

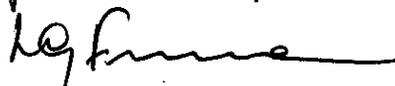
Vibrações de Rede e Ligas Binárias - Um  
Modelo Baseado no Funcional de Densi-  
dade

Marco Aurélio Boselli

Orientador: Luiz Guimarães Ferreira

Este exemplar corresponde à versão final  
da tese de doutorado defendida pelo  
aluno Marco A. Boselli e aprovada pela  
Comissão Julgadora.

Camp 28 de fevereiro de 1997

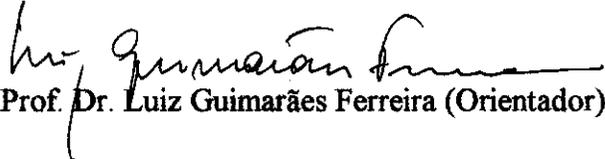
  
ORIENTADOR

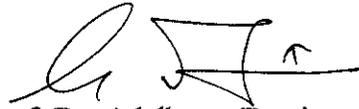
Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências -  
outubro de 1996

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE**  
**MARCO AURÉLIO BOSELLI**

DATA: 07 / 10 / 96

BANCA EXAMINADORA:

  
- Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (Orientador)

  
- Prof. Dr. Adalberto Fazzio

  
- Profa. Dra. Sonia Frota Pessoa

  
- Prof. Dr. Alex Antonelli

  
- Prof. Dr. Sergio Gama

## Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação nestes anos e pela grande paciência apresentada neste tempo.

À Cris por tudo...

Aos amigos Bajay, Sieg, Nilton, Manoel, Cristóvão, Bettega, Andréia, Ronaldo ...

Pela amizade.

A todo o pessoal do bloco D pelo convívio agradável neste tempo.

À Maria Ignez, Márcia e Armando, pelo apoio na secretaria da Pós-Graduação.

E por fim ao pessoal da república 685, por tempos bons.

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da Capes.



## Abstract

By modelling the kinetic-exchange-correlation functional it is possible to find a Hamiltonian for alloying and lattice vibrations consisting of pair interactions plus a homogeneous gas term. The pair interaction, not purely electrostatic, or based on a dielectric constant, depends on the kinetic-exchange-correlation energy. By parameterizing the pair interaction in the reciprocal or real space with cubic splines one obtains a simple scheme for fitting experimental and first-principles data.

# Conteúdo

<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Conteúdo</b>	<b>v</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Teoria</b>	<b>6</b>
1.1 Teorema do Funcional de Densidade . . . . .	6
1.2 Funcional de Densidade Proposto . . . . .	9
1.2.1 Base do Modelo . . . . .	9
1.2.2 Estimativa do parâmetro $\alpha$ . . . . .	11
1.2.3 Minimização de Energia - Princípio Variacional . . . . .	12
1.2.4 O Termo de Gás Homogêneo . . . . .	15
<b>2 Dinâmica de Rede</b>	<b>17</b>
2.1 Matriz Dinâmica . . . . .	18
2.1.1 Equação de Movimento . . . . .	21
2.2 Alcance da Interação . . . . .	26
2.3 Expansão do termo de Interação $H$ . . . . .	30
2.3.1 “Fitting” no Espaço Recíproco . . . . .	31
2.3.2 “Fitting” no Espaço Direto . . . . .	35
<b>3 Ligas Metálicas Binárias</b>	<b>39</b>
3.1 Diagrama de Fase da Liga Cu-Au . . . . .	39
3.2 O Termo de Interação de Pares $H_{ij}$ . . . . .	41

3.3	Restrições a $H_{ij}$ . . . . .	41
3.4	<i>Fitting</i> para o Sistema Cu-Au . . . . .	43
	<b>Conclusão</b>	<b>49</b>
<b>A</b>	<b>Velocidade do som por deslocamento dos átomos vs por deformação da rede</b>	<b>51</b>
A.1	Energia . . . . .	51
A.2	Energia cinética . . . . .	51
A.3	Velocidade do Som . . . . .	52
A.4	Deformação por “strain” . . . . .	52
<b>B</b>	<b>Energia Total</b>	<b>57</b>
<b>C</b>	<b>Fônons em Cristais Iônicos</b>	<b>60</b>
<b>D</b>	<b>Termo de Primeira Ordem na Expansão da Matriz Dinâmica</b>	<b>62</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>64</b>

# Introdução

Os dados experimentais sobre o espectro de vibrações cristalinas (fônons) e sobre a Termodinâmica das Ligas Binárias (diagramas de fase, entalpia de formação dos compostos intermetálicos) são abundantes e necessitam da sistematização fornecida pelos modelos teóricos. Para as vibrações cristalinas há um conjunto grande de modelos semi-empíricos (“shell model, valence force field” [1], etc) muito bem sucedidos, porém sem vínculo com a física quântica de muitos elétrons. Para as ligas, o modelo de Ising é perfeito, desde que as interações sejam de curto alcance, o que nem sempre acontece. Além disso, os parâmetros da Hamiltoniana de Ising só podem ser deduzidos da física quântica por comparação com os cálculos de primeiros princípios na aproximação da Densidade Local (LDA).

Os cálculos por primeiros princípios, baseados nas equações de Kohn e Sham [2], oferecem uma maneira de sistematizar e entender os resultados experimentais [3, 4, 5, 6], mas tem um defeito: são muito demorados quando se faz necessária a solução de um número muito grande de átomos.

Para superar esta limitação imposta pelos cálculos LDA a saída mais comum tem sido o uso de esquemas semi-empíricos (com maiores ou menores justificativas na mecânica quântica).

Recentemente houve grande interesse por esse tipo de esquema, que levou diversos autores à proposição de vários modelos de potenciais interatômicos, para cálculos de propriedades tanto de metais (e ligas) como de semicondutores. De um modo geral estes modelos podem ser colocados em duas formas básicas de interação entre os átomos (ou íons): potenciais de dois corpos (ou pares) e potenciais de muitos corpos<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Quando escrevemos dois corpos ou  $N$  corpos, no caso dos potenciais, queremos nos referir especificamente à interação entre os íons (ou caroços, se for o caso) formadores da rede. Um potencial de dois corpos leva em conta a interação de um dubleto de íons, o de três corpos um

O potencial de dois corpos tem uma forma geral do tipo

$$E = \sum_{ij} \phi_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) .$$

Aqui  $\phi_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  é em geral algum tipo de função da distância entre dois átomos da rede ( $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ). Esta é a forma mais simples de se exprimir um potencial interatômico, e seu uso em sólidos não é novo [7]. Este tipo de potencial é geralmente aplicado em metais simples (das duas primeiras colunas da tabela periódica). Mas existem também formulações voltadas para materiais com ligações covalentes entre os átomos constituintes (semicondutores como *Si* e *Ge* são exemplos) [8]. O maior problema destes potenciais simples é a sua impossibilidade de prever corretamente a pressão de Cauchy ( $C_p = C_{12} - C_{44}$ ). É característica intrínseca destes potenciais que  $C_p$  seja nulo, mas isto só é observado em cristais altamente iônicos [9]. Os metais e semicondutores, em geral, não atendem este fato, em sua grande maioria pode se medir  $C_{12} \neq C_{44}$ .

Uma forma de resolver esta limitação imposta pelas constantes elásticas pode ser a introdução de um termo dependente do volume (ou da densidade eletrônica) na energia de interação entre os átomos.

$$E = F(\Omega) + \sum_{ij} \phi_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) .$$

Aqui  $F$  é uma função do volume (ou da densidade eletrônica) e  $\phi_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  um potencial de interação adequado<sup>2</sup>. Este termo foi primeiramente introduzido de forma empírica [10].

Por um lado, se a introdução pura e simples de um termo dependente do volume pode resolver a discrepância entre a pressão de Cauchy calculada e a medida, por outro pode levar o modelo a uma inconsistência na determinação das constantes elásticas, que podem ser calculadas de duas maneiras. A primeira é a partir da velocidade do som (frequência de fônons nas regiões próximas do centro da Zona de Brillouin). A segunda é usando a deformação do cristal. Se a função do volume for construída sem ter estas duas possibilidades em mente poderá levar o modelo ao

---

triplete de íons, ... Não confundir com o problema usual da física de muitos elétrons.

<sup>2</sup>Aqui apresentamos  $\sum_{ij} \phi_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  como um potencial de dois corpos por simplicidade, não há restrições a potenciais de 3,4 ou  $N$  corpos.

paradoxo de calcular constantes elásticas distintas para um único material, com o uso de cada um destes dois métodos.

Este paradoxo das constantes elásticas já havia sido notado no trabalho de Maeda *et al.*[10] por Finnis e Sinclair [11]. Para fugir deste problema estes autores formularam um outro tipo de potencial, agora com inspiração “tight-binding” (TB). Isto é feito supondo-se a existência de uma estrutura de bandas nos metais sem calcular, contudo, esta estrutura de bandas. Esta é uma argumentação comum aos potenciais semi-empíricos do tipo TB. Neste caso a função  $F$  é melhor descrita como função da densidade eletrônica. Particularmente, para Finnis e Sinclair,  $F$  é uma função de  $\sqrt{\rho}$  (sendo  $\rho$  a densidade eletrônica), escolhida desta forma para imitar uma estrutura de bandas do tipo *tight-binding*.

Uma outra forma de introduzir  $F$  dependente das características locais no sólido foi feito no “Embedded Atom Method” (EAM) por Daw e Baskes[12]. Estes autores também usam uma forma geral de função dependente da densidade somada ao potencial de dois corpos, mas agora buscam a justificativa no funcional de densidade. Este modelo tem sido aplicado com sucesso a superfícies e defeitos em metais [12] e ligas metálicas binárias [13]. Uma extensão deste modelo foi feita para materiais covalentes (silício em especial)[14]. Neste último a função  $F$  sofreu uma modificação na sua simetria esférica para atender ao cálculo correto das constantes elásticas do silício. Isto foi feito com a introdução de uma dependência angular em  $F$ , segundo o autor justifica, para acertar a ligação química direcionada do silício ou a *bonding-bending* (ligações tortas...).

Esta denominação *bonding-bending* (Keating [1] Kane [15]) vem de um dos termos do modelo *valence force field*. Estamos agora entrando na segunda maneira de tratar um potencial interatômico, o potencial de *muitos íons*. De forma geral estes potenciais podem ser colocados na forma

$$E = \sum_i V_1(\vec{r}_i) + \sum_{i,j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

O termo  $V_1$  é usualmente associado a um potencial externo,  $V_2$  é o potencial de pares  $\phi_{ij}$ . A novidade fica para  $V_3, \dots, V_N$ , uma característica usual destes potenciais é incluir de alguma maneira o ângulo entre as interações entre os átomos  $ij$  e  $jk$ , no caso de três corpos,  $ij, jk, kl$  e  $li$ , no caso de quatro corpos e assim por diante.

Esses modelos, que levam em conta forças angulares, são preferencialmente aplicados a metais de transição e semicondutores. No caso dos metais acredita-se que a presença dos elétrons no estado  $d$  dão origem a forças angulares entre os íons constituintes [16, 17, 18]. Já nos semicondutores este aparato vem sendo usado desde Keating, e são frequentes as citações na literatura da área que não é possível tratar semicondutores sem que haja a introdução das interações de vários corpos [19, 20, 21, 22].

Dentro desta nova proposta é possível destacar alguns modelos semi-empíricos do gênero *tight-binding* para metais aplicados no estudo de propriedades estruturais, superfícies e defeitos em cristais [22, 23, 24, 25].

O interesse pelos semicondutores não foi menor. Publicações de potenciais interatômicos voltados para cálculos estruturais no silício [20, 21, 26, 27, 28, 29], principalmente, podem ser encontradas. As duas características mais comuns aos modelos de potenciais dedicados a estes materiais são o uso de potenciais de muitos corpos como forma de interação entre os átomos e a suposição de curto alcance para estas interações [30].

Esses potenciais se caracterizam mais como uma construção *ad hoc* do que como uma dedução partindo de princípios físicos, e possuem, portanto, pouca vínculo com a mecânica quântica. Além disso não há comprovação de que a expansão da interação de muitos íons, mesmo quando correta, seja rapidamente convergente. No caso do EAM este comentário não se aplica. Este modelo tem uma justificativa dentro do funcional de densidade, e não utiliza a expansão de muitos íons. A crítica que poderia ser feita é que este modelo exige a parametrização de duas funções (a dependente da densidade e o potencial de dois íons) ao mesmo tempo, o que nem sempre é uma tarefa simples.

Neste trabalho vamos propor um modelo semi-empírico que tenha uma fundamentação ligada à mecânica quântica, e que seja capaz de vencer alguns dos problemas apontados (velocidade de cálculo). Aqui isto também será feito pelo funcional de densidade, semelhante nos fundamentos ao EAM.

Os requisitos básicos para o sucesso de um esquema deste tipo serão a velocidade de cálculo (possibilidade de calcular muitas configurações de uma liga em um tempo razoável) e um cálculo quantitativo acurado.

A intenção é produzir um esquema de interpolação onde seja possível introduzir

valores físicos conhecidos (entalpias de formação dos intermetálicos, freqüências de fônons, constantes elásticas, etc.) e com isto obter informações sobre configurações que não são bem determinadas ou conhecidas apenas teoricamente. Ou ainda utilizar valores calculados por primeiros princípios, no lugar dos valores medidos experimentalmente, como *input* e explorar mais estes resultados por meio de um procedimento mais rápido computacionalmente, chegando a resultados que não foram possíveis antes.

Foi com este objetivo de encontrar um método rápido e simples, sem perder o vínculo com a mecânica quântica de muitos elétrons que iniciamos este trabalho. Aqui será construído um modelo semi-empírico, baseado no funcional de densidade. O desenvolvimento do modelo levará a interação entre átomos a ter a forma de um potencial de pares somado a um termo dependente do volume. Para testar esta proposição estudaremos a viabilidade deste modelo no tratamento de semicondutores (neste ponto ainda resiste a idéia que semicondutores não podem ser descritos por potenciais de pares), e a sua qualidade no estudo de ligas binárias.

A organização da escrita foi feita da forma que segue. No primeiro capítulo será feito o desenvolvimento do modelo teórico, começando com o formalismo do funcional de densidade, seguindo com a proposição do modelo e finalizando com seu desenvolvimento. No segundo capítulo faremos uma aplicação deste no estudo de vibrações de rede, e o teste de viabilidade para semicondutores. No último capítulo o assunto será ligas metálicas. Faremos um estudo da liga de Cu-Au com o cálculo das entalpias de formação de alguns compostos desta liga.

# Capítulo 1

## Teoria

### 1.1 Teorema do Funcional de Densidade

No estudo dos sólidos é fundamental um correto tratamento das interações microscópicas. Neste sentido uma descrição de sistemas de muitas partículas tem sido um dos desafios da física. Soluções analíticas da equação de Schrödinger só são possíveis para um número pequeno de sistemas muito simples. Por outro lado, soluções numericamente exatas podem ser encontradas apenas para um pequeno número de átomos e moléculas, o que torna este tipo de tratamento pouco aplicável a sólidos. Portanto, muitos casos de interesse tem sido tratados com modelos de Hamiltoniano ou esquemas computacionais simplificados.

Um importante progresso desta área foi o Funcional de Densidade [31]. Muitos os cálculos modernos de estrutura eletrônica são baseados nesta teoria quando descrevem a interação de muitos elétrons, particularmente quando o interesse é centrado nos sólidos quase todos os cálculos se baseiam nesta teoria. Segundo este procedimento as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser expressas como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental. Estas propriedades podem ser determinadas pelo conhecimento apenas da densidade de elétrons.

Dentro deste novo esquema a densidade passa a ser a variável básica no estudo de um sistema no lugar da função de onda (solução da equação de Schrödinger). Como veremos a seguir para um dado potencial podemos associar uma única densidade e para cada densidade um único potencial.

Segue uma dedução exata segundo o princípio variacional para a energia do estado

fundamental de um gás de elétrons não homogêneo. Aqui a densidade  $n(\vec{r})$  é a variável do funcional. Dentro deste princípio entra um funcional universal  $F[n]$ , que se aplica a todos os sistemas eletrônicos no estado fundamental não importando a forma do potencial externo.

Considere uma coleção com um número arbitrário de elétrons, fechados numa caixa grande e movendo-se sobre influência de um potencial externo  $v(\vec{r})$  e repulsão Coulombiana mútua. O Hamiltoniano terá a forma

$$H = T + V + U \quad (1.1)$$

onde

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.2)$$

$$V \equiv \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.4)$$

No que segue é suposto (por simplicidade) que estamos tratando de casos em que o estado fundamental não é degenerado. Escrevemos a densidade do estado fundamental  $\Psi$  como

$$n(\vec{r}) = (\Psi, \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Psi) ,$$

que é um funcional de  $v(\vec{r})$ .

Será mostrado que  $v(\vec{r})$  é um único funcional de  $n(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.

A prova consistirá em redução ao absurdo. Suponha que um outro potencial  $v'(\vec{r})$  diferente de  $v(\vec{r})$ , com estado fundamental  $\Psi'$  dá origem a uma mesma densidade  $n(\vec{r})$ . Cabe mencionar que  $\Psi'$  não pode ser igual a  $\Psi$  (a menos que  $v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) = \text{constante}$ ) uma vez que estes estados satisfazem diferentes equações de Schrödinger. Então se escrevermos os Hamiltonianos e as energias associadas a  $\Psi$  e  $\Psi'$  como  $H, H'$  e  $E, E'$ , temos pela propriedade de energia mínima do estado fundamental,

$$E' = (\Psi', H' \Psi') < (\Psi, H' \Psi) = (\Psi, (H + V' - V) \Psi) , \quad (1.5)$$

tal que

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (1.6)$$

Trocando as variáveis com linha e sem linha, encontramos da mesma maneira que

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} . \quad (1.7)$$

Adicionando 1.6 e 1.7 chegamos à inconsistência

$$E + E' < E + E'$$

Assim  $v(\vec{r})$  é (a menos de uma constante) um único funcional de  $n(\vec{r})$ ; uma vez que  $v(\vec{r})$  determina  $H$  podemos ver que o estado fundamental de um sistema de muitas partículas é um funcional único de  $n(\vec{r})$ .

