

Dispersão de Fônons em Metais de Transição - Uma Aproximação por Pseudopotencial

Marco Aurélio Boselli

Orientador: Madan Mohan Shukla

*Este exemplar corresponde
releitura final da tese defendida
pelo aluno Marco Aurélio Boselli e
aprovada pelo Conselho
Julgador*

MMShukla

25/05/92

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos à obtenção do título de Mestre em Física - 10
de Janeiro de 1992

UNIDADE IF
N.º CHAMADA 1 UNICA MP/M
R 651d
V. _____ EX. _____
TOMBO BC 16763
PROC. 25/92
C D
PREÇO CR\$ 20.000,00
DATA 10/06/92
N.º CPD _____

TM/900

CMOVO 27299-8

Aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Madan M. Shukla pela orientação e paciência.

Ao Prof. Hem C. Gupta agradeço pelas discussões elucidativas e, aos Prof. Bernardo Laks e Prof. Antonio C. S. Algarte pelas sugestões dadas durante a finalização do trabalho.

Quanto à confecção da monografia agradeço ao amigos Sieg, pela ajuda com o Latex, Bajay, J.P. e à minha irmã, pelo empréstimo de seus computadores. Ao Prof. Roversi, do D.E.Q., sou grato por ter possibilitado o uso do micro onde foram feitas as correções finais deste trabalho.

Resumo

Foi feita uma descrição do conceito do pseudopotencial e uma introdução à teoria clássica de dinâmica de rede. Partindo desta apresentação inicial faz-se uma investigação do espectro de fônons de alguns metais com banda d , com um modelo de potencial proposto.

Abstract

A description of the pseudopotential concept and a introduction to the classical theory of lattice dynamics has been done. Starting from this initial presentation, the phonon spectra of some "d band" metals is investigated, with a proposed simple potential model.

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	iv
Conteúdo	v
1 Introdução	1
2 Pseudopotenciais	2
2.1 O Conceito do Pseudopotencial	2
2.2 Extensão do Pseudopotencial aos Metais de Transição	4
2.3 Separação do Pseudopotencial	7
2.4 O Modelo de Potencial	8
2.5 A blindagem do pseudopotencial pelos elétrons	13
3 Dispersão de fônons	16
3.1 Descrição clássica da dinâmica de rede	16
3.2 O Método de Ewald	19
3.3 Contribuição eletrônica	22
4 Resultados e Comentários	26
4.1 Resultado para <i>Cs</i>	26
4.2 Resultado para o <i>Sr</i> e <i>Ba</i>	27
4.3 Metais de Transição <i>Ta</i> , <i>Nb</i> , <i>W</i> e <i>Fe</i>	30
5 Conclusões	34

Capítulo 1

Introdução

O estudo de dinâmica de rede tem um importante papel em muitas áreas de física do estado sólido. Como um resultado do seu movimento térmico, os íons da rede vibram em torno das suas posições de equilíbrio. Todas as propriedades elásticas, compressibilidade, propagação de ondas acusticas estão relacionadas à dinâmica de rede.

A aproximação por pseudopotencial proporciona uma maneira simples de calcular as curvas de dispersão de fônons em metais, e particularmente interessante por estar ligada à interação elétron-íon. Aplicada a metais simples, esta técnica obteve sucesso. Entretanto, quando o objeto de estudo passa a ser um metal de transição o método não igualou o êxito. Com o intuito de investigar mais o espectro de fônons nos metais de transição, apresentamos um novo modelo de potencial.

Este trabalho começa com uma apresentação formal do método do pseudopotencial. Após isto faz-se o desenvolvimento da dinâmica de rede. Na última parte apresentamos o modelo de potencial e os resultados obtidos com sua aplicação no cálculo da dinâmica de rede de metais de transição.

Capítulo 2

Pseudopotenciais

Trataremos neste capítulo do método do pseudopotencial, sob um ponto de vista puramente formal, com o intuito de compor a base necessária à sua aplicação prática no estudo de sólidos. Em primeiro lugar será colocado o conceito original de pseudopotencial segundo Phillips e Kleinman [1]. Colocada esta introdução ao conceito de pseudopotencial, aplicável somente a metais simples, será feita a extensão do conceito para tratar metais de transição.

2.1 O Conceito do Pseudopotencial

O conceito do pseudopotencial está ligado à interação efetiva elétron-íon e se baseia no cancelamento de parte do potencial coulombiano, altamente atrativo.

É possível dividir os estados eletrônicos de um átomo em estados que estão fortemente ligados aos íons, ditos estados de caroço, e estados fracamente ligados aos íons, os estados de valência. Quando juntamos os átomos para formar um metal, os elétrons do caroço mantêm, em grande parte, suas características de estados atômicos, enquanto os elétrons de valência passam a se comportar como elétrons quase livres. Esta grande diferença entre os estados eletrônicos nos metais torna difícil sua descrição. Por outro lado os elétrons do caroço não são fundamentais na determinação das propriedades dos sólidos e, se os desprezarmos, poderemos fazer uma descrição simplificada, tomando apenas os íons e os elétrons de valência. Esta aproximação é colocada em termos formais pelo método do pseudopotencial.

