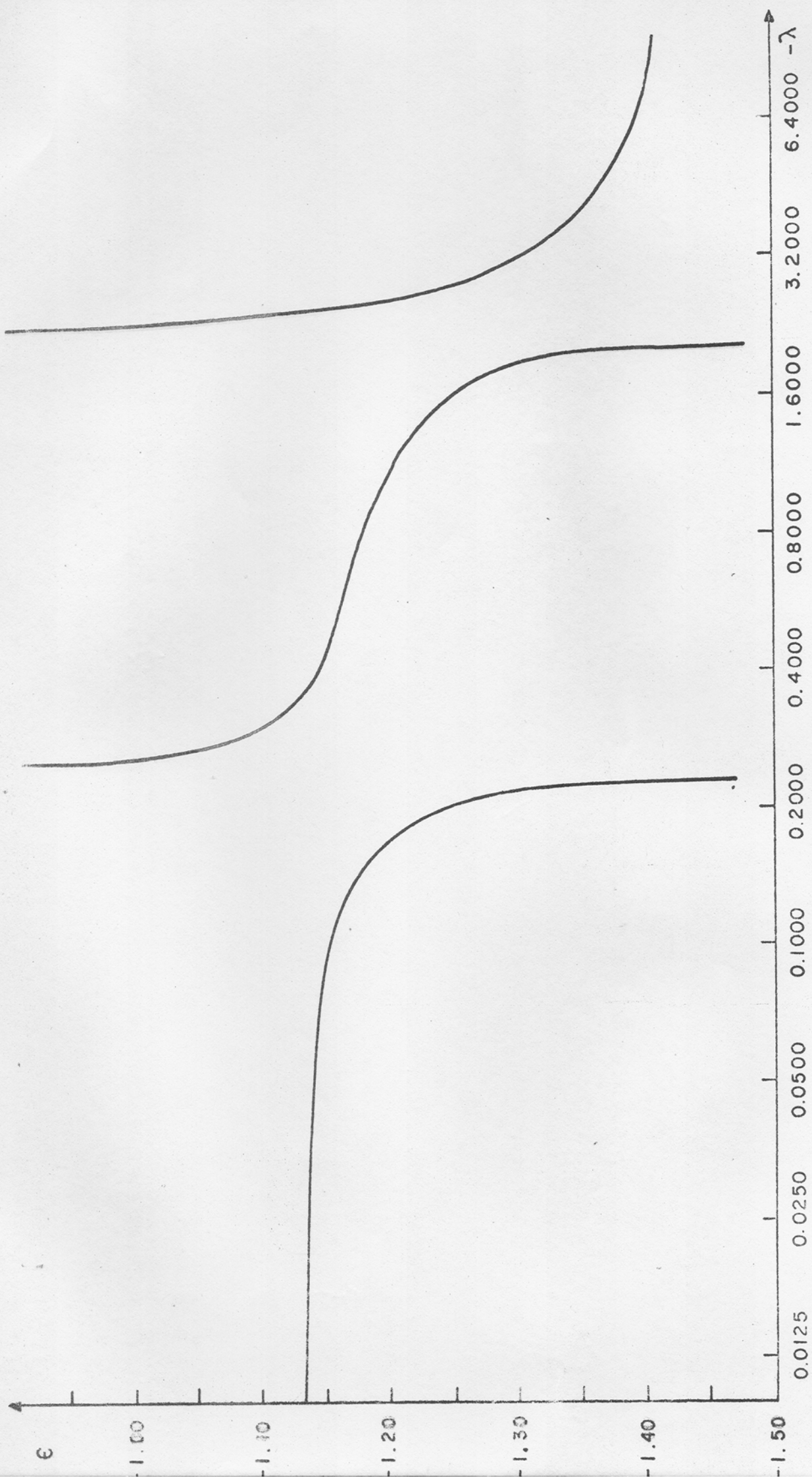


Fig. 9 - λ x auto-valores da energia para a representação Γ_{15} e matriz secular de dimensão igual a 30.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Neste apêndice apresentamos as tabelas referentes ao grupo O_h , que, juntamente com o uso do operador de projeção, permitem calcular os quadrivetores do ponto Γ .