Vimos que  $v(\vec{r})$  é um funcional de  $n$ . Então, uma vez que  $n(\vec{r})$  determina  $v(\vec{r})$ , também determina seu estado fundamental  $\Psi$ . Temos que  $\Psi$  é também um funcional de  $n(\vec{r})$ . Podemos definir

$$F[n] \equiv (\Psi, (T + U)\Psi) ,$$

onde  $F[n(\vec{r})]$  é um funcional universal, válido para qualquer potencial externo. Agora podemos definir, para um dado potencial  $v(\vec{r})$ , o funcional de energia

$$E_v[n] \equiv \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] . \quad (1.8)$$

Cabe mencionar ainda que para uma correta densidade  $n(\vec{r})$ ,  $E_v[n]$  iguala a energia do estado fundamental [31].

Resta mostrar que  $E[n]$  assume seu valor mínimo para a densidade  $n(\vec{r})$  correta, se restringirmos as possíveis soluções à condição

$$N[n] \equiv \int n(\vec{r})d\vec{r} = N .$$

Para um sistema com  $N$  partículas, o funcional de energia de  $\Psi'$

$$\varepsilon[\Psi'] \equiv (\Psi', V\Psi) + (\Psi', (T + U)\Psi')$$

tem seu mínimo no estado fundamental  $\Psi$ , relativo a variações arbitrárias de  $\Psi'$  nas quais o número de partículas do sistema é mantido constante. Em particular, seja  $\Psi'$  o estado fundamental associado a um potencial externo  $v'(\vec{r})$ . Então,

$$\varepsilon[\Psi'] = \int v(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F[n'] > \varepsilon[\Psi] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] .$$

Assim a propriedade de energia mínima do estado fundamental é estabelecida relativa a todos os funcionais de densidade  $n(\vec{r})$  associados a algum outro potencial  $v'(\vec{r})$ .

Se fosse possível conhecer  $F[n]$  teríamos uma descrição exata do estado fundamental do sistema em questão. Mas esta teoria apenas garante existência de um  $F[n]$ , não nos diz a sua forma (de fato não é possível conhecer a solução exata para o problema de muitos corpos). A maior parte das complexidades dos problemas de sistemas de muitos elétrons está associada com a determinação de um funcional universal  $F[n]$ .

## 1.2 Funcional de Densidade Proposto

Estaremos agora propondo, com base na teoria acima apresentada, um modelo semi-empírico para o funcional  $F[n]$ , que será usado no estudo de propriedades de sólidos. Estaremos especificamente interessados em vibrações de rede e descrição de ligas.

### 1.2.1 Base do Modelo

Considere um sistema formado por vários átomos. Seja  $\Omega$  o volume médio por átomo. Supomos cada átomo  $i$  tendo uma pseudo-densidade de caroço positiva  $p_i(\vec{r})$ , típica do átomo e não dependente da natureza química de sua vizinhança.

Os termos de energia de muitos elétrons componentes da energia total do sistema são dados por

(a) O termo de energia cinética, correlação e troca é dado por:

$$\text{KXC}[n(\vec{r})] = G(\Omega) + \alpha \int (n(\vec{r}) - \bar{n})^2 d^3r + \text{outros termos em } n(\vec{r})^2 \quad (1.9)$$

onde  $G(\Omega)$  é uma função do volume atômico e  $\bar{n}$  é a densidade volumétrica média dos elétrons. Por outros termos em  $n(\vec{r})^2$  ( $OT(n^2)$ ) entendemos qualquer ordem de derivada de  $n(\vec{r})^2$ . Como veremos mais adiante a forma específica não é importante para o desenvolvimento do modelo. Termos lineares em  $n(\vec{r})$  são necessários quando lidamos com um sólido iônico, o que não é o caso nas aplicações que vamos fazer.

O funcional aqui apresentado consiste em um termo de gás homogêneo  $G(\Omega)$  e uma série em termos de  $n^2(\vec{r})$  que leve em conta uma flutuação do gás de elétrons. O presente modelo, apesar de ter inspiração na teoria de Thomas-Fermi (TF) [32], é

capaz de prever ligações químicas para formar moléculas e tem um comportamento mais adequado em grandes  $r$ .

(b) O termo de energia eletrostática de interação elétron-próton é dado pela forma usual,<sup>1</sup>

$$\int \frac{n(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' .$$

(c) O termo de auto-energia eletrostática dos elétrons é dado por:

$$\frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' .$$

(d) O termo de energia de interação entre pseudo-caróços é dado por:

$$\frac{1}{2} \int \frac{p(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' .$$

Estaremos usando diretamente a interação entre pseudo caróços no lugar da energia de Madelung de interação entre cargas pontuais.

A energia total do sistema assume, então, a forma<sup>2</sup>:

$$E = KXC[n] - \int \frac{n(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{p(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$$

Em conexão com a seção anterior o funcional de energia  $F[n]$ , ali proposto de forma genérica como uma função universal, nesta nova proposta entra como:

$$F[n] = KXC[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' .$$

Convém notar que, na aproximação da densidade local, o funcional de energia cinética de Thomas-Fermi se escreve

$$K[n] = \beta \int n^{5/3} d\vec{r} = \beta V \bar{n}^{5/3} + \frac{5}{9} \beta \bar{n}^{-1/3} \int (n - \bar{n})^2 d\vec{r} + \text{ordens superiores} ,$$

<sup>1</sup>Estaremos usando no decorrer deste trabalho unidades atômicas de Hartree (constante de Planck  $\hbar = 1$ , e unidade de carga elétrica  $e = 1$  e massa do elétron  $m = 1$ ). Neste sistema a unidade de energia corresponde a  $e^2/a$ , que é  $2 \times$  a energia de ionização do elétron da órbita de Bohr do átomo de hidrogênio.

<sup>2</sup>O termo linear em  $n(\vec{r})$  é aqui devido à interação Coulombiana. Poder-se-ia adicionar um termo devido a um *potencial de exchange* que seria responsável pelo caráter iônico do sólido. Em nossas aplicações do método (sólidos metálicos ou covalentes) este termo é dispensado.

onde  $\beta$  é uma constante de dimensionalidade (em unidades atômicas  $\beta = 1$ ). Compare com a presente proposição

$$\text{KXC}[n(\vec{r})] = G(\Omega) + \alpha \int (n(\vec{r}) - \bar{n})^2 d\vec{r} + \text{outros termos em } n(\vec{r})^2 .$$

Note que  $\alpha$  é uma função da densidade média (compare as duas equações acima). Como a dependência com  $\bar{n}$  é fraca, supomos que  $\alpha$ , e outras possíveis constantes que venham a aparecer em  $\text{KXC}[n]$  são universais.

Temos aqui estabelecida a forma geral do funcional de energia total. Nas próximas seções estaremos determinando a energia mínima e uma forma usual para este modelo.

### 1.2.2 Estimativa do parâmetro $\alpha$

Podemos estimar o parâmetro  $\alpha$  do funcional de densidade para um modelo simplificado de átomo. Para tanto supomos a densidade do pseudo-carço da forma  $p(\vec{r}) = z\delta(\vec{r})$  e consideramos os átomos distantes a ponto de  $\bar{n} = 0$ . Minimizando a energia obtemos

$$2\alpha n(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \lambda .$$

Aqui  $\lambda$  impoem a condição  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = \text{constante}$ . Nesta situação quando  $\vec{r} \rightarrow \infty$ ,  $n(\vec{r})$  e as duas integrais da equação acima tendem a zero e como resultado  $\lambda = 0$ . Tomando o Laplaciano da equação acima obtemos

$$\alpha \nabla^2 n(\vec{r}) - 2\pi n(\vec{r}) + 2\pi p(\vec{r}) = 0 ,$$

que tem solução da forma

$$n(\vec{r}) = \frac{ze^{-\gamma r}}{2\alpha r} \quad \text{com } \gamma = \left(\frac{2\pi}{\alpha}\right)^{1/2} .$$

Para um átomo de hidrogênio ( $z = 1$ ) podemos calcular a largura média (Integral no espaço densidade de probabilidade) da núvem eletrônica.

$$\int r^2 n(r) d\vec{r} = \frac{3\alpha}{\pi} ,$$

que comparada à verdadeira densidade eletrônica para um elétron do átomo de hidrogênio no estado fundamental  $n_v(r) = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = e^{-2r}/\pi$  (unidades atômicas) com largura

$$\int r^2 n_v(r) d\vec{r} = 3 ,$$

Por comparação encontramos  $\alpha = \pi$ .

### 1.2.3 Minimização de Energia - Princípio Variacional

Agora vamos minimizar a energia total. Inicialmente usaremos o princípio variacional com o método dos multiplicadores de Lagrange para chegar à condição de mínimo de energia. Usando a equação de Poisson na condição de energia mínima chegaremos a uma relação entre a densidade de pseudo caroços  $p(\vec{r})$  e eletrônica  $n(\vec{r})$ .

Segue a dedução da energia mínima.

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta [n(\vec{r})]} - \lambda \frac{\delta}{\delta [n(\vec{r})]} \int n(\vec{r}) d\vec{r} = 0$$

onde o multiplicador de Lagrange  $\lambda$  assegura que o número de cargas no sistema permaneça constante ( $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = \text{constante}$ ), procedimento semelhante ao anterior quando estimávamos o parâmetro para um modelo simplificado de átomo.

Derivando a expressão para energia mínima chegamos à expressão:

$$2\alpha [n(\vec{r}) - \bar{n}] + \frac{\delta OT(n^2)}{\delta n} + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} - \int \frac{p(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} = \lambda. \quad (1.10)$$

No que segue estaremos determinando o valor de  $\lambda$ . Integrando 1.10 no volume de uma cela unitária temos

$$2\alpha \int_{cela} [n(\vec{r}) - \bar{n}] d\vec{r} + \int_{cela} \frac{\delta OT(n^2)}{\delta n} d\vec{r} + \int \int_{cela} \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \int_{cela} \frac{p(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = \lambda.$$

O primeiro termo da equação acima juntamente com  $OT(n^2)$  são nulos. Impondo a relação entre cargas positivas e negativas na célula cristalina (o número de prótons e elétrons deve ser o mesmo)

$$\int_{cela} \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} = \int_{cela} \frac{p(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}.$$

Desta forma  $\lambda = 0$  obrigatoriamente.

Agora prosseguimos, tomando o Laplaciano da energia mínima temos:

$$\nabla^2 \left[ 2\alpha [n(\vec{r}) - \bar{n}] + \frac{\delta OT(n^2)}{\delta n} + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} - \int \frac{p(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \right] = 0.$$

Lembrando a equação de Poisson ( $\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -4\pi\rho$ ) e sua solução ( $\Psi(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ ) podemos chegar a uma relação entre  $n(\vec{r})$  e  $p(\vec{r})$ :

$$\alpha \nabla^2 n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \nabla^2 \frac{\delta OT(n^2)}{\delta n} - 2\pi n(\vec{r}) + 2\pi p(\vec{r}) = 0 \quad (1.11)$$

ou sua transformada de Fourier

$$-\alpha \vec{k}^2 n(\vec{k}) - \frac{\vec{k}^2}{2} \frac{\delta OT}{\delta n} - 2\pi n(\vec{k}) + 2\pi p(\vec{k}) = 0 \quad (1.12)$$

chegamos a

$$p(\vec{k}) = n(\vec{k}) + \vec{k}^2 \frac{\alpha}{2\pi} n(\vec{k}) + \frac{\vec{k}^2}{4\pi} \frac{\delta OT}{\delta n} .$$

Ou de maneira mais condensada (agrupando a solução para o primeiro termo de KXC[n] com a solução para os termos de ordem superior)

$$p(\vec{k}) = n(\vec{k}) + \vec{k}^2 K(k^2) n(\vec{k}) \quad (1.13)$$

onde  $K(k^2)$  é suposto um núcleo universal relacionado com os termos quadráticos do funcional de energia. A relação acima entre  $p(\vec{k})$  e  $n(\vec{k})$  é conseqüência da forma quadrática em  $n$  do funcional e da minimização da energia. Podemos ainda escrever a densidade de pseudo-carços e a densidade eletrônica de um sistema como a soma das densidades de seus componentes

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) \quad p(\vec{r}) = \sum_i p_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) \quad (1.14)$$

onde  $\vec{r}_i$  é a posição de equilíbrio do átomo  $i$ .

Voltemos um pouco para a condição de energia mínima 1.10. A intenção é levá-la para uma forma mais simples. Multiplicando 1.10 por  $[n(\vec{r}) - \bar{n}]$  e integrando no volume temos:

$$2\alpha \int [n(\vec{r}) - \bar{n}]^2 d\vec{r} + OT(n^2) + \int \int \frac{n(\vec{r}') [n(\vec{r}) - \bar{n}]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \int \frac{p(\vec{r}') [n(\vec{r}) - \bar{n}]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = 0 . \quad (1.15)$$

desmembrando

$$2\alpha \int [n(\vec{r}) - \bar{n}]^2 + OT(n^2) + \int \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \int \frac{p(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \bar{n} \int \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \bar{n} \int \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = 0 .$$

Novamente os dois últimos da equação acima se cancelam. Assim podemos reagrupar a nossa condição de energia mínima

$$\int \int \frac{p(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = 2\alpha \int [n(\vec{r}) - \bar{n}]^2 + OT(n^2) + \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' .$$

Finalmente podemos escrever de forma geral a energia mínima segundo o funcional adotado

$$U = E_{\min}[n(\vec{r})] = G(\Omega) - \frac{1}{2} \int \int \frac{p(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{p(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' . \quad (1.16)$$

Temos, para um cristal com átomos  $i$  e  $j$  na cela unitária com volume  $N\Omega$  e vetores do espaço recíproco  $\vec{g}$ , a energia total já minimizada nos termos acima discutidos assume a forma

$$E = G(\Omega) + \frac{1}{N\Omega} \sum_{i,j} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{ij}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (1.17)$$

onde<sup>3</sup>

$$H_{ij}(g^2) = \frac{2\pi K(g^2)}{1 + g^2 K(g^2)} p_i(g^2) p_j(g^2) \quad (1.18)$$

e  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  (os detalhes de passagem acima estão no apêndice B).

Temos agora uma forma prática para o funcional de energia total. Este consiste em dois termos. O primeiro é o termo de gás homogêneo  $G(\Omega)$ , que é de fato um termo de interações de muitos corpos, e será visto com mais detalhes na próxima seção. O segundo é semelhante a um potencial de interação de pares<sup>4</sup>, já antigo na literatura [7, 33].

Observe que, devido ao fato de  $K(g^2)$  ser positivo (energia cinética), a interação  $H$  é restrita pelas equações:

$$H_{ii} > 0 \quad e \quad H_{ij} = \pm [H_{ii} H_{jj}]^{1/2}$$

Por outro lado, é sempre possível subtrair de  $H$  uma parte de curto alcance (no espaço real) correspondente a uma interação de pares para uma distância interatômica menor que o raio atômico. Esta subtração não altera a energia do sólido, mas é suficiente para cessar as restrições acima e  $H_{ii}$ ,  $H_{jj}$  e  $H_{ij}$  podem ser parametrizadas independentemente e não são necessariamente positivas. A forma particular de expansão do termo  $H_{ij}$  será discutida juntamente com as aplicações, nos próximos capítulos.

<sup>3</sup>Adotamos aqui o sistema de unidades atômicas de Hartree. Em Rydberg teríamos  $2 \times$  Hartree ( $2\pi \rightarrow 4\pi$ ).

<sup>4</sup>Este também é um termo de interação de muitos corpos do ponto de vista da física de um sistema de muitos elétrons. A denominação potencial de pares vem da interação entre os caroços iônicos que é tomada aos pares (dubleto).

### 1.2.4 O Termo de Gás Homogêneo

A função  $G(\Omega)$  é um termo de interação de muitos corpos. Esta função é bastante difícil de teorizar, ela leva em conta as energias cinética, correlação e troca (KXC) de uma nuvem eletrônica que teve subtraído os elétrons de caroço e ainda tomada uma média espacial. Tudo isto em uma única e simples função.  $G(\Omega)$  é responsável pela diferença  $c_{12} - c_{44}$  ser diferente de zero. Só pode ser omitida, portanto, para cristais altamente iônicos onde as relações de Cauchy são válidas, como discutido por Born e Huang [9]. No caso de metais e semicondutores a igualdade de Cauchy  $c_{12} = c_{44}$  quase nunca é satisfeita. Portanto o termo de gás homogêneo é indispensável.

No caso de vibrações de rede, em particular, não precisamos conhecer uma forma para  $G(\Omega)$ . Isto porque precisamos conhecer apenas a derivada segunda da energia com relação à posição  $\vec{r}_i$  dos átomos, e isto está totalmente contido no termo de interação de pares. A existência de  $G(\Omega)$  deve ser levada em conta e precisamos apenas supor que a função atingirá um valor que seja suficiente para levar a energia ao mínimo no parâmetro de rede do equilíbrio. O valor específico de  $G(\Omega)$  em que isto ocorre não interessa no caso de cálculo de fônons.

No caso de ligas a função  $G(\Omega)$  será parametrizada como

$$G(\Omega) = Y_0\Omega^p + Y_1\Omega^q . \quad (1.19)$$

Onde  $\Omega$  é o volume por átomo,  $p$  e  $q$  são supostas negativas e universais e  $Y_0$  e  $Y_1$  dependem do composto intermetálico em questão. Por exemplo, estas duas variáveis podem assumir valores diferentes para compostos como  $Cu_3Au$  ( $L1_2$ ) e  $Cu_3Au$  ( $DO_{22}$ ). São compostos com a mesma proporção de átomos nos diferentes metais, mas com estrutura cristalina diferentes.

Há duas equações determinando os valores de  $Y_0$  e  $Y_1$ . A primeira é a condição de equilíbrio para variações do volume  $\Omega$ . Igualando a derivada a zero:

$$0 = pY_0\Omega^p + qY_1\Omega^q + \Omega \sum_{i,j} \sum_{g \neq 0} \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}) \frac{d}{d\Omega} \left[ \frac{H_{ij}(g^2)}{N\Omega} \right] \quad (1.20)$$

A segunda equação é mais inusitada. As constantes elásticas podem ser calculadas de duas maneiras diferentes. Uma delas é tomando derivadas segundas da energia em relação aos componentes do tensor de "strain" que deformam a rede. A outra maneira é o método de comprimento de ondas longas [9] (é equivalente a considerar

as velocidades do som no centro da zona  $\Gamma$ , que podem ser calculadas a partir de derivadas segunda da energia em relação aos vetores posição  $\vec{r}_{ij}$ ). Por uma questão de consistência do modelo estas duas formas de cálculo deve levar a um único resultado. Para tanto a condição de consistência é (apêndice A):

$$0 = p(p-1)Y_0\Omega^p + q(q-1)Y_1\Omega^q - 2\frac{1}{N\Omega} \sum_{ij} H_{ij}(0) . \quad (1.21)$$

Este é o modelo com o qual trabalharemos. A sua forma final é uma consequência do princípio variacional aplicado ao funcional de densidade, juntamente com as suposições feitas para a pseudo densidade de caroço e a imposição de  $\int n(\vec{r})d\vec{r} = \int p(\vec{r})d\vec{r}$ .