Para podermos descrever os autoestados eletrônicos no sólido é necessária a aproximação do campo auto-consistente, assumindo-se, assim, o hamiltoniano de um elétron em termos do qual os autoestados eletrônicos são calculados.

Formalmente é possível transformar o hamiltoniano H do sólido em $(H + V_R)$ pela transformação da equação

$$H\psi_v \equiv (T + V)\psi_v = E\psi_v \quad (2.1)$$

em

$$(H + V_R)\phi_v \equiv (T + V + V_R)\phi_v = E_v\phi_v \quad (2.2)$$

substituindo-se na equação (2.1) a expressão

$$\psi_v = \phi_v - \sum_c |c\rangle \langle c| \phi_v \quad (2.3)$$

onde $\phi_v = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle$ é a pseudofunção de onda e $\sum_c |c\rangle \langle c|$ é o projetor sobre os estados do caroço. Desta forma, o termo adicional V_R na equação (2.2) é dado pela expressão

$$V_R = \sum_c (E - E_c) |c\rangle \langle c| \quad (2.4)$$

Aqui foi usado que $H\phi_c = E_c\phi_c$.

O pseudopotencial W é dado por

$$W = (V + V_R). \quad (2.5)$$

ϕ_v é a pseudofunção de onda, autoestado de um pseudohamiltoniano com autovalores de energia iguais aos autovalores, para os estados de valência, do hamiltoniano real.

O que fizemos até aqui foi escrever as pseudofunções de onda em termos de ondas planas (estamos descrevendo elétrons quase livres) e projetá-las sobre os estados de caroço. Como efeito desta projeção temos funções de onda ϕ_v ortogonais aos estados de caroço $|c\rangle$. Este termo de ortogonalização, escrito na forma do operador V_R , tem características repulsivas e tende a cancelar o potencial altamente atrativo V . O resultado é um potencial mais suave que o potencial coulombiano.

Cabe notar que ϕ_v não é única. Na verdade qualquer combinação linear dos estados de caroço [2], somados à pseudofunção de onda, continuará mantendo válida

a transformação do pseudopotencial. Escrevendo

$$\phi_v = \sum_c a_c \psi_c + \psi_v, \quad (2.6)$$

a equação (2.2) ainda tem como resultado os autovalores dos estados de valência. Esta propriedade é particularmente interessante por permitir uma certa generalidade na forma do pseudopotencial.

2.2 Extensão do Pseudopotencial aos Metais de Transição

Até este ponto todo o formalismo colocado é aplicável somente a metais simples, onde é válida a aproximação que toma todos os estados eletrônicos divididos como estados de valência e estados do caroço.

Os metais de transição possuem estados eletrônicos d que não se encaixam em nenhuma das duas classificações acima. Os elétrons d não estão suficientemente ligados aos íons para serem tratados como estados de caroço, nem suficientemente desligados para serem encarados como elétrons de valência. De fato, quando "juntamos" átomos de um metal de transição a outros para formar um sólido, os estados eletrônicos d são alterados, não permitindo desta forma, a aproximação feita anteriormente onde tomamos os estados eletrônicos como sendo apenas estados de caroço e estados de valência.

Formalmente este problema pode ser resolvido de uma maneira semelhante ao que foi feito para metais simples. Em ambos os casos começamos com a aproximação auto-consistente, assumindo a existência de um potencial $V(\vec{r})$ em termos do qual é possível obter os autoestados eletrônicos. Agora passamos a incluir funções atômicas d no conjunto da base. A função de onde real assume, então, a forma

$$|\Psi\rangle = \sum_k a_k |\vec{k}\rangle + \sum_c a_c |c\rangle + \sum_d a_d |d\rangle. \quad (2.7)$$

Os estados $|d\rangle$ na equação acima são estados atômicos d . Estes estados $|d\rangle$ não são autoestados do hamiltoniano cristalino, são autoestados da equação

$$(T + V^a) |d\rangle = E_d^a |d\rangle \quad (2.8)$$

onde V^a é o potencial do átomo livre e E_d^a , o autovalor de energia atômico. Escrevemos a diferença entre o potencial atômico e o potencial real como δV . Na vizinhança de um átomo, $V^a = V + \delta V$. Operando em um estado $|d\rangle$ com o hamiltoniano cristalino temos

$$(T + V) |d\rangle = E_d^a |d\rangle - \delta V |d\rangle . \quad (2.9)$$

Neste ponto é conveniente usarmos como parâmetro o valor esperado da energia de um estado atômico d na presença de um hamiltoniano cristalino:

$$E_d = \langle d | (T + V) |d\rangle = E_d^a - \langle d | \delta V |d\rangle . \quad (2.10)$$