TABELA A-I

Operações do grupo O_h atuando sobre
as coordenadas

R_1	xyz	R'_1	\overline{xyz}	R_{13}	\overline{xzy}	R'_{13}	xzy
R_2	\overline{xyz}	R'_2	\overline{xyz}	R_{14}	\overline{xzy}	R'_{14}	xzy
R_3	$\overline{xy\bar{z}}$	R'_3	$\overline{xy\bar{z}}$	R_{15}	\overline{zyx}	R'_{15}	\overline{zyx}
R_4	\overline{xyz}	R'_4	\overline{xyz}	R_{16}	\overline{zyx}	R'_{16}	\overline{zyx}
R_5	zxy	R'_5	\overline{zxy}	R_{17}	\overline{yxz}	R'_{17}	\overline{yxz}
R_6	\overline{zxy}	R'_6	\overline{zxy}	R_{18}	\overline{yxz}	R'_{18}	\overline{yxz}
R_7	\overline{zxy}	R'_7	\overline{zxy}	R_{19}	xzy	R'_{19}	\overline{xzy}
R_8	\overline{zxy}	R'_8	\overline{zxy}	R_{20}	\overline{xzy}	R'_{20}	\overline{xzy}
R_9	yzx	R'_9	\overline{yzx}	R_{21}	zyx	R'_{21}	\overline{zyx}
R_{10}	\overline{yzx}	R'_{10}	\overline{yzx}	R_{22}	\overline{zyx}	R'_{22}	\overline{zyx}
R_{11}	\overline{yzx}	R'_{11}	\overline{yzx}	R_{23}	yxz	R'_{23}	\overline{yxz}
R_{12}	\overline{yzx}	R'_{12}	\overline{yzx}	R_{24}	\overline{yxz}	R'_{24}	\overline{yxz}

APÊNDICE B

Apresentamos neste apêndice alguns desenvolvimentos referentes ao Capítulo 2.

$$1 \sqrt{\frac{L_p(\epsilon_0)^2}{L_p(\epsilon_0) - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0)}} = ? \quad (\text{B-I})$$

A expressão anterior pode ser posta na forma:

$$\frac{L_p(\epsilon_0)}{1 - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0) / L_p(\epsilon_0)} = L_p(\epsilon_0) \times$$

$$\times \left[\frac{1}{1 - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0) / L_p(\epsilon_0)} \right] \quad (\text{B-II})$$

A expressão entre colchetes tem a forma

$$(1 + u)^m$$

com $m = -1$ e, como sabemos, pode ser expandida numa série de potências.

Assim:

$$\frac{1}{1 - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0) / L_p(\epsilon_0)} = \left[1 - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0) / L_p(\epsilon_0) \right]^{-1} =$$

$$= 1 + (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0)/L_p(\epsilon_0) + (\epsilon_0 - \epsilon)^2 \left[I_p(\epsilon_0)/L_p(\epsilon_0) \right]^2 + \dots \quad (\text{B-III})$$

Dessa modo, a expressão B-I se transforma em:

$$\frac{L_p(\epsilon_0)^2}{L_p(\epsilon_0) - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0)} = L_p(\epsilon_0) + (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0) + O((\epsilon_0 - \epsilon)^2) \quad (\text{B-IV})$$

Pela expansão de Taylor, tem-se:

$$L_p(\epsilon) = L_p(\epsilon_0) - (\epsilon_0 - \epsilon) \frac{d}{d\epsilon_0} L_p(\epsilon_0) = L_p(\epsilon_0) + (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon_0) \quad (\text{B-V})$$

Substituindo B-V em B-IV, vem:

$$\frac{L(\epsilon_0)^2}{L_p(\epsilon_0) - (\epsilon_0 - \epsilon) I_p(\epsilon)} = L_p(\epsilon) + O((\epsilon_0 - \epsilon)^2) \quad (\text{B-VI})$$

2. Dedução da equação (3.5)

Fazendo variações $\delta\psi_0^*$ e $\delta\psi_i^*$ arbitrários na expressão variacional da equação (3.4), para $\nu = \mu = \lambda = 0$, e impondo que $\delta E = 0$, obtemos:

$$0 = \int_{\Omega_0} (\nabla \delta\psi_0^* \cdot \nabla \psi_0 - \epsilon \delta\psi_0^* \psi_0 + \delta\psi_0^* v \psi_0) d\Omega + \\ + \int_{\Omega_i} (\delta\psi_i^* H \psi_i - \epsilon \delta\psi_i^* \psi_i) d\Omega + \\ + \int dS \delta\psi_0^* \partial_n \psi_i + \int dS \partial_n \delta\psi_i^* (\psi_0 - \psi_i)$$