Neste ponto podemos comentar duas críticas muito comuns aos potenciais de pares, relativa à pressão de Cauchy e a determinação das constantes elásticas. Dentro deste modelo é possível obtermos  $C_{12} \neq C_{44}$ , e mais, o cálculo das constantes elásticas por métodos diferentes é feito consistentemente.

Outra crítica usual é relativa à inadequação de um potencial de pares para o tratamento de semicondutores. A resposta a isso fica adiada até o próximo capítulo. Uma última restrição é relacionada à necessidade de se conhecer o volume por átomo. Para isto não temos resposta, esta é realmente uma limitação do modelo, mas é menos grave que as outras limitações acima mencionadas, e para as quais foi possível encaminhar soluções.

## Capítulo 2

# Dinâmica de Rede

Faremos neste capítulo uma aplicação do modelo desenvolvido em dinâmica de rede. Começaremos com a dedução das equações de movimento clássicas. Faremos um estudo empírico do alcance da interação entre átomos nos metais e semicondutores. Por fim faremos *fittings* da dispersão de fônons no espaço recíproco (Au e Cu) e no espaço direto (Ge e Si).

No que segue estaremos usando a *aproximação adiabática* (ou método de Born-Oppenheimer) [34, 35]. Esta consiste em dividir um problema de estado sólido em duas partes, uma formada pelo movimento dos elétrons numa rede estacionária deformada e outra pelo movimento dos íons com os elétrons se adaptando instantaneamente à posição dos íons. Esta aproximação é baseada no argumento de que elétrons e íons tem massas diferentes (a dos íons bem maior). Os íons só podem responder lentamente a uma mudança na configuração eletrônica, enquanto os elétrons respondem instantaneamente a mudanças na posição dos íons. Assim, por onde quer que o movimento dos elétrons se faça presente, estaremos apenas interessados na posição instantânea dos íons. Com isto podemos tratar o problema dos fônons (movimento dos íons em torno de suas posições de equilíbrio), como um problema do estado fundamental do gás de elétrons.

## 2.1 Matriz Dinâmica

Considere a energia do cristal na forma que foi determinada anteriormente,

$$E = G(\Omega) + \frac{1}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) ,$$

onde  $\vec{g}$  é um vetor do espaço recíproco.

Considere também um deslocamento dos átomos

$$\text{Re } \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) ,$$

onde  $\alpha$  designa um átomo por célula unitária de origem (base),  $\vec{K}$  é um vetor de onda e  $i$  designa um vetor da rede de Bravais. A nova posição dos átomos passa a ser:

$$\vec{R}_{i\alpha} \rightarrow \vec{R}_{i\alpha} + \text{Re } \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha})$$

onde os átomos  $\alpha$  são deslocados diferentemente.

Por causa da deformação, o cristal passa a ter a “célula unitária” (ou uma supercélula) muito maior, com  $M$  células originais. Veja um esquema simplificado de como isto ocorre em uma rede linear monoatômica na figura(2.1). Na situação (a) cada átomo repete um padrão de posição. Já na situação (b), após o deslocamento, cada dez átomos repetem um padrão de posição. Neste exemplo simples nossa nova célula possui dez células originais. Num caso genérico em três dimensões a nova célula cristalina precisa ser composta de  $M$  células originais para ser possível formar um padrão de posições. Assim uma célula deformada é composta de várias (no caso  $M$ ) células originais.

A energia dessa nova célula (com os átomos deslocados) passa a ser

$$E = G(\bar{n}) +$$

$$\frac{1}{MN\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ i,j}} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - \vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta} + \vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}} - \vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}})$$

Esta energia pode ser expandida em série de Taylor em termos dos deslocamentos. O termo de ordem zero é a energia da rede estacionária, e não é de interesse no estudo do movimento dos íons. O termo de ordem um é a derivada primeira da energia em

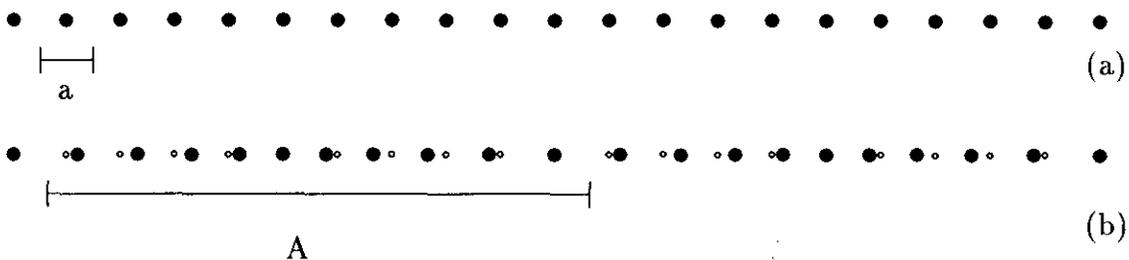


Figura 2.1: (a) rede com átomos nas posições de equilíbrio; (b) átomos deslocados da posição de equilíbrio, os círculos menores marcam as posições de equilíbrio.

relação ao deslocamento dos íons. Fisicamente isto é igual à força exercida em um dado átomo por todos os outros, quando cada um está em sua posição de equilíbrio. Esta força é identicamente nula, pois não há força resultante em qualquer átomo no equilíbrio. Matematicamente este fato se expressa por uma soma sobre um *seno* (função ímpar) num espaço simétrico, sendo nula portanto (apêndice D).

O termo de interesse fica sendo o de segunda ordem, uma vez que não estaremos tratando neste trabalho efeitos anarmônicos. Portanto nossa expansão será truncada no termo de segunda ordem. Estaremos dentro da aproximação harmônica [34, 35, 36]

A expansão até segunda ordem fica, então:

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2MN\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ i,j}} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - \vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta}) \times \\ (\vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}} - \vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}})^2$$

O fator  $\cos(\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - \vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta})$  pode ser substituído por  $\exp(i\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - i\vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta})$  porque na soma em  $\vec{g}$  temos também  $-\vec{g}$ . Estamos somando num espaço simétrico e a soma nos senos é nula. Assim

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2MN\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ i,j}} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{H_{\alpha\beta}(g^2)}{4} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - i\vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta}) \times \\ [\vec{g} \cdot \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) + \vec{g} \cdot \vec{D}_\alpha^* \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) \\ - \vec{g} \cdot \vec{D}_\beta \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}) - \vec{g} \cdot \vec{D}_\beta^* \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta})]^2$$

Usando a propriedade

$$\sum_i \exp[i(\vec{g} + \vec{K}) \cdot \vec{R}_{i\alpha}] = M \delta_{\vec{g} + \vec{K}, \vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha)$$

onde  $\vec{G}$  são vetores recíprocos da rede original e  $\vec{R}_\alpha$  são vetores de posição originais para átomo  $\alpha$ , os únicos termos que sobrevivem após somar em  $i, j$  são<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} = & + \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G}}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} - \vec{K}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{D}_\alpha \cdot (\vec{G} - \vec{K}) (\vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{D}_\beta^* \\
 & + \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G}}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{D}_\beta \cdot (\vec{G} + \vec{K}) (\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{D}_\alpha^* \\
 & - \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G} \neq 0}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{D}_\alpha \cdot \vec{G}\vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha^* \\
 & - \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G} \neq 0}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{D}_\beta \cdot \vec{G}\vec{G} \cdot \vec{D}_\beta^*
 \end{aligned}$$

Nas somas acima trocando  $\alpha$  por  $\beta$  e  $\vec{G}$  por  $-\vec{G}$  o primeiro termo fica igual ao segundo e o quarto termo é igual ao terceiro. As somas acima podem ser escritas de forma mais simples

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} = & + \frac{1}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G}}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{D}_\beta \cdot (\vec{G} + \vec{K}) (\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{D}_\alpha^* \\
 & - \frac{1}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G} \neq 0}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{D}_\alpha \cdot \vec{G}\vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha^* \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

temos aqui uma forma para a expansão da energia de interação entre íons na aproximação harmônica.

Seria interessante neste ponto estudar o limite deste termo de energia no centro da zona de Brillouin. No limite de  $\vec{K} \rightarrow 0$  temos

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}(\vec{K} = 0) = & - \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \vec{G} \neq 0}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \times \\
 & \times \left( \vec{D}_\beta - \vec{D}_\alpha \right) \cdot \vec{G}\vec{G} \cdot \left( \vec{D}_\beta^* - \vec{D}_\alpha^* \right) \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Nesta expressão, e nas que seguem, estaremos computando a energia por átomo, e não a energia por célula cristalina

Esta expansão de energia proporciona o cálculo de fônons óticos para uma rede cristalina com mais de um átomo celda, mas não possibilita que haja diferença entre os modos longitudinais e transversais óticos no ponto  $\Gamma$  (centro da zona). É um tipo de expansão que atende bem a teoria para cristais metálicos e covalentes (semicondutores), mas não se aplica a cristais iônicos (apêndice C). Como neste trabalho serão tratados apenas metais e semicondutores a expansão (2.1) é adequada.

### 2.1.1 Equação de Movimento

Consideremos a velocidade dos átomos na forma

$$\text{Re } \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) . \quad (2.3)$$

Quando escrevemos a velocidade na forma acima estamos subentendendo que  $\vec{D}_\alpha$  é uma função oscilante do tempo. Na realidade podemos escrever

$$\text{Re } \vec{D}_\alpha(t) = \text{Re } \vec{d}_\alpha \exp(-i\omega t) .$$

Mas por simplicidade de notação continuaremos usando  $\vec{D}_\alpha$ .

Então a energia cinética por célula estendida é

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,i} M_\alpha \left[ \text{Re } \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{8} \sum_{\alpha} M_\alpha \sum_i \left[ \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) + \vec{D}_\alpha^* \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}) \right]^2 = \\ &= \frac{M}{4} \sum_{\alpha} M_\alpha \vec{D}_\alpha \cdot \vec{D}_\alpha^* \end{aligned}$$

ou<sup>2</sup>

$$T = \frac{1}{4N} \sum_{\alpha} M_\alpha \vec{D}_\alpha \cdot \vec{D}_\alpha^*$$

As equações de Lagrange dão então o movimento dos átomos. Fazemos

$$L = T - E^{(2)}$$

<sup>2</sup>Aqui estamos mantendo a convenção de energia por átomo, que nos leva à energia cinética por átomo

e

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{D}}_\alpha^*} \right] = \frac{\partial L}{\partial \vec{D}_\alpha^*}.$$

Ou usando a nossa expansão até segunda ordem para a energia

$$\begin{aligned} \frac{1}{4N} M_\alpha \ddot{\vec{D}}_\alpha &= -\frac{M_\alpha}{4N} \omega^2 \vec{D}_\alpha = \\ &= \frac{1}{2N^2 \Omega} \sum_{\vec{G}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] (\vec{G} + \vec{K}) (\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{D}_\beta \\ &\quad - \frac{1}{2N^2 \Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{G} \vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Temos aqui um conjunto de  $3N$  equações de movimento, que fornecem como solução as frequências dos fônons.

Na expressão acima (2.4) o termo de interação  $H$  está escrito no espaço recíproco (espaço dos  $\vec{k}$ ), mas esta não é a única maneira de se escrever o conjunto de equações de movimento. Ele pode também ser expresso no espaço direto (ou espaço real).

Definindo a transformada de Fourier, ou seja

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta}(k) &= \int H_{\alpha\beta}(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 r \\ H_{\alpha\beta}(r) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int H_{\alpha\beta}(k) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 k \end{aligned}$$

assim

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} H_{\alpha\beta}(r) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int k_i k_j H_{\alpha\beta}(k) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 k$$

Mas

$$\frac{\partial}{\partial x_i} H_{\alpha\beta}(r) = \frac{x_i}{r} H'_{\alpha\beta}(r)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} H_{\alpha\beta}(r) = \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r)$$

Então

$$k_i k_j H_{\alpha\beta}(k) = - \int \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 r$$

Podemos adicionar uma fase aos  $\vec{D}_\alpha$  de modo que

$$\vec{D}_\alpha \rightarrow e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha} \vec{D}_\alpha$$

e o fator de fase na somatória em  $\vec{G}$  fica

$$\exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] \rightarrow \exp [i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)]$$

Então

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp [i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] (\vec{G} + \vec{K})_i (\vec{G} + \vec{K})_j = \\ = - \sum_{\vec{G}} \int \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] \times \\ \times \exp [i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta + \vec{r})] d^3r \end{aligned}$$

Mas

$$\sum_{\vec{G}} \exp (i\vec{G} \cdot \vec{R}) = \Omega \sum_{\vec{l}} \delta (\vec{R} - \vec{l})$$

onde  $\vec{l}$  é um vetor da rede. De fato, se fizermos a integração no espaço do cristal periódico que contém  $n$  células com volume  $\Omega$ , temos

$$\int d^3R \sum_{\vec{G}} \exp (i\vec{G} \cdot \vec{R}) = n\Omega = \Omega \int d^3R \sum_{\vec{l}} \delta (\vec{R} - \vec{l}) = n\Omega$$

Assim

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp [i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] (\vec{G} + \vec{K})_i (\vec{G} + \vec{K})_j = \\ = -\Omega \sum_{\vec{l}} \int \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] \\ \delta (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta + \vec{r} - \vec{l}) \exp [i\vec{K} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta + \vec{r})] d^3r \\ = -\Omega \sum_{\vec{l}} \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right]_{\vec{r}=\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha + \vec{l}} \exp (i\vec{K} \cdot \vec{l}) \end{aligned}$$

Concluimos que interessam a primeira e segunda derivadas da transformada de Fourier da interação  $H_{\alpha\beta}(g^2)$  nos pontos onde há átomos. Assim voltando

$$\begin{aligned}
 \vec{D}_\alpha &\rightarrow e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_\alpha} \vec{D}_\alpha \\
 &-\frac{M_\alpha}{4N}\omega^2 D_{\alpha,i} = \\
 &= -\frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{l},\beta,j} \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right]_{\vec{r}=\vec{R}_\beta-\vec{R}_\alpha+\vec{l}} \times \\
 &\quad \times \exp \left[ i\vec{K} \cdot (\vec{l} + \vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha) \right] D_{\beta,j} + \\
 &+ \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{l},\beta,j} \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right]_{\vec{r}=\vec{R}_\beta-\vec{R}_\alpha+\vec{l}} D_{\alpha,j}
 \end{aligned}$$

Observe que

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} H_{\alpha\beta}(r) = \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r)$$

não diverge em  $r = 0$  se  $H_{\alpha\beta}(r)$  for analítica. Além disso, para  $\vec{r} = 0$ , existe cancelamento entre a primeira e a segunda somatória. Podemos reescrever as equações como

$$\begin{aligned}
 &-\frac{M_\alpha}{4N}\omega^2 D_{\alpha,i} = \\
 &= -\frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{r} \neq 0} \sum_{\beta,j} \left[ \sum_{\vec{l}} \delta_{\vec{l},\vec{r}-\vec{R}_\beta+\vec{R}_\alpha} \right] \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] \times \\
 &\quad \times \exp \left[ i\vec{K} \cdot \vec{r} \right] D_{\beta,j} \\
 &+ \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{r} \neq 0} \sum_{\beta,j} \left[ \sum_{\vec{l}} \delta_{\vec{l},\vec{r}-\vec{R}_\beta+\vec{R}_\alpha} \right] \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] D_{\alpha,j} .
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Chegamos, assim, às equações de movimento dos íons no espaço real, a outra maneira de expressá-las.

Temos nas equações (2.4) ou (2.5) as duas formas de expressar as equações de movimento. Ambas formam um conjunto de 3 equações (nas coordenadas  $x, y$  e  $z$ )

para cada átomo da célula cristalina, cuja solução, para cada vetor de onda do fônon, nos leva às frequências de fônons.

Este conjunto de equações pode ser escrito em um formato mais condensado, com os *deslocamentos reduzidos*

$$D_{\alpha,i} \rightarrow \frac{D_{\alpha,i}}{(M_\alpha)^{1/2}},$$

na forma abaixo

$$\sum_{\beta,j} \mathcal{D}_{\alpha\beta,ij}(\vec{K}) D_{\beta,j} = \omega^2(\vec{K}) D_{\alpha,i}. \quad (2.6)$$

Com

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha\beta,ij}(\vec{K}) &= \\ &= \frac{2}{N(M_\alpha M_\beta)^{1/2}} \sum_{\vec{r} \neq 0} \left[ \sum_{\vec{r}} \delta_{\vec{r}, \vec{r} - \vec{R}_\beta + \vec{R}_\alpha} \right] \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] \times \\ &\quad \times \exp [i \vec{K} \cdot \vec{r}] \\ &- \delta_{\alpha\beta} \frac{2}{N(M_\alpha M_\beta)^{1/2}} \sum_{\vec{r} \neq 0} \left[ \sum_{\vec{r}} \delta_{\vec{r}, \vec{r} - \vec{R}_\beta + \vec{R}_\alpha} \right] \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right], \end{aligned}$$

para  $H$  no espaço direto. Para  $H$  no espaço recíproco a substituição da forma acima em  $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$  pela correspondente com  $H(g)$  de (2.4) é imediata.

A equação (2.6) pode ser reescrita como

$$\sum_{\beta,j} \left[ \mathcal{D}_{\alpha\beta,ij}(\vec{K}) D_{\beta,j} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \omega^2(\vec{K}) D_{\alpha,i} \right] = 0. \quad (2.7)$$

A condição para que o sistema homogêneo de equações (2.7) tenha uma solução não trivial é:

$$\left| \mathcal{D}_{\alpha\beta,ij}(\vec{K}) - \omega^2(\vec{K}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \right| = 0. \quad (2.8)$$

Eq. (2.8) é uma equação de  $3N$  soluções em  $\omega_n^2(\vec{K})$  onde  $n=1,2,\dots,3N$ .  $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}$  é uma matriz Hermitiana,

$$\overleftrightarrow{\mathcal{D}}^\dagger = \overleftrightarrow{\mathcal{D}}^{*t} = \overleftrightarrow{\mathcal{D}},$$

onde  $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}^{*t}$  é a transposta do complexo conjugado de  $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}$ . O fato de  $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}$  ser Hermitiana implica que os autovalores  $\omega_n^2(\vec{K})$  são reais. Assim  $\omega(\vec{K})$  será real puro ou imaginário puro. Do termo  $(e^{-i\omega t})$  de (2.3) podemos ver que se  $\omega(\vec{K})$  for imaginário puro levará o deslocamento dos íons a crescer exponencialmente no tempo. Portanto,

uma condição para a estabilidade da rede é que  $\omega_n^2(\vec{K})$  seja positivo. A relação  $\omega = \omega(\vec{K})$  é conhecida como relação de dispersão.

Se substituirmos um autovalor  $\omega_n^2(\vec{K})$  em (2.7), obtemos os deslocamentos correspondentes  $D_{\beta j}$ , e (2.6) pode ser reescrita na forma

$$\sum_{\beta j} \mathcal{D}_{\alpha\beta,ij}(\vec{K}) D_{\beta j,n} = \omega_n^2(\vec{K}) D_{\alpha i,n} . \quad (2.9)$$

Esta equação mostra que os  $3N$  deslocamentos  $D_{\beta j,n}$  ( $\beta = 1 \dots N$ ;  $j = 1,2,3$ ) são componentes de um *autovetor* de  $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}$  associado ao *autovalor*  $\omega_n^2(\vec{K})$ .

Os vetores deslocamento  $\vec{D}_\alpha$ , a menos de uma constante multiplicativa, satisfazem as relações de ortogonalidade e completeza

$$\sum_{i\beta} D_{\alpha i,m} D_{\alpha i,n} = \delta_{mn} , \quad (2.10)$$

$$\sum_n D_{\alpha i,m} D_{\beta j,n} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} . \quad (2.11)$$

Das  $3N$  soluções  $\omega_n^2(\vec{K})$  para cada valor de  $\vec{K}$ , há três que tendem a zero quando  $\vec{K}$  vai a zero. Estes são os *modos acústicos*. Os restantes  $3N-3$  são os *modos óticos*.

## 2.2 Alcance da Interação

Vamos fazer aqui um estudo do alcance da interação usando as frequências de fônons medidas experimentalmente. Para tanto vamos usar uma análise de Fourier dessas frequências medidas. Algumas vezes este tipo de estudo recebe o nome de modelo de Born-von Karman.

Considere  $f(\vec{K}) = \sum_j \omega_j^2(\vec{K})$ , onde os  $j$  são os parceiros de dada representação irreduzível do grupo de simetria do vetor de onda  $\vec{K}$ . Neste caso  $f(\vec{K})$  é um traço reduzido da matriz dinâmica e portanto uma função periódica em  $\vec{K}$ .

Então  $f(\vec{K})$  pode ser expressa em forma de série de Fourier,

$$f(\vec{K}) = \sum_{\vec{l}} c_{\vec{l}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{l}} ,$$

onde os  $c_{\vec{l}}$  são coeficientes da série e  $\vec{l}$  são vetores da rede.

Sejam  $\vec{K}_i$  os vetores de onda para os quais são conhecidas as frequências experimentais. Obtemos os coeficientes  $c_i$  ajustando os coeficientes da série:

$$\sum_i \left[ f(\vec{K}_i) - \sum_{\vec{l}} c_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{l}} \right]^2 = \text{mínimo} . \quad (2.12)$$

Estes coeficientes  $c_l$  se relacionam com a matriz dinâmica, e a seguir veremos como isto ocorre.

Supondo que a energia total da rede é uma função da posição instantânea dos átomos, podemos escrevê-la como:

$$E = E(\vec{R}_\alpha + \vec{l}) ,$$

onde  $R_\alpha$  é o vetor posição do átomo na célula e  $\vec{l}$  é um vetor da rede.

Se um átomo  $\alpha$  em uma dada célula  $\vec{l}$  sofre um deslocamento  $\vec{u}_{\alpha\vec{l}}$  e um átomo  $\beta$  em  $\vec{m}$  sofre outro deslocamento  $\vec{u}_{\beta\vec{m}}$  a energia muda para

$$E = E(\vec{R}_\alpha + \vec{l} + \vec{u}_{\alpha\vec{l}}, \vec{R}_\beta + \vec{m} + \vec{u}_{\beta\vec{m}}) ,$$

que pode ser expandida em série de Taylor em torno dos deslocamentos

$$E = E_0 + \sum_{\alpha\vec{l}} \left. \frac{\partial E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}}} \right|_0 \vec{u}_{\alpha\vec{l}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\vec{l}, \beta\vec{m}} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}} \right|_0 \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \vec{u}_{\beta\vec{m}} + \dots$$

O subscrito 0 significa que as derivadas são tomadas nas posições de equilíbrio dos átomos na rede. Interessa-nos o termo de segunda ordem, o de primeira é nulo. Como na secção anterior, podemos tomar as equações de Lagrange para a energia e obter as equações de movimento para os átomos

$$M_\alpha \ddot{\vec{u}}_{\alpha\vec{l}} = - \sum_{\beta\vec{m}} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}} \vec{u}_{\beta\vec{m}} .$$

Os coeficientes  $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}}$  são chamados *constantes de força atômica*. Na aproximação harmônica estas constantes de força tem um significado muito simples. Suponha que todos os átomos estão em suas posições de equilíbrio exceto o átomo ( $\beta\vec{m}$ ) que é deslocado uma unidade de distância  $d_j$  na direção  $j$ . Neste caso obtemos

$$F_{\alpha\vec{l},i} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}} d_j .$$

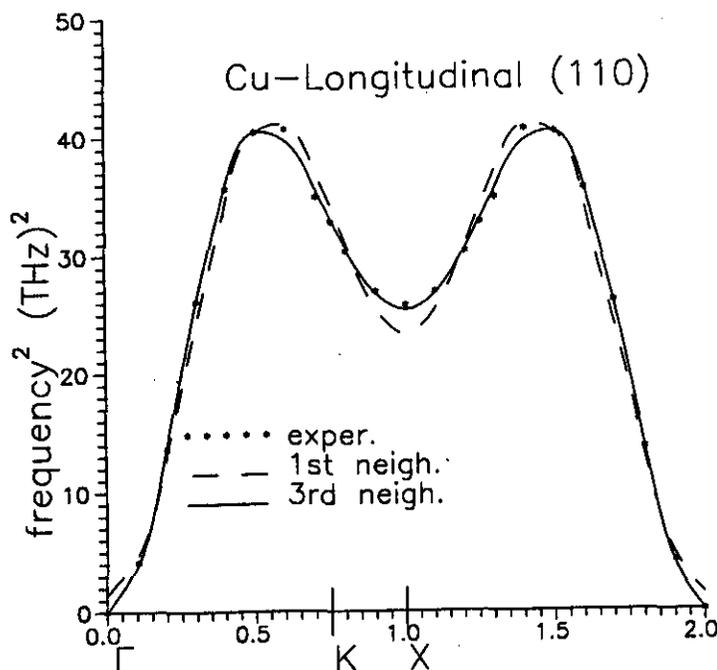


Figura 2.2: Análise de Fourier das freqüências experimentais do Cu na direção de simetria [110] (vetor de onda em unidades de  $2\pi/a$ ).

Assim o coeficiente  $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}}$  é a força (negativa) exercida na direção  $i$  sobre o átomo  $(\alpha\vec{l})$  quando o átomo  $(\beta\vec{m})$  é deslocado uma unidade de distância na direção  $j$ , quando todos os outros átomos são mantidos em suas posições equilíbrio.

Tomando os deslocamentos na forma

$$\vec{u}_{\alpha\vec{l}} = M_{\alpha}^{-1/2} \vec{D}_{\alpha} e^{i\vec{K}\cdot\vec{l} - i\omega t}$$

obtemos

$$\omega^2 D_{\alpha i} = - \sum_{\beta\vec{m}} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}} D_{\beta j} e^{i\vec{K}\cdot\vec{m}}. \quad (2.13)$$

Podemos, então, comparar os coeficientes  $c_l$  da série de Fourier com as constantes de força atômicas (elementos de matriz da matriz dinâmica).

$$\sum_{\vec{l}} c_l e^{i\vec{K}\cdot\vec{l}} = \sum_{restrita} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{l}} \partial \vec{u}_{\beta\vec{m}}} \right) e^{i\vec{K}\cdot\vec{l}}, \quad (2.14)$$

soma *restrita* significa que não estão sendo somados todos os elementos de matriz  $(\beta, j)$ , apenas alguns.

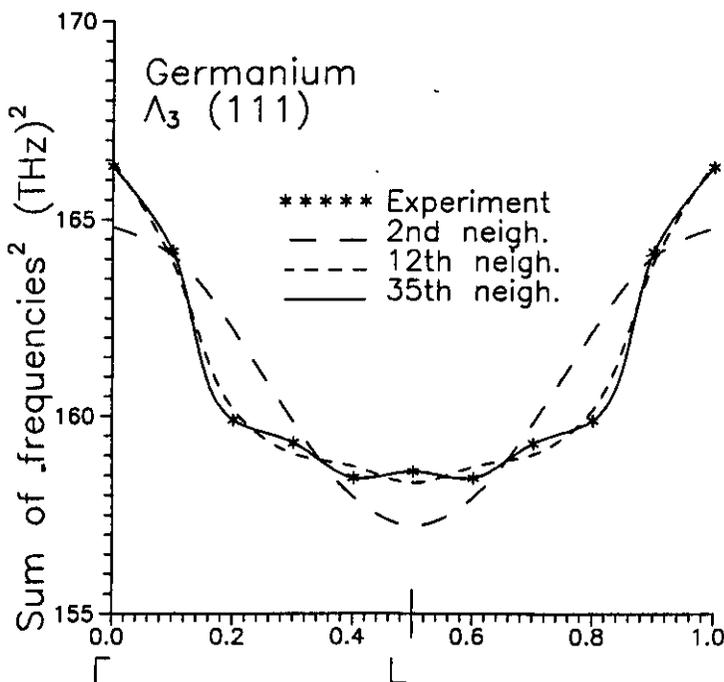


Figura 2.3: Análise de Fourier das freqüências experimentais do Ge na direção de simetria [111] (vetor de onda em unidades de  $2\pi/a$ ).

O importante de (2.14) é que podemos comparar a série de Fourier montada exclusivamente com freqüências experimentais com as constantes de força (elementos de matriz da matriz dinâmica). Temos assim uma forma de estudar o alcance das interações entre os átomos de um dado cristal usando apenas dados experimentais, sem a necessidade de construir um modelo particular de interação. Para a obtenção da função  $f(\vec{K})$  não interessa a forma específica da interação (dois corpos, três corpos, ...), apenas a informação experimental do espectro de fônons.

Então, com o uso da série (2.12) fizemos um estudo da alcance da interação entre átomos para o Cu e o Ge. Os resultados estão nas figuras (2.2 e 2.3).

Para metais como o Au, Cu e Ni poucos vizinhos (termos) são necessários para acertar a série de Fourier, em geral *fittings* com quatro vizinhos são suficientes [37, 38, 39]. Temos, então, nestes metais uma interação de curto alcance entre os átomos. Isto pode ser visto na figura (2.2), com apenas três vizinhos é possível fazer um bom ajuste na função experimental.

Nos semicondutores os resultados foram contrários à intuição. Devido à ligação covalente entre os átomos do cristal (os elétrons ligantes são bem localizados) es-

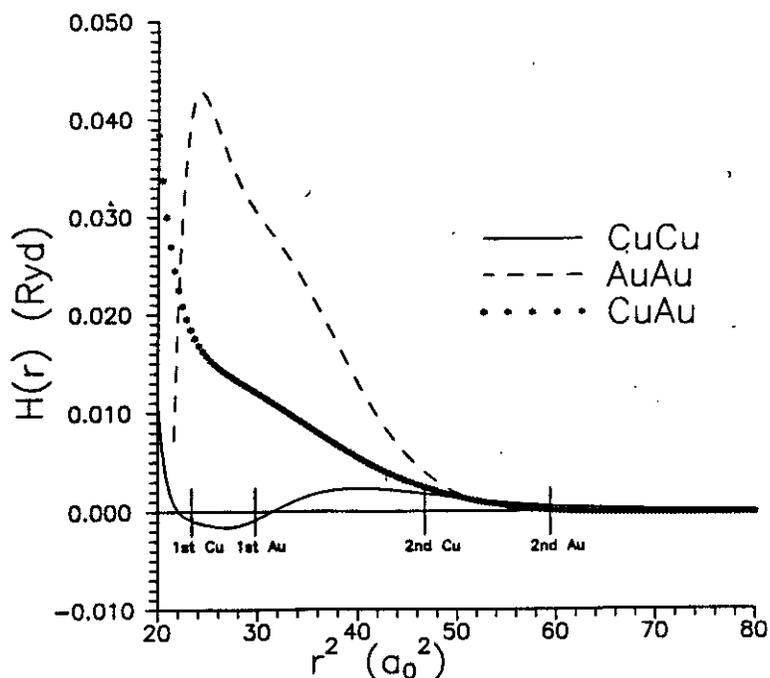


Figura 2.4: Termo de interação  $H$  para Au-Au, Cu-Cu e Cu-Au.

perávamos obter aqui interações de curto alcance. Mas isto não se verificou, encontramos justamente o contrário. Para ajustar a função experimental do Ge foram necessários muitos vizinhos (com 12 vizinhos ainda não é bom o ajuste - figura 2.3). Neste semicondutor e no Si a interação entre os átomos é de longo alcance.

O reflexo disto no *fitting* pode ser observado nos gráficos da interação  $H$  pela distância (fig. 2.4 e 2.5). Enquanto o *fitting* dos metais (Au e Cu) proporciona uma curva suave, e que tende rapidamente para zero além do segundo vizinho, o *fitting* do Ge e Si tem como resultado uma curva oscilante, e não há indícios de convergência próximo ao valor de corte de  $H$  na altura do 42º. vizinho.

### 2.3 Expansão do termo de Interação $H$

Vimos anteriormente que as equações de movimento podem ser expressas em duas formas, uma para a expansão do termo de interação  $H$  no espaço recíproco e outra no espaço direto (eqs. 2.4, 2.5). Vamos apresentar na seqüência um exemplo de cada uma destas formas de expansão de  $H$ .

Iniciaremos pelo espaço recíproco, com a primeira tentativa de expansão de  $H$

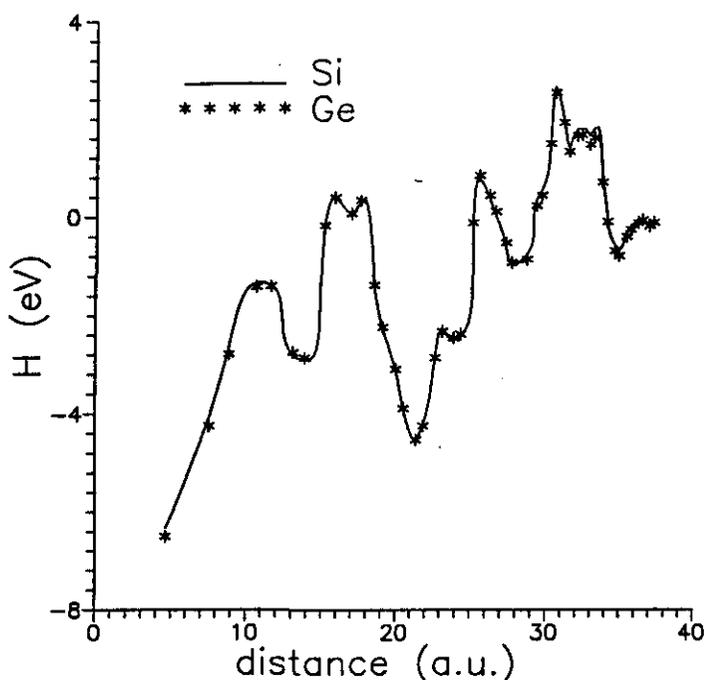


Figura 2.5: Termo de interação  $H$ : (a) para Au-Au, Cu-Cu e Cu-Au; (b) para Ge-Ge e Si-Si. A linha contínua é para o Si e os pontos Ge. Cada ponto indica uma ordem diferente de vizinho.

feita neste trabalho (exponencial pesada por um polinômio). Passaremos em seguida para o espaço direto com a última forma escolhida para  $H$  (*splines*), e adotada como definitiva no trabalho. Estaremos, assim, seguindo nestas secções o desenvolvimento cronológico do trabalho.

### 2.3.1 “Fitting” no Espaço Recíproco

Temos abaixo o conjunto de equações de movimento para os íons (matriz dinâmica) escrita para uma expansão de  $H$  no espaço recíproco.

$$\begin{aligned} \frac{1}{4N} M_{\alpha} \vec{D}_{\alpha} &= -\frac{M_{\alpha}}{4N} \omega^2 \vec{D}_{\alpha} = \\ &= \frac{1}{2N^2 \Omega} \sum_{\vec{G}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}) \right] (\vec{G} + \vec{K}) (\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{D}_{\beta} \\ &\quad - \frac{1}{2N^2 \Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}) \right] \vec{G} \vec{G} \cdot \vec{D}_{\alpha} . \end{aligned}$$

Na primeira fase do trabalho foi usada a separação do termo eletrônico (energia de interação elétron-elétron, elétron-íon e cinética dos elétrons) do termo de repulsão entre íons, este último descrito na forma usual da energia de Madelung (pelo método de Ewald [9]).