Escolhendo:

$$\delta\psi_0^* = \delta c_{k'}^* e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$$

$$\delta\psi_i^* = \delta c_{\ell m}^* Y_{\ell m}(\vec{r})^* \frac{u_{\ell\epsilon_0}(r)}{u_{\ell\epsilon_0}(R)}$$

e as formas (3.1) e (3.2) para ψ_i e ψ_0 , e dada a arbitrariedade de $\delta c_{k'}^*$ e $\delta c_{\ell m}^*$, obtemos as seguintes equações

$$\int_{\Omega_0} (\nabla (e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}) \cdot \nabla \psi_0 - \epsilon e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \psi_0 + e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} v \psi_0) d\Omega +$$

$$+ \int dS e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \partial_n \psi_i = 0$$

$$(\epsilon_0 - \epsilon) \int_{\Omega_i} d\Omega Y_{\ell m}(\vec{r})^* \frac{u_{\ell\epsilon_0}(r)}{u_{\ell\epsilon_0}(R)} \psi_i + \int dS Y_{\ell m}(\vec{R})^* \frac{u'_{\ell\epsilon_0}(R)}{u_{\ell\epsilon_0}(R)} (\psi_0 - \psi_i) = 0$$

As duas equações acima são lineares nos coeficientes c_k e $c_{\ell m}$ das expansões (3.1) e (3.2) e correspondem a

$$\sum_k H_{kk} c_k + \sum_{\ell m} H_{k',\ell m} c_{\ell m} = 0$$

$$\sum_k H_{\ell m,k} c_k + H_{\ell m,\ell m} c_{\ell m} = 0$$

onde

$$H_{k'k} = \Omega(\vec{k}' \cdot \vec{k}) \delta_{k-k'} - \epsilon \delta_{k-k'} + V_{k-k'}$$

$$H_{\ell m,k} = H_{k,\ell m}^* = 4\pi e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} i^\ell Y_{\ell m}(\vec{k})^* j_\ell(kR) L_\ell(\epsilon_0)$$

$$H_{\ell m,\ell m} = (\epsilon_0 - \epsilon) I_\ell(\epsilon_0) - L_\ell(\epsilon_0)$$

Os diversos símbolos são definidos nas equações (3.6) — (3.9). Para obter estas expressões fizemos uso da expansão para uma onda plana

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} \sum i^\ell j_\ell(kR) Y_{\ell m}(\vec{k})^* Y_{\ell m}(\vec{R})$$

Eliminando os coeficientes $c_{\ell m}$ das duas equações, obtemos

$$\sum_k D_{k'k} c_{\ell m} = 0$$

onde $D_{k'k} = H_{k'k} - \sum_{\ell m} \frac{H_{k',\ell m} H_{\ell m,k}}{H_{\ell m,\ell m}}$

e usando o fato de que

$$\sum Y_{\ell m}(\vec{k})^* Y_{\ell m}(\vec{k}') = \frac{2\ell+1}{4\pi} P_\ell(\vec{k} \cdot \vec{k}')$$

obtemos a equação (3.5)

B I B L I O G R A F I A

1. Michael Tinkhan - Group Theory and Quantum Mechanics - Mc Graw-Hill (1964)
2. L. Jansen and M. Boon - Theory of Finite Groups. Applications in Physics - John Wiley & Sons (1967).
3. J. M. Ziman - Principles of the Theory of Solids - Cambridge University Press (1971).
4. Nilton Penha Silva - Tese - UFMG (1969).
5. J. R. Pereira Neto - Tese - USP (1971).
6. Powell and Crasemann - Quantum Mechanics - Addison - Wesley Publishing Company, Inc. (1965).
7. Antônio Sérgio Teixeira Pires - Tese - UFMG (1972).
8. L. G. Ferreira - Descrição do Método APW em sua forma mais simples - I. F. - USP (1970).
9. J. C. Slater - Quantum Theory of Molecules and Solids - Mc Graw Hill (1965).
10. L. G. Ferreira, José R. Pereira, Dina Lida, A. Agostinho - A Generalization of the Augmented Plane Wave Method - artigo aceito para publicação no Journal of Physics C (London).
11. R. S. Leigh - Proc. Phys. Soc. (London) 69, 388(1956)
12. Schlosser, H. and Marcus, P. M. - Phys. Rev., 131, 2529(1963).
13. J. C. Slater - Quantum Theory of Atomic Structure - Mc Graw-Hill Book Company, Inc. - Vol. II (1960).