O termo de interação  $H$  fica, então, desmembrado em duas partes:

$$H_{\alpha\beta} \rightarrow M_{\alpha\beta} - \tilde{H}_{\alpha\beta} ,$$

onde  $\tilde{H}_{\alpha\beta}$  é a parte eletrônica e  $M_{\alpha\beta}$  é a repulsão entre íons. A parte eletrônica é escrita como:

$$\tilde{H}_{\alpha\beta}(g^2) = \frac{2\pi}{N\Omega} \frac{\exp[-(f_\alpha^2 + f_\beta^2)g^2/4]}{g^2} (Q_0 + Q_1g^2 + Q_3g^4 + Q_4g^6 + \dots) , \quad (2.15)$$

ou de maneira mais condensada

$$H(g^2) = Pol(g^2)e^{-f^2g^2/2} \quad \text{com } f_\alpha = f_\beta$$

onde  $Pol(g^2)$  é o polinômio  $\frac{2\pi}{N\Omega} (Q_0 + Q_1g^2 + Q_3g^4 + Q_4g^6 + \dots)$ .  $Q_0 = z_\alpha z_\beta$ , o produto das cargas elétricas dos átomos ( $z_\alpha$  e  $z_\beta$ ). A energia de Madellung pode ser escrita na forma:

$$M_{\alpha\beta} = \frac{z_\alpha z_\beta}{2} \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[ -\frac{\pi}{N\Omega} + \frac{4\pi}{N\Omega} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{e^{-g^2/4\xi^2}}{g^2} \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) - \frac{2\xi}{\pi^{1/2}} \delta_{\alpha\beta} \right]$$

Conseqüentemente as equações de movimento também são quebradas em duas partes:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4N} M_\alpha \vec{D}_\alpha = -\frac{M_\alpha}{4N} \omega^2 \vec{D}_\alpha = \\ & = \frac{2\pi}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\beta \\ \vec{G}}} z_\alpha z_\beta \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[ \frac{\exp[-(\vec{K} + \vec{G})^2/4\xi^2]}{(\vec{K} + \vec{G})^2} \right] \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \times \\ & \quad \times \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] (\vec{G} + \vec{K}) (\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{D}_\beta \\ & - \frac{2\pi}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\beta \\ \vec{G} \neq 0}} z_\alpha z_\alpha \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[ \frac{\exp[-(\vec{G})^2/4\xi^2]}{(\vec{G})^2} \right] \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] \vec{G} \vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha + \\ & - \frac{2\pi}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\beta \\ \vec{G}}} \tilde{H}_{\alpha\beta} \left( |\vec{G} + \vec{K}|^2 \right) \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] (\vec{G} + \vec{K}) (\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{D}_\beta \end{aligned}$$

$$+ \frac{2\pi}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\beta \\ \vec{G} \neq 0}} \tilde{H}_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp \left[ i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \vec{G}\vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha . \quad (2.16)$$

Na equação acima os termos de Ewald da matriz dinâmica são os dois primeiros, e os dois últimos são os termos eletrônicos.

Como procedimento de *fitting* adotamos o ajuste dos coeficientes  $Q_i$  do polinômio a algumas frequências de fônons, por um sistema de equações lineares:

$$\sum_j L_{ij} Q_j = \nu_i^2 , \quad (2.17)$$

onde  $\nu_i$  são valores de frequências experimentais escolhidas para o *fitting*.

Para os metais puros (caso do Au e do Cu), com um átomo por célula unitária, são conhecidos os autovetores deslocamento  $\vec{D}_\beta$ . Isto torna simples a decomposição da equação de movimento (2.16) em funções dos coeficientes  $Q_i$  do polinômio. Usando a equação (2.6), juntamente com as relações de ortogonalidade e completeza (2.10, 2.11), temos

$$\vec{D}_\alpha^* \mathcal{D}_{\alpha\beta}(\vec{K}) \vec{D}_\beta = M_\alpha \omega^2(\vec{K}) \vec{D}_\alpha^* \vec{D}_\alpha ,$$

com  $\alpha = \beta = 1$ . Substituindo os valores dos deslocamentos (tabela 2.3.1) na expressão acima é possível associar a cada autovalor  $\omega^2$  uma equação nas incógnitas  $Q_i$ . Com estas equações montamos  $L_{ij}$ .

O *fitting* para o Au foi feito com uma expansão de  $H$  em um polinômio de oito termos e o do Cu de seis termos. O fator  $f$  da exponencial é escolhido dentro de uma faixa de valores possíveis onde as curvas de dispersão podem ser obtidas. E os demais parâmetros  $Q_i$  são ajustados às frequências da forma descrita acima.

Os valores experimentais usados no *fitting* do Cu foram:  $\omega_L(0.1, 0, 0)$ ,  $\omega_T(0.1, 0, 0)$ ,  $\omega_{T2}(0.1, 0.1, 0)$ ,  $\omega_L(1, 0, 0)$  e  $\omega_L(1, 1, 1)$ . O primeiro termo do polinômio (carga elétrica efetiva) foi escolhido. Para o Au utilizamos os mesmos pontos além dos  $\omega_T(1, 0, 0)$  e  $\omega_T(1, 1, 1)$ . O vetor de onda  $\vec{K}$  está expresso em unidades de  $2\pi/a_0$  ( $a_0$  é o parâmetro de rede). Os resultados são mostrados nas figuras (2.6, 2.7).

Este tipo de expansão se mostrou razoável para lidar com poucos parâmetros  $Q_i$ , sendo possível fazer um bom ajuste para o Au e o Cu. Mas quando o número de parâmetros necessários para fazer o *fitting* de algum sistema é grande (acima de 10, por exemplo), acertar todos os termos do polinômio pode se tornar um tarefa

vetor de onda	vetores deslocamento
$\vec{K} = x(1,0,0)$	$\vec{D}_\alpha(L)=(1,0,0)$ $\vec{D}_\alpha(T_1)=(0,1,0)$ $\vec{D}_\alpha(T_2)=(0,0,1)$
$\vec{K} = x(1,1,0)$	$\vec{D}_\alpha(L)=(1,1,0)$ $\vec{D}_\alpha(T_1)=(1,-1,0)$ $\vec{D}_\alpha(T_2)=(0,0,1)$
$\vec{K} = x(1,1,1)$	$\vec{D}_\alpha(L)=(1,1,1)$ $\vec{D}_\alpha(T_1)=(1,-1,0)$ $\vec{D}_\alpha(T_2)=(0,0,1)$

Tabela 2.1: Vetores de onda dos fônons nas três principais direções de simetria e os respectivos vetores deslocamento dos átomos, para metais puros  $\alpha = 1$ .  $L$  denota polarização longitudinal (mesma direção de  $\vec{K}$ ) e  $T$  denota polarização transversal (transversal a  $\vec{K}$ )

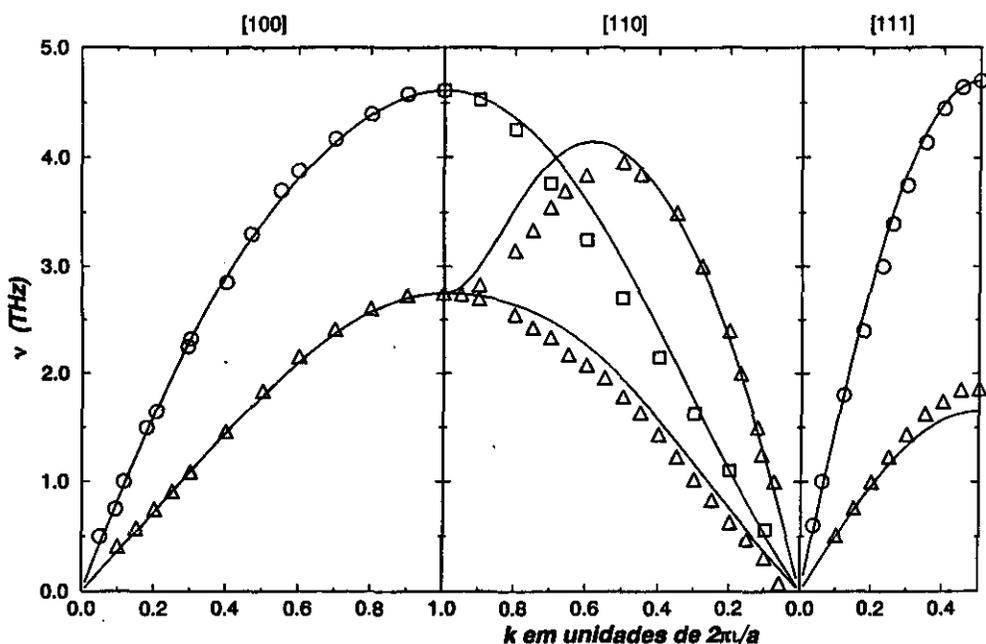


Figura 2.6: Dispersão de fônons para o Au. As curvas contínuas são os resultados de cálculo, os diversos pontos são dados experimentais [37]

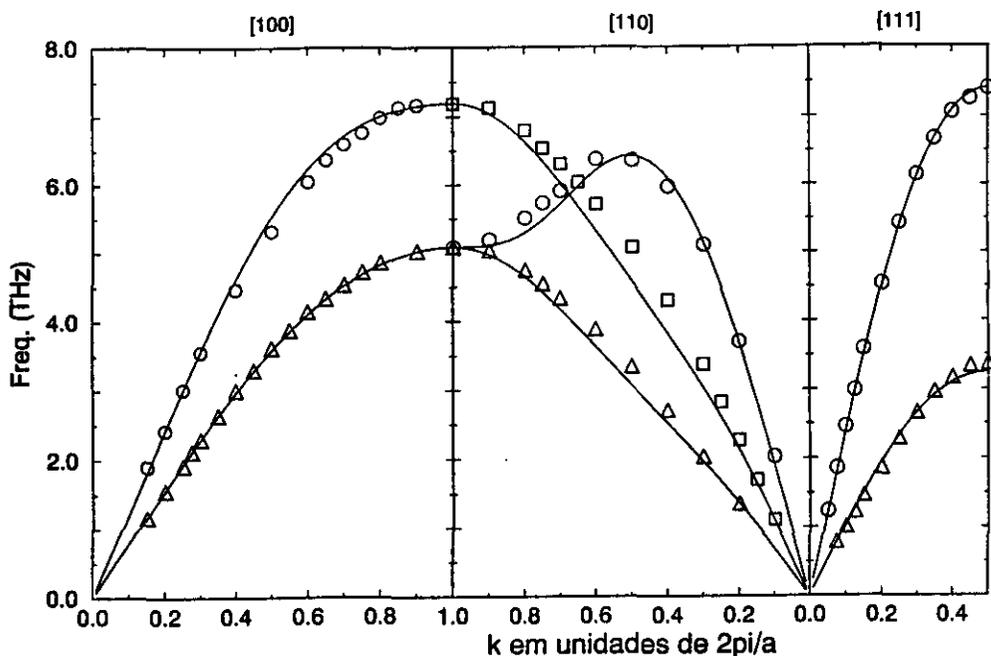


Figura 2.7: Dispersão de fônons para o Cu. As curvas contínuas são os resultados de cálculo, os diversos pontos são dados experimentais [38]

ingrata. Um exemplo de onde esta expansão não funciona bem é o Ge, na próxima secção veremos como foi possível contornar este problema.

Este exemplo foi incluído com o intuito de mostrar que pode existir mais de uma maneira de expandir a função  $H$ . E que é possível trabalhá-la tanto no espaço real como no recíproco. A escolha entre uma forma ou outra de expansão e entre espaço direto ou recíproco é questão de conveniência, determinada pelo sistema físico a ser estudado. Veremos na seqüência outra maneira de expandir  $H$ , que se mostrou vantajosa para o estudo de ligas e vibrações de rede.

### 2.3.2 “Fitting” no Espaço Direto

Como na secção anterior, iniciaremos pela equação de movimento dos íons, agora para  $H$  no espaço direto.

$$\begin{aligned}
 & -\frac{M_\alpha}{4N}\omega^2 D_{\alpha,i} = \\
 & = -\frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{r} \neq 0} \sum_{\beta,j} \left[ \sum_{\vec{l}} \delta_{\vec{l}, \vec{r} - \vec{R}_\beta + \vec{R}_\alpha} \right] \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \exp [i\vec{K} \cdot \vec{r}] D_{\beta,j} \\ & + \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{r} \neq 0} \sum_{\beta,j} \left[ \sum_{\vec{l}} \delta_{\vec{l}, \vec{r} - \vec{R}_\beta + \vec{R}_\alpha} \right] \left[ \frac{\delta_{ij}}{r} H'_{\alpha\beta}(r) - \frac{x_i x_j}{r^3} H'_{\alpha\beta}(r) + \frac{x_i x_j}{r^2} H''_{\alpha\beta}(r) \right] D_{\alpha,j} . \end{aligned}$$

Aqui todas as interações estão reunidas num único termo  $H$ , aliás foi assim que procedeu-se na dedução da energia total feita no capítulo 1, e é a forma adotada no trabalho. A forma escolhida para a expansão de  $H$  foi a de *splines* cúbicos.

$$H(r) = \sum_i P_i \left( 1 - \frac{r^2}{f_i} \right)^3 \Theta(f_i - r^2) ,$$

onde  $r^2$  são quadrados das distâncias na rede direta,  $f_i$  são posições (ao quadrado) de equilíbrio dos átomos na rede, onde a função  $H(r)$  é avaliada. Os  $P_i$  são os parâmetros de “fitting” determinados no processo.  $\Theta(f_i - r^2)$  é a função degrau. Note que  $H(r)$  tem um raio de corte para  $f_{max}$ ,  $H(r) = 0$  se  $r^2 > f_{max}$ .

Temos duas diferenças marcantes entre esta forma de expansão e a anterior. Uma delas é a substituição da exponencial e polinômio pelo *spline*, que traz como vantagens uma maior maleabilidade no ajuste da função de interação (é mais fácil moldar um *spline* que uma exponencial) e o fato de eliminar o problema de convergência nas somas (o *spline* tem um valor de corte, acima deste  $H$  é nulo e não contribui para qualquer soma) do espaço direto ou recíproco, conforme for o caso.

A segunda diferença vem do tratamento da repulsão das cargas positivas. Quando usamos uma soma de Madellung, como na secção anterior, para calcular a energia de repulsão dos íons introduzimos no *fitting* uma energia “pronta”, que não pode ser modificada no processo. O único controle sobre um termo deste tipo é feito por intermédio da carga elétrica, que entra como um fator multiplicativo. Porém, se no lugar de cargas puntiformes forem usados caroços positivos, é possível introduzir na função  $H$  a energia de repulsão também. Assim todos os termos de interação ficam reunidos nesta única função. Este procedimento traz como consequência maior liberdade para o *fitting*.

A opção entre espaço direto ou recíproco leva de volta à discussão sobre o alcance da interação. Materiais que apresentam interações de curto alcance no espaço direto devem preferencialmente ser trabalhados neste espaço, pelo menos é onde se espera um tratamento mais simples.

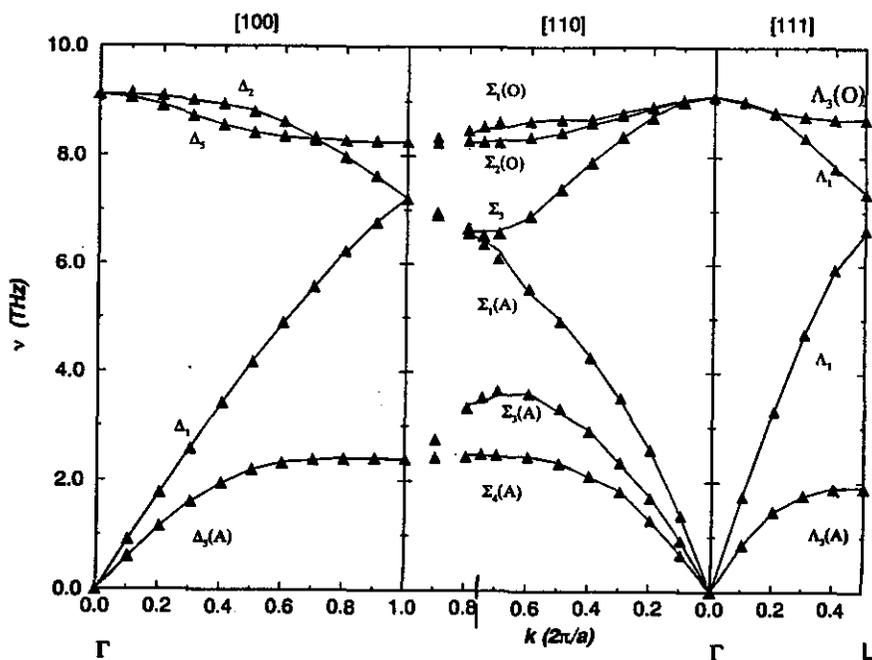


Figura 2.8: Dispersão de fônons para o Ge nas principais direções de simetria. A linha cheia é o resultado do ajuste e os triângulos são os pontos experimentais [40]

Como procedimento de *fitting* adotamos a minimização do erro quadrático dos autovalores. Sejam

$$\begin{aligned} \nu(i, \vec{K}) &= \text{freqüência experimental para o modo } i \text{ e vetor de onda } \vec{K} \\ \omega^2(i, \vec{K}) &= \text{autovalor (quadrado de freqüência) da matriz dinâmica} \end{aligned}$$

Minimizamos

$$F = \sum_{i, \vec{K}} \left[ \frac{\omega^2(i, \vec{K})}{\nu(i, \vec{k})} - \nu(i, \vec{K}) \right]^2 = \text{mínimo}$$

Como dado de entrada para este *fitting* usamos todas as freqüências experimentais contidas nas figuras de dispersão (2.8, 2.9), que era toda a informação disponível.

O resultado final do *fitting* para o Ge e o Si podem ser vistos nas figuras (2.8) e (2.9), respectivamente.

Com este esquema de parametrização mais livre, cujas vantagens já adiantamos acima, foi possível encontrar um bom resultado para o *fitting* destes semicondutores. A interação entre seus átomos é de longo alcance. Isto implica em uma soma de muitos vizinhos, que exigiu o uso de um número grande de pontos experimentais.

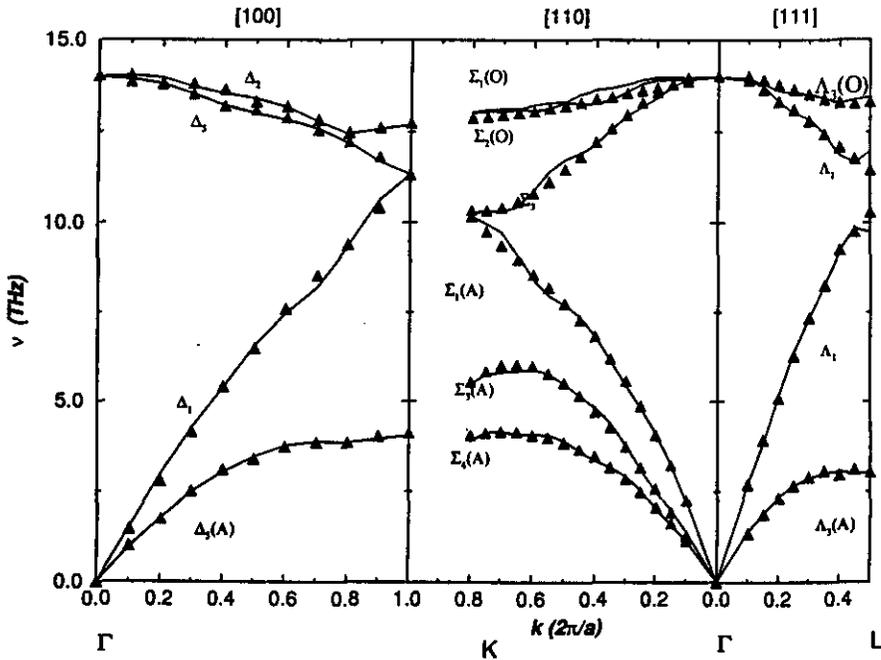


Figura 2.9: Dispersão de fônons para o Si nas principais direções de simetria. A linha cheia é o resultado do ajuste e os triângulos são os pontos experimentais [41]

Este *fitting* serve principalmente para mostrar que é possível calcular propriedades estruturais destes dois semicondutores com interação de pares entre os átomos. Contrariamente ao que se acredita [20, 21, 22] vemos que não é obrigatório o uso de forças angulares para se atingir um bom resultado.

E isto nos leva de volta ao capítulo 1, quando adiamos a resposta à suposta inadequação do uso de potenciais de pares em semicondutores. Moriarty[18] e Tersoff[20] atribuem a existência ramos transversais com baixas energias (frequência de fônons com valores abaixo do medidos experimentalmente) á falta de forças angulares entre os átomos, ou quando estas são tomadas suaves<sup>3</sup>. Aqui foi possível fazer um *fitting* das frequências de fônons sem levar em conta tais forças.

<sup>3</sup>Tersoff[20], neste trabalho está particularmente interessado em estudos de superfícies. O autor faz a ressalva que em muitas aplicações são aceitáveis forças angulares suaves, mas em certos casos onde distorções angulares estritas são essenciais, uma descrição mais precisa deve ser efetuada.

## Capítulo 3

# Ligas Metálicas Binárias

Neste capítulo estaremos fazendo uma segunda aplicação do presente modelo, que será usado no cálculo das entalpias de formação de alguns compostos intermetálicos do sistema binário Cu-Au.

O estudo será iniciado com o diagrama de fase experimental da liga [42]. Isto servirá para localizar a teoria dentro das informações disponíveis. Após esta breve localização seguirão os cálculos baseados no modelo teórico.

### 3.1 Diagrama de Fase da Liga Cu-Au

*Cu e Au são completamente miscíveis em ambos estados sólido e líquido. (...) A baixas temperaturas, existem estados ordenados como indicado no diagrama. Apesar de numerosas pesquisas que faz desta região a mais estudada de todas as ligas exceto Fe-C, as fronteiras de superredes são ainda incertas, provavelmente porque a transformação é lenta próximo às temperaturas de equilíbrio. Na estrutura  $\alpha'$  em sua composição ideal,  $AuCu_3$ , os átomos de Au ocupam os vértices do cubo e os átomos de Cu os centros da face da rede cúbica de face centrada. A estrutura  $\alpha''_I$  na sua composição ideal,  $AuCu$ , consiste de camadas alternadas de átomos de Au e Cu paralelas á face do cubo. A simetria é ligeiramente distorcida para tetragonal com  $c/a \sim 0.93$ . Por alguma razão esta estrutura se transforma em  $\alpha''_{II}$  próximo a 650 K quando se aproxima a temperatura crítica.  $\alpha''_{II}$  tem a mesma estrutura que  $\alpha''_I$  exceto ao longo do eixo b, a camada*

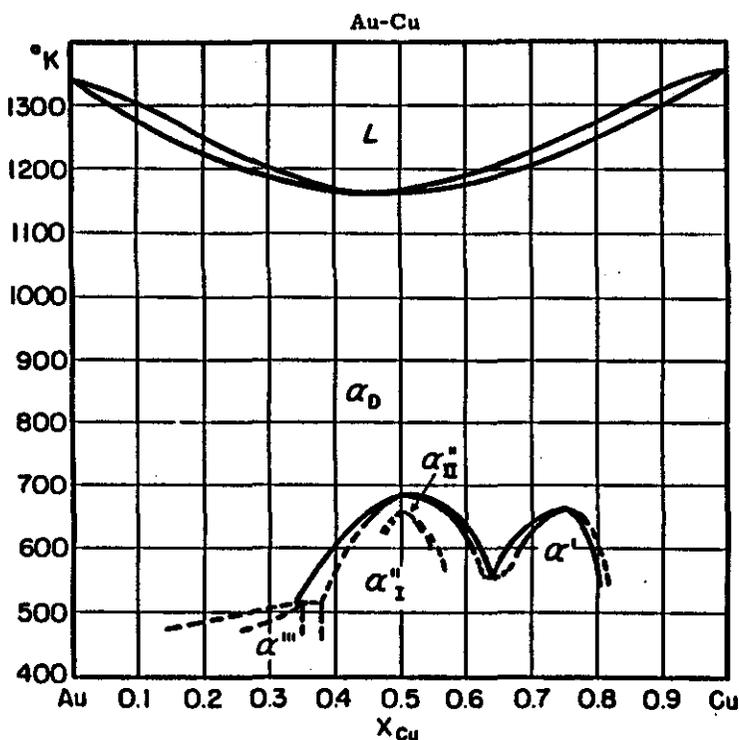


Figura 3.1: Diagrama de fase da liga Cu-Au em  $x_{Cu}$

de Au se desloca para uma camada de Cu a cada cinco células unitárias, resultando em uma célula ortorrômbica, com  $b/a = 10.03$ . Esta é uma estrutura de equilíbrio verdadeira. Evidências de uma terceira fase ordenada ( $\alpha'''$ ) próximo à composição  $Au_3Cu$  foi dada por Johanson e Linde (1936), na forma de fracas e difusas linhas de difração de raios-X de uma superrede. A existência da fase  $\alpha'''$  foi confirmada por estudos de difração de raios-X de Hirabayashi (1951) e Batterman (1957) e por estudos de difração de elétrons por Ogawa e Watanabe (1951). A estrutura aparentemente consiste de domínios antifásicos ordenados com cerca de  $50 \text{ \AA}$ , talvez com átomos de Cu ocupando os vértices do cubo e átomos de Au as posições do centro da face. (Hultgren et al. [42])

Os dados termodinâmicos do sistema Cu-Au estão reunidos acima. Há apenas três compostos estáveis:  $CuAuI(L1_0)$ ,  $Cu_3Au(L1_2)$  e  $CuAu_3(L1_2?)$ . As duas primeiras estruturas são bem conhecidas, delas dispomos dos parâmetros de rede,  $a$  e  $c$  para  $CuAu$  (tetragonal) e  $a$  para  $Cu_3Au$  (cúbica), e das respectivas entalpias de formação.

A última estrutura é indeterminada até o momento, apenas há indícios de que seja  $L1_2$  (veja descrição acima), e medidas da entalpia de formação. São com estes dados que trabalharemos, juntamente com toda a informação conhecida sobre os metais puros Cu e Au (dispersão de fônons, constantes elásticas parâmetro de rede).

### 3.2 O Termo de Interação de Pares $H_{ij}$

Para tratar a entalpia de formação começamos pela energia total, que mais uma vez será escrita como:

$$E = G(\Omega) + \frac{1}{N\Omega} \sum_{i,j} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{ij}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}) .$$

Com o termo do gás de elétrons

$$G(\Omega) = Y_0 \Omega^p + Y_1 \Omega^q ,$$

$$p, q < 0 .$$

E o termo de interação

$$H_{ij}(g^2) = \sum_n p_{ij}^{(n)} \left(1 - \frac{g^2}{f^{(n)}}\right)^3 \theta(f^{(n)} - g^2)$$

na forma de *splines* cúbicos. Aqui  $p_{ij}^{(n)}$  são coeficientes de interação, calculados numa grade de  $f^{(n)}$  dada. E  $\theta(f^{(n)} - g^2)$  é a função de corte, para qualquer  $g^2 > f_{max}^{(n)}$  a função  $H_{ij}$  se anula.

Nesta aplicação estaremos usando essa expansão de  $H_{ij}$  no espaço recíproco. Estes resultados são anteriores ao estudo do alcance das interações feito no capítulo 2. Aquele estudo é indicativo de que os cálculo no espaço direto, para os metais, deverá ser mais simples.

### 3.3 Restrições a $H_{ij}$

Algumas restrições ao modelo devem ser impostas para o cálculo das entalpias de formação dos intermetálicos para que o modelo não seja levado a calcular resultados absurdos.

A primeira delas é a imposição de um alcance mínimo no espaço real, que tem como contrapartida a máxima suavidade no espaço recíproco. Matematicamente ela é escrita como

$$\sum_{(ij)} \int_0^\infty \left[ \frac{d^3 H_{ij}}{d(g^2)^3} \right]^2 dg^2 = MIN .$$

Esta expressão tem dupla função no *fitting*. Enquanto ela leva a interação ao mínimo alcance no processo de parametrização dos coeficientes  $p_{ij}^{(n)}$  elimina, também, qualquer possível excesso de parâmetros.

Outra restrição feita é o equilíbrio volumétrico. A derivada da energia total em relação ao volume devem ser positivos. No espaço recíproco isto se expressa como

$$0 = pY_0\Omega^p + qY_1\Omega^q + \Omega \sum_{i,j} \sum_{\vec{g} \neq 0} \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}) \frac{d}{d\Omega} \left[ \frac{H_{ij}(g^2)}{N\Omega} \right] ,$$

ou no espaço real

$$0 = pY_0\Omega^p + qY_1\Omega^q + \frac{1}{N\Omega} \sum_{i,j} H_{i,j}(0) + \frac{1}{3} \sum_{i,j} \sum_{\vec{r}} r H'_{ij}(r) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}+\vec{r}_{ij}} .$$

Aqui estamos apenas obrigando que a energia total tenha um mínimo para algum volume.

A condição de consistência (já mencionada no capítulo 1) entre as duas maneiras diferentes de calcular as constantes elásticas

$$0 = p(p-1)Y_0\Omega^p + q(q-1)Y_1\Omega^q - 2 \frac{1}{N\Omega} \sum_{i,j} H_{ij}(0) .$$

Para que as constantes elásticas calculadas pela velocidade do som ou pela deformação do cristal sejam iguais a equação acima deve ser obedecida.

Note ainda que

$$p, q \rightarrow -\infty, \quad G(\Omega) = 0$$

Por fim, como última restrição, temos a estabilidade dos compostos conhecidos. Para que estes compostos sejam estáveis, a energia total de um dado sistema deve atender às condições

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} > C_{12}$$

$$C_{44} > 0 ,$$

e ainda, todos autovalores da matriz derivada segunda da energia em relação à posição dos átomos deve ser positiva.

$$\partial^2 E / \partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j > 0 .$$

### 3.4 *Fitting* para o Sistema Cu-Au

A entalpia de formação de um composto intermetálico  $A_x B_{1-x}$  pode ser expressa na forma:

$$\Delta H = E_{A_x B_{1-x}} - [x E_A + (1 - x) E_B] .$$

$E_A$  e  $E_B$  são as energias total dos sólidos A e B em suas respectivas configurações de equilíbrio.  $E_{A_x B_{1-x}}$  é a energia total da mistura de A e B em uma dada configuração com concentração  $x$  de A. Desta forma, dado um composto de uma liga dos elementos A e B numa dada estrutura cristalina, podemos determinar a sua entalpia de formação.

Para ligas, supondo que o volume médio dos átomos não dependa da configuração cristalina mas apenas da concentração, podemos usar os parâmetros de rede conhecidos para definir um polinômio de interpolação para volumes (fração atômica de Au)

$$\Omega(x) = 11.8075 + 12.1311x - 20.4576x^2 + 13.4775x^3 \text{ (Å}^3\text{)}$$

No processo de *fitting*, além dos dados estruturais (tab. 3.1) e das entalpias de formação dos compostos listados acima, é usado o espectro de fônons dos elementos, que é bem conhecido. Estes espectros são determinados principalmente pela velocidade do som (relacionada com as constantes elásticas) e os modos longitudinais e transversais do extremo da zona (nos pontos X e L). Estas frequências de fônons podem ser calculadas (cap. 2). Devido à carência de dados sobre os compostos, foram ainda incluídas as constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  para  $Cu_3Au(L1_2)$ ,  $CuAuI(L1_0)$  e  $CuAu_3(L1_2)$  tomadas como sendo a interpolação linear destes valores dos elementos,

Dados Estruturais				
Dado	<i>Cu</i>	<i>Au</i>	<i>CuAuI(L1<sub>0</sub>)</i>	<i>Cu<sub>3</sub>Au(L1<sub>2</sub>)</i>
<i>a</i>	4,07833	3.76147	3.958	3.7426
<i>c</i>	= <i>a</i>	= <i>a</i>	3.669	= <i>a</i>
<i>C<sub>11</sub></i>	19,0	16,9	-	-
<i>C<sub>12</sub></i>	16,1	12,2	-	-
<i>C<sub>44</sub></i>	4.23	7.55	-	-

Tabela 3.1: Parâmetros de rede (Å) e constantes elásticas ( $10^{11} dyn/cm^2$ ) do Cu, Au e das ligas [43].

e a média das frequências  $\nu_L(X)$  e  $\nu_T(X)$  dos elementos como representação destas frequências para o composto *CuAuI(L1<sub>0</sub>)*. Finalmente foi adicionado ao conjunto uma quarta entalpia de formação escolhida para ser aquela da forma cúbica ( $c = a$ ) de *CuAu(L1<sub>0</sub>)*. Esta entalpia foi testada como -1,9, -1.7 e -1.5 kcal/g-atomo enquanto eram monitoradas as estabilidades dos compostos importantes (*Cu<sub>3</sub>Au(L1<sub>2</sub>)* e *CuAuI(L1<sub>0</sub>)*) pelos critérios de estabilidade.

Também foi incluído, no conjunto de dados, o valor zero para a derivada da energia de *CuAuI(L1<sub>0</sub>)* com respeito ao parâmetro de rede *c*. Isto é feito para calcular o efeito de relaxação desta estrutura, da simetria cúbica para a simetria tetragonal, na direção *z* perpendicular aos planos alternados de Cu e Au (experimentalmente  $c/a \sim 0.93$ , *c* medido na direção *z*).

Os coeficientes *p* e *q* do termo do gás de elétrons são escolhidos de forma que os compostos conhecidos sejam estáveis, fixando um deles ( $q = -1000$  por exemplo) e variando o outro. Foi encontrado que  $|p|$  é muito grande (em torno de 50 ou 100). Neste caso a contribuição de  $Y_0$  e  $Y_1$  para a energia é pequena, indicando que a liga de Au-Cu é determinada principalmente pela energia de interação de pares. Um resumo disto é feito está na tabela 3.4.

No *fitting* da liga Cu-Au foram usados 30 valores arbitrariamente escolhidos para  $f^{(n)}$ , que formam a grade onde a função  $H_{ij}$  é avaliada (são os pontos do espaço onde os coeficientes  $p_{ij}^{(n)}$  são calculados). Esta grade de 30 pontos leva a 90 parâmetros de

MÉTODO:	
Mínimo alcance no Espaço Real	
ÍTENS DO CONJUNTO DE DADOS:	Origem
1) Parâmetros de rede $a$ e $c$ para $Cu$ , $Au$ , $Cu_3Au(L1_2)$ , $CuAu I(L1_0)$	experimental
2) Constantes elásticas $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ para $Cu$ e $Au$	experimental
3) Frequências de fônons $\nu_L(200)$ , $\nu_T(200)$ , $\nu_L(111)$ , $\nu_T(111)$ para $Cu$ e $Au$	experimental
4) Entalpias de $Cu_3Au(L1_2)$ , $CuAu I(L1_0)$ , $CuAu_3(L1_2)$	experimental
5) Equilíbrio de $CuAu I(L1_0)$ para <i>strain</i> uniaxial ao longo do eixo $c$	experimental
6) Constantes elásticas $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ para $Cu_3Au(L1_2)$ , $CuAu I(L1_0)$ , $CuAu_3(L1_2)$	interpol. linear
7) Frequências de fônons $\nu_L(200)$ , $\nu_T(200)$ for $CuAu I(L1_0)$	interpol. linear
8) $p = -100$ , $q = -1000$	escolhido
9) Entalpia (cúbica) de $CuAu[L1_0(c = a)] = -1.7\text{kcal/g-atomo}$	escolhido

Tabela 3.2: Dados do *fitting* da liga Au-Cu

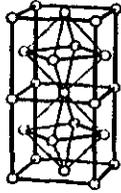
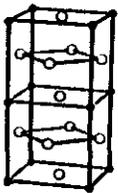
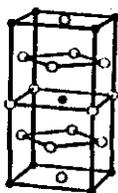
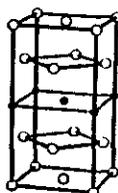
interação  $p_{ij}^{(n)}$  (30 para Cu-Cu, 30 para Au-Au e os demais para Cu-Au).

Os resultados do *fitting* para algumas estruturas estão listados na tabela (3.3) e as figuras das estruturas correspondentes estão na figura (3.2). O gráfico do termo de interação  $H$  está na figura (3.3). Este é o nosso resultado mais interessante. Dentro do erro experimental é possível dizer que as entalpias de formação aqui calculadas tem a mesma distribuição que as entalpias calculadas por primeiros princípios (LAPW) [3]. Quando fazemos um deslocamento de  $0.9 \text{ kcal/g-atomo}$  das entalpias do LAPW e comparamos com os nossos resultados vemos que são praticamente os mesmos números. São dois processos de cálculos diferentes e completamente independentes que levam ao mesmo resultado.

Resultados do *fitting* (kcal/g-atomo).

Composto	<i>Fit. exp.</i>	LAPW desl.
$Cu_3Au(L1_2)$	-1.71	-1.71
$Cu_3Au(DO_{22})$	-1.65	-1.61
$Cu_2Au(\beta_1)$	+0.28	+0.48
$CuAu[L1_0(c = a)]$	-1.70	-1.67
$CuAu I(L1_0)$	-2.10	-2.33
$CuAu(L1_1)$	+0.62	+0.67
$CuAu(\text{"40"})$	-1.39	-1.25
$CuAu(\text{"Z2"})$	+2.66	+2.68
$CuAu_2(\beta_2)$	+0.21	+0.17
$CuAu_3(L1_2)$	-1.37	-1.27
$CuAu_3(DO_{22})$	-1.12	-1.11

Tabela 3.3: Entalpias em kcal/g-atomo. Na primeira coluna temos os compostos calculados, na segunda os resultados do presente *fitting* e na última os resultados do cálculo LAPW [3] com deslocamento de +0.9 kcal/g-atomo nas entalpias.

SB Name: (other)	A1,(fcc)	L1 <sub>2</sub>	DO <sub>22</sub>	(β1, β2)
Formula:	A; B	A <sub>3</sub> B; AB <sub>3</sub>	A <sub>3</sub> B; AB <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> B; AB <sub>2</sub>
Crystal Structure				
Example	Cu	Cu <sub>3</sub> Au	TiAl <sub>3</sub>	
Bravais Lattice	Face-centered Cubic	Simple Cubic	Body-centered Tetragonal	Body-centered Tetragonal
Unit	( 0, 1/2, 1/2)	(1, 0, 0)	( 1, 0, 0)	(1/2, 1/2, 0)
Cell	(1/2, 0, 1/2)	(0, 1, 0)	( 0, 1, 0)	(1/2, -1/2, 0)
Vectors	(1/2, 1/2, 0)	(0, 0, 1)	(1/2, 1/2, 1)	(1/2, 0, 3/2)
Space Group:				
Int. Tables:	Fm $\bar{3}m$	Pm $\bar{3}m$	I4/mmm	I4/mmm
Shoenflies:	O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	O <sub>h</sub> <sup>1</sup>	D <sub>4h</sub> <sup>17</sup>	D <sub>4h</sub> <sup>17</sup>
Number:	225	221	139	139
Pearson Symbol:	cF4	cP4	tI8	tI6
Equivalent Superlattice	None	None	A <sub>3</sub> B along [201]	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> along [001]

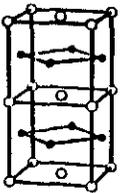
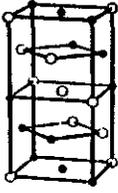
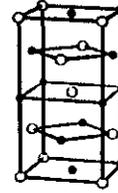
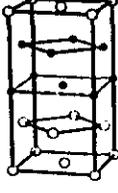
SB Name: (other)	L1 <sub>0</sub>	L1 <sub>1</sub>	(CH, "40")	(Z2)
Formula:	A B	A B	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>
Crystal Structure				
Example	CuAu-I	CuPt	NbP	
Bravais Lattice	Simple Tetragonal	Rhombohedral (Trigonal)	Body-centered Tetragonal	Simple Tetragonal
Unit	( 1/2, 1/2, 0)	( 1/2, 1/2, 1)	( 1, 0, 0)	( 1/2, 1/2, 0)
Cell	(-1/2, 0, 1/2)	( 1, 1/2, 1/2)	( 0, 1, 0)	(-1/2, 1/2, 0)
Vectors	( 0, 0, 1)	( 1/2, 1, 1/2)	(1/2, 1/2, 1)	( 0, 0, 2)
Space Group:				
Int. Tables:	P4/mmm	R $\bar{3}m$	I4 <sub>1</sub> /amd	P4/nmm
Shoenflies:	D <sub>4h</sub> <sup>1</sup>	D <sub>3d</sub> <sup>5</sup>	D <sub>4h</sub> <sup>19</sup>	D <sub>4h</sub> <sup>7</sup>
Number:	123	166	141	129
Pearson Symbol:	tP4	hR32	tI8	tP8
Equivalent Superlattice	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> along [001]	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> along [111]	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> along [201]	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> along [001]

Figura 3.2: Algumas estruturas cristalinas originadas da célula fcc (tabela retirada da referência [3]).

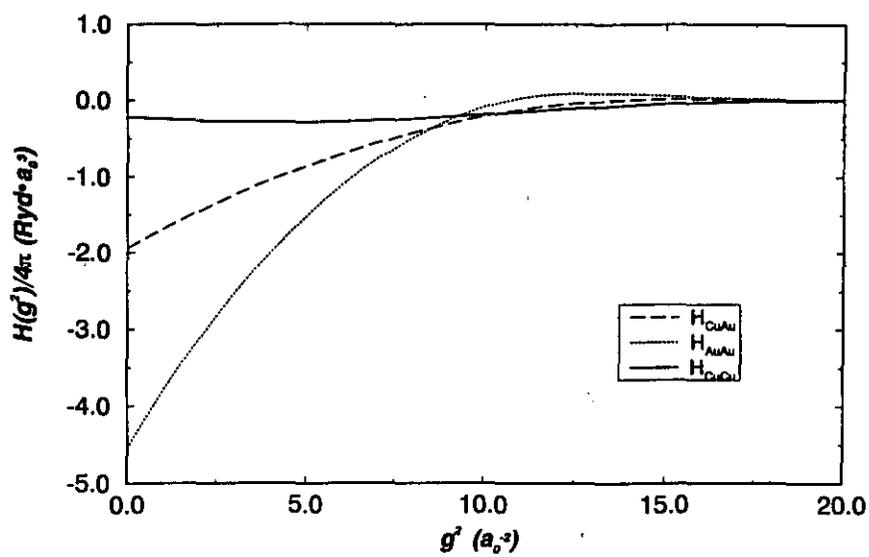


Figura 3.3: Termo de interação  $H$ .

## Conclusão

Nossa proposição inicial era encontrar um método simples para cálculo de propriedades de sólidos, que fosse computacionalmente rápido e que mantivesse um “mínimo de vínculo” com a mecânica quântica. O modelo seria testado em dois estudos. O primeiro seria a possibilidade do uso de potenciais de pares em semicondutores. O segundo ponto de nosso objetivo era a sistematização do cálculo de entalpias de formação de ligas metálicas.

O desenvolvimento do modelo baseado no funcional de densidade acabou levando-nos para um potencial de pares como forma de interação entre os íons constituintes do material. Na literatura haviam fortes restrições ao uso deste tipo de potencial, baseadas na dificuldade de prever corretamente a discrepância de Cauchy e na determinação consistente das constantes elásticas. Vimos aqui que estas limitações podem ser vencidas de maneira simples, bastando introduzir um termo dependente do volume juntamente com as devidas restrições de consistência.

O tratamento de semicondutores com potencial de pares é outro ponto que encontra certa rejeição. É citado que a interação entre os íons de um semicondutor, devido às características de suas ligações químicas, só pode ser tratada com potenciais de muitos corpos. E isto é usualmente feito supondo interações de curto alcance entre os átomos. Mas o que encontramos aqui foi que é *possível* calcular um espectro de fônons de semicondutores usando um potencial de pares, e com resultados melhores que os apresentados na literatura [44]. Quanto ao alcance das interações vimos justamente o contrário do que era esperado, estas são de longo alcance, no Ge e Si pelo menos.

Na sistematização do estudo de ligas este modelo se mostrou surpreendente. É relativamente fácil de se parametrizar, temos apenas que encontrar os coeficientes do gás homogêneo e depois ajustar os parâmetros de *fitting* a um conjunto de da-

dos experimentais. Além do fácil tratamento conseguimos também um bom desempenho computacional. Com este modelo podemos calcular um número grande de configurações (compostos da liga) de átomos. Uma vez feito o *fitting*, fica simples e rápido calcular um número grande de compostos diferentes, mesmo que estes tenham muitos de átomos.

Outros tipos de aplicação, como superfícies por exemplo, não foram feitas aqui, e a possibilidade deste modelo ser usado em outros cálculos, que não sejam fônons ou estrutura, fica uma questão aberta. A parametrização desenvolvida no trabalho tem seu uso restrito a propriedades de *bulk* de sólidos, e para uma utilização diferente desta pode ser necessário um procedimento de *fitting* distinto do desenvolvido. Finalizando, temos um modelo de interação que é capaz de tratar tanto semicondutores como metais de maneira simples, que é rápido, do ponto de vista computacional, e se mostrou preciso nos testes realizados.

## Apêndice A

# Velocidade do som por deslocamento dos átomos vs por deformação da rede

### A.1 Energia

Seguindo o capítulo 2, a energia por célula é

$$E = G(\Omega) + \frac{1}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})$$

Considere um deslocamento dos átomos

$$\text{Re } \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha})$$

onde os átomos  $\alpha$  são deslocados diferentemente. A célula agora tem  $M$  células originais e a energia fica

$$E = G(\Omega) + \frac{1}{MN\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ i,j}} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \times \\ \times \cos(\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - \vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta} + \vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}} - \vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}})$$

### A.2 Energia cinética

Consideremos a velocidade dos átomos na forma

$$\text{Re } \vec{D}_\alpha \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha})$$

$$T = \text{energia cinética por átomo} = \frac{1}{4N} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \vec{D}_{\alpha} \cdot \vec{D}_{\alpha}^*$$

### A.3 Velocidade do Som

Façamos

$$\vec{K} = K\vec{u} \quad \text{e} \quad \vec{D}_\alpha = \vec{D} = \text{não depende de } \alpha$$

Assim a velocidade do som

$$s = \frac{\omega}{K}$$

é o autovalor da equação

$$\begin{aligned} s^2 \vec{D} + \frac{2}{N\Omega \sum_\alpha M_\alpha} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G}}} \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] \left[ H'_{\alpha\beta} (G^2) + 2H''_{\alpha\beta} (G^2) (\vec{u} \cdot \vec{G})^2 \right] \vec{G}\vec{G} \cdot \vec{D} \\ + \frac{2}{N\Omega \sum_\alpha M_\alpha} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G}}} \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] 2H'_{\alpha\beta} (G^2) \vec{u} \cdot \vec{G} (\vec{u}\vec{G} \cdot \vec{D} + \vec{G}\vec{u} \cdot \vec{D}) \\ + \frac{2}{N\Omega \sum_\alpha M_\alpha} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G}}} \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] H_{\alpha\beta} (G^2) \vec{u}\vec{u} \cdot \vec{D} = 0 \end{aligned}$$

### A.4 Deformação por “strain”

Um vetor  $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$  se deforma por

$$v'_i = E_{i,j} v_j$$

um vetor recíproco por

$$g'_i = E_{j,i}^{-1} g_j$$

de modo que o produto escalar

$$\vec{g}' \cdot \vec{r}' = E_{j,i}^{-1} g_j E_{i,k} r_k = \delta_{j,k} g_j r_k = \vec{g} \cdot \vec{r}$$

As derivadas

$$\frac{\partial}{\partial E_{l,m}} (E_{i,k}^{-1} E_{k,j}) = 0 = \frac{\partial E_{i,k}^{-1}}{\partial E_{l,m}} E_{k,j} + E_{i,k}^{-1} \frac{\partial E_{k,j}}{\partial E_{l,m}} = \frac{\partial E_{i,k}^{-1}}{\partial E_{l,m}} E_{k,j} + E_{i,l}^{-1} \delta_{j,m}$$

ou

$$\frac{\partial E_{i,n}^{-1}}{\partial E_{l,m}} = -E_{i,l}^{-1} E_{m,n}^{-1}$$

Quanto ao volume da célula primitiva

$$\begin{aligned}\Omega' &= \epsilon_{i,j,k} a_i^{(1)'} a_j^{(2)'} a_k^{(3)'} = \\ &= \epsilon_{i,j,k} E_{i,l} E_{j,m} E_{k,n} a_l^{(1)} a_m^{(2)} a_n^{(3)} = \epsilon_{l,m,n} \det(E) a_l^{(1)} a_m^{(2)} a_n^{(3)} = \det(E) \Omega\end{aligned}$$

Ainda

$$\begin{aligned}\frac{\partial \det(E)}{\partial E_{p,q}} &= \frac{\partial}{\partial E_{p,q}} (\epsilon_{i,j,k} E_{i,1} E_{j,2} E_{k,3}) = \\ &= \delta_{i,p} \delta_{q,1} \epsilon_{i,j,k} E_{j,2} E_{k,3} + \delta_{j,p} \delta_{q,2} \epsilon_{i,j,k} E_{i,1} E_{k,3} + \delta_{k,p} \delta_{q,3} \epsilon_{i,j,k} E_{i,1} E_{j,2} = \\ &= \delta_{q,1} \epsilon_{p,j,k} E_{j,2} E_{k,3} + \delta_{q,2} \epsilon_{i,p,k} E_{i,1} E_{k,3} + \delta_{q,3} \epsilon_{i,j,p} E_{i,1} E_{j,2}\end{aligned}$$

Então

$$\begin{aligned}\frac{\partial \det(E)}{\partial E_{p,q}} E_{p,r} &= \delta_{q,1} \det(E) \epsilon_{r,2,3} + \delta_{q,2} \det(E) \epsilon_{1,r,3} + \delta_{q,3} \det(E) \epsilon_{1,2,r} = \\ &= (\delta_{q,1} \delta_{r,1} + \delta_{q,2} \delta_{r,2} + \delta_{q,3} \delta_{r,3}) \det(E) = \delta_{q,r} \det(E)\end{aligned}$$

ou

$$\frac{\partial \det(E)}{\partial E_{i,j}} = E_{j,i}^{-1} \det(E)$$

Assim

$$\begin{aligned}\frac{\partial g'_i}{\partial E_{k,l}} &= \frac{\partial E_{j,i}^{-1}}{\partial E_{k,l}} g_j = -E_{j,k}^{-1} E_{l,i}^{-1} g_j = -E_{l,i}^{-1} g'_k \\ \frac{\partial^2 g'_i}{\partial E_{k,l} \partial E_{m,n}} &= E_{l,m}^{-1} E_{n,i}^{-1} g'_k + E_{l,i}^{-1} E_{n,k}^{-1} g'_m\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Omega'}{\partial E_{i,j}} &= E_{j,i}^{-1} \Omega' \\ \frac{\partial^2 \Omega'}{\partial E_{i,j} \partial E_{k,l}} &= -E_{j,k}^{-1} E_{l,i}^{-1} \Omega' + E_{j,i}^{-1} E_{l,k}^{-1} \Omega'\end{aligned}$$

Então

$$\begin{aligned}E &= G(\Omega') + \frac{1}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\ \frac{\partial E}{\partial E_{i,j}} &= E_{j,i}^{-1} \Omega' G' - \frac{E_{j,i}^{-1}}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\ &\quad - \frac{2}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} \sum_m g'_m E_{j,m}^{-1} g'_i H'_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E}{\partial E_{i,j} \partial E_{k,l}} &= -E_{j,k}^{-1} E_{l,i}^{-1} \Omega' G' + E_{j,i}^{-1} E_{l,k}^{-1} \Omega' G' + E_{j,i}^{-1} E_{l,k}^{-1} \Omega'^2 G'' \\
&+ \frac{E_{j,k}^{-1} E_{l,i}^{-1}}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{E_{j,i}^{-1} E_{l,k}^{-1}}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&+ \frac{2E_{j,i}^{-1}}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} \sum_m g'_m E_{l,m}^{-1} g'_k H'_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&+ \frac{2E_{l,k}^{-1}}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} \sum_m g'_m E_{j,m}^{-1} g'_i H'_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&- \frac{2}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} \sum_m \left( -E_{l,m}^{-1} g'_k E_{j,m}^{-1} g'_i - g'_m E_{j,k}^{-1} E_{l,m}^{-1} g'_i - g'_m E_{j,m}^{-1} E_{l,i}^{-1} g'_k \right) \times \\
&\quad \times H'_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&+ \frac{4}{N\Omega'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} \sum_{m,n} g'_m E_{j,m}^{-1} g'_i g'_n E_{l,n}^{-1} g'_k H''_{\alpha\beta}(g'^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})
\end{aligned}$$

Para deformação nula temos

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial E}{\partial E_{i,j}} \right|_0 &= \delta_{i,j} \Omega G' - \frac{\delta_{i,j}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&\quad - \frac{2}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} g_j g_i H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
\left. \frac{\partial^2 E}{\partial E_{i,j} \partial E_{k,l}} \right|_0 &= (\delta_{i,j} \delta_{k,l} - \delta_{i,l} \delta_{j,k}) \Omega G' + \delta_{i,j} \delta_{k,l} \Omega^2 G'' \\
&+ \frac{\delta_{i,l} \delta_{j,k}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{\delta_{i,j} \delta_{k,l}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&+ \frac{2}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} (\delta_{j,l} g_k g_i + \delta_{j,k} g_l g_i + \delta_{i,l} g_j g_k + \delta_{i,j} g_k g_l + \delta_{k,l} g_i g_j) H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
&\quad + \frac{4}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} g_i g_j g_k g_l H''_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g}' \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})
\end{aligned}$$

Usando

$$\left. \frac{\partial E}{\partial E_{i,j}} \right|_0 = \delta_{i,j} \Omega G' - \frac{\delta_{i,j}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) - \frac{2}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} g_j g_i H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) = 0$$

ou

$$\delta_{i,j} \delta_{k,l} \Omega G' = \frac{\delta_{i,j} \delta_{k,l}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{1}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} (\delta_{k,l} g_i g_j + \delta_{i,j} g_k g_l) H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})$$

$$\delta_{i,l} \delta_{k,j} \Omega G' = \frac{\delta_{i,l} \delta_{k,j}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{1}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} (\delta_{k,j} g_i g_l + \delta_{i,l} g_k g_j) H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})$$

podemos escrever também

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial E_{i,j} \partial E_{k,l}} \right|_0 = \delta_{i,j} \delta_{k,l} \Omega^2 G'' + \frac{2\delta_{i,j} \delta_{k,l}}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})$$

$$+ \frac{1}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} (2\delta_{j,l} g_k g_i + \delta_{i,l} g_j g_k + \delta_{j,k} g_i g_l + 3\delta_{i,j} g_k g_l + 3\delta_{k,l} g_i g_j) H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{4}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g}' \neq 0} g_i g_j g_k g_l H''_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})$$

Consideremos uma deformação tal que

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{D} \sin(\vec{K} \cdot \vec{r})$$

então

$$E_{i,j} = \frac{\partial x'_i}{\partial x_j} = \delta_{i,j} + D_i K_j \cos(\vec{K} \cdot \vec{r})$$

Para  $K =$  pequeno our  $\vec{r}$  perto da origem

$$E_{i,j} = \delta_{i,j} + D_i K_j$$

A variação da energia em segunda ordem é

$$\begin{aligned}
 2\delta^2 E &= \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^2 E}{\partial E_{i,j} \partial E_{k,l}} \Big|_0 D_i K_j D_k K_l = \\
 &= (\vec{D} \cdot \vec{K})^2 \Omega^2 G'' + \frac{2(\vec{D} \cdot \vec{K})^2}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
 &+ \frac{1}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g} \neq 0} \left[ 2K^2 (\vec{g} \cdot \vec{D})^2 + 8(\vec{D} \cdot \vec{K}) (\vec{g} \cdot \vec{D}) (\vec{g} \cdot \vec{K}) \right] H'_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \\
 &+ \frac{4}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{g} \neq 0} (\vec{g} \cdot \vec{K})^2 (\vec{g} \cdot \vec{D})^2 H''_{\alpha\beta}(g^2) \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})
 \end{aligned}$$

Comparando com a fórmula para a velocidade do som, vemos que basta

$$\Omega^2 G'' = \frac{2}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} H_{\alpha,\beta}(0)$$

para se ter consistência entre a velocidade do som obtida por deformação e por deslocamento dos átomos.

## Apêndice B

### Energia Total

Definindo as transformadas de Fourier:

$$p(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int p(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k$$

$$p(\vec{k}) = \int p(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r$$

Temos então

$$\int \int \frac{p(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' d^3k d^3k' =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^6} \int \int \int \int p(\vec{k})p(\vec{k}') \exp[-(i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\vec{k}'\cdot\vec{r}')] \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' d^3k d^3k' =$$

(fazendo  $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}$  temos)

$$= \frac{1}{(2\pi)^6} \int \int \int \int p(\vec{k})p(\vec{k}') \exp[-(i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\vec{k}'\cdot\vec{r} + \vec{k}'\cdot\vec{R})] \frac{1}{R} d^3r d^3R d^3k d^3k' =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^6} \int \int \int p(\vec{k})p(\vec{k}') \exp[-(i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\vec{k}'\cdot\vec{r})] \frac{4\pi}{k'^2} d^3r d^3k d^3k' =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int p(\vec{k})p(\vec{k}') \delta(\vec{k} + \vec{k}') \frac{4\pi}{k'^2} d^3k d^3k' =$$

$$= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{p(\vec{k})p(-\vec{k})}{k^2} d^3k .$$

Agora, usando

$$p(\vec{r}) = \sum_i p_i(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

no espaço  $\vec{k}$

$$p(\vec{k}) = \sum_i p_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$$

temos

$$\frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{p(\vec{k})p(-\vec{k})}{k^2} d^3k' = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \sum_{ij} \int \frac{p_i(\vec{k})p_j(-\vec{k})}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i - i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} d^3k .$$

Transformando

$$\int d^3k \rightarrow \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{k}}$$

onde  $V$  é o volume do cristal, temos

$$\frac{4\pi}{(2\pi)^3} \sum_{ij} \int \frac{p_i(\vec{k})p_j(-\vec{k})}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} d^3k = \frac{4\pi}{V} \sum_{ij} \sum_{\vec{k}} \frac{p_i(\vec{k})p_j(-\vec{k})}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} .$$

Aqui temos

$$\vec{r}_i \rightarrow \vec{R}_i + \vec{l}$$

onde  $\vec{l}$  é um vetor da rede e  $\vec{R}_i$  agora é a posição do átomo na célula.

Mas

$$\sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} \rightarrow M \delta_{\vec{k}, \vec{g}}$$

onde  $\vec{g}$  é vetor da rede recíproca e  $M$  é o número de células do cristal.

Então o nosso termo de energia fica na forma:

$$\frac{4\pi M}{MN\Omega} \sum_{ij} \sum_{\vec{g}} \frac{p_i(\vec{g})p_j(\vec{g})}{g^2} e^{i\vec{g}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} ,$$

com  $\vec{g} = -\vec{g}$  e  $N\Omega$  o volume da célula.

Da relação entre  $p$  e  $n$

$$n(\vec{k}) = \frac{p(\vec{k})}{1 + k^2 K(k^2)}$$

podemos tirar  $n$  da relação que fica apenas em função de  $P$

$$\frac{4\pi}{N\Omega} \sum_{ij} \sum_{\vec{g}} \frac{p_i(\vec{g})n_j(\vec{g})}{g^2} e^{i\vec{g}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \frac{4\pi}{N\Omega} \sum_{ij} \sum_{\vec{g}} \left( \frac{1}{1 + k^2 K(k^2)} \right) \frac{p_i(\vec{g})p_j(\vec{g})}{g^2} e^{i\vec{g}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} .$$

Então a energia

$$U = E_{min}[n(\vec{r})] = G(\Omega) - \frac{1}{2} \int \int \frac{p(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv' + \frac{1}{2} \int \int \frac{p(\vec{r})p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 d^3 r'$$

fica:

$$E = G(\Omega) + \frac{4\pi}{N\Omega} \sum_{ij} \sum_{\vec{g}} \frac{p_i(\vec{g})p_j(\vec{g})}{g^2} e^{i\vec{g}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} -$$

$$\frac{4\pi}{N\Omega} \sum_{ij} \sum_{\vec{g}} \left( \frac{1}{1+g^2K(g^2)} \right) \frac{p_i(\vec{g})p_j(\vec{g})}{g^2} e^{i\vec{g}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}$$

podemos eliminar o termo divergente na equação acima, pois para  $\vec{g} = 0$  os dois somatórios ficam iguais e podemos subtrair um do outro.

Finalmente, fazendo  $\exp(i\vec{g}\cdot\vec{R}_{ij}) \rightarrow \cos(\vec{g}\cdot\vec{R}_{ij})$  (a soma é simétrica e faz o seno se anular).

$$E = G(\Omega) + \frac{4\pi}{N\Omega} \sum_{ij} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{K(k^2)}{1+k^2K(k^2)} p_i(\vec{g})p_j(\vec{g}) \cos(\vec{g}\cdot\vec{R}_{ij}) .$$

## Apêndice C

# Fônons em Cristais Iônicos

Para termos diferença entre longitudinal e transversal é necessário que haja um termo divergente em  $k = 0$ . Fisicamente [9, 36] este termo corresponde à polarização das cargas elétricas que ocorre num cristal iônico quando os caroços iônicos são tirados de suas posições de equilíbrio.

Então fazamos

$$H_{\alpha\beta}(k^2) \rightarrow H_{\alpha\beta}(k^2) + \frac{Z_\alpha Z_\beta}{k^2}$$

com (o balanço de cargas dentro de uma célula deve ser nulo)

$$\sum_{\alpha} Z_{\alpha} = 0 .$$

Assim

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= E^{(2)}(\text{anterior}) + \\ &+ \frac{1}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G}}} Z_{\alpha} Z_{\beta} \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})] \vec{D}_{\beta} \cdot \frac{(\vec{G} + \vec{K})(\vec{G} + \vec{K})}{(\vec{G} + \vec{K})^2} \cdot \vec{D}_{\alpha}^{*} \\ &- \frac{1}{2N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G} \neq 0}} Z_{\alpha} Z_{\beta} \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})] \vec{D}_{\alpha} \cdot \frac{\vec{G}\vec{G}}{G^2} \cdot \vec{D}_{\alpha}^{*} \end{aligned}$$

Neste caso, quando incluímos o termo divergente, o limite de  $\vec{K} \rightarrow 0$  passa a ser

$$\begin{aligned} E^{(2)}(\vec{K} = 0) &= -\frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G} \neq 0}} H_{\alpha\beta} \left( |\vec{G}|^2 \right) \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})] \times \\ &\times (\vec{D}_{\beta} - \vec{D}_{\alpha}) \cdot \vec{G}\vec{G} \cdot (\vec{D}_{\beta}^{*} - \vec{D}_{\alpha}^{*}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \vec{G} \neq 0}} Z_\alpha Z_\beta \exp [i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] (\vec{D}_\beta - \vec{D}_\alpha) \cdot \frac{\vec{G}\vec{G}}{G^2} \cdot (\vec{D}_\beta^* - \vec{D}_\alpha^*) \\
& + \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\alpha,\beta} Z_\alpha Z_\beta \vec{D}_\alpha \cdot \frac{\vec{K}\vec{K}}{K^2} \cdot \vec{D}_\beta^* + \frac{1}{4N^2\Omega} \sum_{\alpha,\beta} Z_\alpha Z_\beta \vec{D}_\beta \cdot \frac{\vec{K}\vec{K}}{K^2} \cdot \vec{D}_\alpha^*
\end{aligned}$$

onde temos diferença entre modos longitudinais e transversais (óticos).

Estes dois últimos termos aqui introduzidos são importantes no estudo de materiais iônicos. No caso de metais ou semicondutores este termo é nulo. Como este trabalho não estará tratando de materiais iônicos passaremos a ignorar estes termos.

## Apêndice D

# Termo de Primeira Ordem na Expansão da Matriz Dinâmica

Como no capítulo 2 já consideramos a expansão até 2a. ordem, vejamos a primeira

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= -\frac{1}{MN\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ i,j}} \sum_{\bar{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \sin(\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - \vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta}) \times \\
 &\quad \times (\vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}} - \vec{g} \cdot \text{Re } \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}}) \\
 &= \frac{i}{MN\Omega} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ i,j}} \sum_{\bar{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{R}_{i\alpha} - i\vec{g} \cdot \vec{R}_{j\beta}) \\
 &\quad \times \frac{1}{2} (\vec{g} \cdot \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}} + \vec{g} \cdot \vec{D}_\alpha^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{i\alpha}} - \vec{g} \cdot \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}} - \vec{g} \cdot \vec{D}_\beta^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{j\beta}})
 \end{aligned}$$

Agora usamos

$$\sum_i \exp[i(\vec{g} + \vec{K}) \cdot \vec{R}_{i\alpha}] = M \delta_{\vec{g} + \vec{K}, \vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha)$$

onde  $\vec{G}$  são vetores recíprocos da rede original e  $\vec{R}_\alpha$  são vetores de posição originais para átomo  $\alpha$ , os únicos termos que sobrevivem após somar em  $i, j$  são:

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \frac{iM}{2N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\bar{g} \neq 0} H_{\alpha\beta}(g^2) \times \\
 &\quad \times (\vec{g} \cdot \vec{D}_\alpha \delta_{\vec{g} + \vec{K}, \vec{G}} \delta_{\vec{g}, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha - i\vec{G}' \cdot \vec{R}_\beta} + \vec{g} \cdot \vec{D}_\alpha^* \delta_{\vec{g} - \vec{K}, \vec{G}} \delta_{\vec{g}, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha - i\vec{G}' \cdot \vec{R}_\beta} - \\
 &\quad - \vec{g} \cdot \vec{D}_\beta \delta_{\vec{g} - \vec{K}, \vec{G}} \delta_{\vec{g}, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha - i\vec{G}' \cdot \vec{R}_\beta} - \vec{g} \cdot \vec{D}_\beta^* \delta_{\vec{g} + \vec{K}, \vec{G}} \delta_{\vec{g}, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha - i\vec{G}' \cdot \vec{R}_\beta})
 \end{aligned}$$

Vê-se que só interessa o caso quando

$$\vec{K} = \text{vetor da rede recíproca}$$

$$E^{(1)} = \frac{iM}{2N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \left[ \begin{array}{l} \sum_{\vec{G}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(G'^2) \vec{G}' \cdot \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha} e^{i\vec{G}' \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} + \\ \sum_{\vec{G}' \neq 0} H_{\alpha\beta}(G'^2) \vec{G}' \cdot \vec{D}_\alpha^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha} e^{i\vec{G}' \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} - \\ \sum_{\vec{G} \neq 0} H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\beta} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} - \\ \sum_{\vec{G} \neq 0} H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \vec{D}_\beta^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_\beta} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \end{array} \right]$$

$$= \frac{iM}{2N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{G} \neq 0} \left[ \begin{array}{l} H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \\ + H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \vec{D}_\alpha^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \\ - H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\beta} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \\ - H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \vec{D}_\beta^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_\beta} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \end{array} \right]$$

Nas somas, faz-se as trocas

$$\vec{G} \rightarrow -\vec{G}$$

isto dá

$$= -\frac{M}{N\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{G} \neq 0} \left\{ \begin{array}{l} \sin [\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \text{Re} (\vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha}) - \\ - \sin [\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \text{Re} (\vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\beta}) \end{array} \right\}$$

Assim, por átomo temos

$$E^{(1)} = -\frac{1}{N^2\Omega} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\vec{G} \neq 0} \sin [\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} \cdot \text{Re} (\vec{D}_\alpha e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\alpha} - \vec{D}_\beta e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_\beta})$$

$$\vec{K} = \text{vetor da rede recíproca}$$

Para que haja equilíbrio então é preciso que para todos os átomos  $\alpha$

$$\sum_{\beta} \sum_{\vec{G} \neq 0} \sin [\vec{G} \cdot (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)] H_{\alpha\beta}(G^2) \vec{G} = 0 ,$$

como já havíamos adiantado.

# Bibliografia

- [1] P.N.Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Physical Review*, 145:637, 1966.
- [2] L.J.Shan and W.Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145:561, 1966.
- [3] Z.W.Lu, S.-H.Wei, A.Zunger, S.Frota-Pessoa, and L.G.Ferreira. First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds. *Physical Review B*, 44:512, 1991.
- [4] M.Asta, R.McCormack, and D. de Fontaine. Theoretical study of alloy phase stability in the Cd-Mg system. *Physical Review B*, 48:784, 1993.
- [5] Z.W.Lu, S.-H.Wei, A.Zunger, and L.G.Ferreira. Ground state structures of intermetallic compounds: A first-principles ising model. *Solid State Communications*, 78:583, 1991.
- [6] C. Wolverton, G. Ceder, D. de Fontaine, and H. Dreyssé. *Ab initio* determination of structural stability in fcc-based transition-metal alloys. *Physical Review B*, 48:726, 1993.
- [7] R.A.Jonson. Relationship between two-body interatomic potentials in a lattice model and elastic constants. *Physical Review B*, 6:2094, 1972.
- [8] G.Ackland. Semiempirical model of covalent bonding in silicon. *Physical Review B*, 40:10351, 1989.

- [9] M.Born and K.Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford at The Clarendon Press, 1968.
- [10] K.Maeda, V.Vitek, and A.P.Sutton. Interatomic potentials for atomistic studies of defects in in binary alloys. *Acta Metallurgica*, 30:2001, 1982.
- [11] M.W.Finnis and J.E.Sinclair. A simple empirical N - body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50:45, 1984.
- [12] M.S.Daw and M.I.Baskes. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defctcs in metals. *Physical Review B*, 29:6443, 1984.
- [13] M.S.Daw. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method. *Physical Review B*, 39:7441, 1989.
- [14] M.I.Baskes. Application of the embedded-atom method to covalent materials: A semiempirical potential for silicon. *Physical Review Letters*, 59:2666, 1987.
- [15] E.O.Kane. Phonon spectra of diamond and zinc-blend semiconductors. *Physical Review B*, 31:7865, 1985.
- [16] J.A.Moriarty. Density-functional formulation of the generalized pseudopotential theory III. transition-metal interatomic potentials. *Physical Review B*, 38:3199, 1988.
- [17] J.A.Moriarty. Analytic representation of multi-ion interatomic potentials in transition metals. *Physical Review B*, 42:1609, 1990.
- [18] J.A.Moriarty. Angular forces and melting in bcc transition metals: A case study of molybdenum. *Physical Review B*, 49:12431, 1994.
- [19] R.Taylor. Pair potential and their limitations for computer simulations. *Journal de Physique*, Colloque C4 - Tome 46:C4-309, 1985.
- [20] J.Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37:6991, 1988.

- [21] B.W.Dodson. Development of a many-body Tersoff-type potential for silicon. *Physical Review B*, 35:2795, 1978.
- [22] A.E.Carlsson. *Solid State Physics*, volume 43. Academic Press, 1990.
- [23] A.E.Carlsson. Angular forces in group-VI transition metals: Application to W(100). *Physical Review B*, 44:6590, 1991.
- [24] M.Sigalas and D.Papacontantopoulos. Transferable total-energy parametrization for metals: Applications to elastic-constant determination. *Physical Review B*, 49:1574, 1994.
- [25] A.G.Marinopoulos, V.Vitek, and A.E.Carlsson. Significance of non-central forces in atomistic studies of boundaries in bcc transition metals. *Philosophical Magazine A*, 72:1311, 1995.
- [26] J.Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Physical Review B*, 38:9902, 1988.
- [27] F.H.Stillinger and T.A.Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 31:5262, 1985.
- [28] R.Biswas and D.R.Harmann. Interatomic potentials for silicon structural energies. *Physical Review Letters*, 55:2001, 1985.
- [29] K.E.Khor and S.Das Sarma. Proposed universal interatomic potential for elemental tetrahedrally bonded semiconductors. *Physical Review B*, 38:3318, 1988.
- [30] P.Ginnozzi, S.Girincoli, P.Pavone, and S.Baroni. *Ab initio* calculation of phonon dispersion in semiconductors. *Physical Review B*, 43:7231, 1991.
- [31] P.Hohenberg and W.Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B 864, 1964.
- [32] R.O.Jones and O.Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61:689, 1989.
- [33] F.A.Johnson. The quantum theory of lattice dynamics. *Proceedings of the Royal Society of London, A* 310:79-87, 1969.

- [34] O.Madelung. Springer series in solid state sciences 2. In *Introduction to Solid State Physics*. Springer-Verlag, 1978.
- [35] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [36] A.A.Maradudin, E.W.Montroll, G.H.Weiss, and I.P.Ipatova. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. In H.Ehrenreich, F.Seitz, and D.Turnbull, editors, *Solid State Physics - supplement 3*. Academic Press, 1971.
- [37] J.W.Lynn, H.G.Smith, and R.M.Nicklow. Lattice dynamics of gold. *Physical Review B*, 8:3493, 1973.
- [38] E.C.Svensson and B.N.Brockhouse J.M.Rowe. Lattice dynamics of copper. *Physical Review*, 155:619, 1967.
- [39] R.J.Birgeneau, J.Cordes, G.Dolling, and A.D.B.Woods. Normal modes of vibration in nickel. *Physical Review*, 136:A1359, 1964.
- [40] G.Nilsson and G.Nelin. Phonon dispersion relations in Ge at 80 K. *Physical Review B*, 3:364, 1971.
- [41] H.Bilz and W.Kress. Phonon dispersion relations in insulators. In *Springer Series in Solid State Physics 10*. Springer-Verlag, 1979.
- [42] R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson, and K.K.Kelley. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, Inc., 1963.
- [43] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume III/2 e III/6. Springer-Verlag, 1971.
- [44] X.-P.Li, G.Chen, P.B.Allen, and J.Q.Broughton. Energy and vibrational spectrum of Si(111) (7x7) surface from empirical potentials. *Physical Review B*, 38:3331, 1988.