A equação 2.9 pode ser reescrita na forma

$$(T + V) |d\rangle = E_d |d\rangle - \Delta |d\rangle , \quad (2.11)$$

onde Δ é dado por

$$\Delta |d\rangle = \delta V |d\rangle - \langle d | \delta V |d\rangle |d\rangle . \quad (2.12)$$

O que temos descrito na equação 2.11 é a operação do hamiltoniano sobre um estado d e Δ representa a correção necessária aos estados atômicos d devida à mudança que estes sofrem, quando os átomos passam a formar o metal. Um tratamento igual poderia ser feito sobre os estados do caroço, mas neste caso Δ seria nulo, uma vez que estamos tomando por aproximação os estados de caroço do sólido igual aos estados de caroço do átomo livre.

Aqui faremos um tratamento semelhante ao feito para metais simples. Tomaremos os estados d do sólido como se fossem os estados do átomo, levando em conta as correções colocadas acima. Os estados de caroço do sólido consideraremos iguais aos do átomo livre. E finalmente os estados de valência aproximaremos por ondas planas. Substituindo a expressão (2.7) no hamiltoniano (2.1) e escrevendo o resultado em termos da função de onda

$$|\phi\rangle = \sum_k a_k |\vec{k}\rangle ,$$

obtemos

$$(T + V) |\phi\rangle + \sum_c (E_c - E) a_c |c\rangle + \sum_d a_d (E_d - E - \Delta) |d\rangle = E |\phi\rangle . \quad (2.13)$$

Podemos obter imediatamente os coeficientes a_c operando pela esquerda com $\langle c|$ e usando a propriedade de hermiticidade do hamiltoniano para escrever $\langle c|T + V|\phi\rangle = \langle c|E_c|\phi\rangle$. Os estados atômicos do caroço são ortogonais aos estados d , e como Δ não varia apreciavelmente sobre os estados de caroço $\langle c|\Delta|d\rangle = 0$, obtemos

$$a_c = -\langle c|\phi\rangle .$$

Substituindo-se a_c na eq. (2.13), o termo correspondente tor - se o termo repulsivo usual do pseudopotencial

$$\sum_c (E - E_c) |c\rangle \langle c|\phi\rangle .$$

Similarmente podemos avaliar os coeficientes a_d . Notando da eq. (2.12) que $\langle d|\Delta|d\rangle = 0$, obtemos

$$a_d = -\langle d|\phi\rangle + \frac{\langle d|\Delta|\phi\rangle}{E_d - E} .$$

O termo adicional obtido vem do fato que $|d\rangle$ não é autoestado do hamiltoniano cristalino, sendo portanto uma correção necessária.

Utilizando os coeficientes a_d na eq. (2.13), obtemos

$$\begin{aligned} T|\phi\rangle + V|\phi\rangle + \sum_c (E - E_c) |c\rangle \langle c|\phi\rangle \\ + \sum_d [(E - E_d) |d\rangle \langle d|\phi\rangle + |d\rangle \langle d|\Delta|\phi\rangle + \Delta|d\rangle \langle d|\phi\rangle] \\ - \sum_d \frac{\Delta|d\rangle \langle d|\Delta|\phi\rangle}{E_d - E} = E|\phi\rangle . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Neste ponto podemos definir o pseudopotencial dos metais de transição

$$\begin{aligned} W|\phi\rangle = V|\phi\rangle + \sum_c (E - E_c) |c\rangle \langle c|\phi\rangle \\ + \sum_d [(E - E_d) |d\rangle \langle d|\phi\rangle + |d\rangle \langle d|\Delta|\phi\rangle + \Delta|d\rangle \langle d|\phi\rangle] \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$(2.16)$$

e a equação do pseudopotencial

$$T|\phi\rangle + V|\phi\rangle - \sum_d \frac{\Delta|d\rangle \langle d|\Delta|\phi\rangle}{E_d - E} = E|\phi\rangle . \quad (2.17)$$

O termo final é conhecido como termo de hibridização $s - d$.

2.3 Separação do Pseudopotencial

É possível assumir que o pseudopotencial total [3] [4] é a sobreposição dos potenciais, esfericamente simétricos, dos átomos situados nas posições \vec{r}_j :

$$V(\vec{r}) = \sum_j v(\vec{r} - \vec{r}_j) .$$

Tomando os elementos de matriz de $V(\vec{r})$ entre ondas planas temos

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = S(\vec{q})v(q) ,$$

onde $S(\vec{q})$, chamado fator de estrutura, carrega informação sobre a rede cristalina e $v(q)$, conhecido como fator de forma, traz informação sobre o potencial elétron-íon. Temos, assim, o pseudopotencial fatorado em duas partes.

2.4 O Modelo de Potencial

Até aqui foi feito um desenvolvimento conceitual do método do pseudopotencial. Sua aplicação, nesses termos, é difícil. Uma maneira de simplificar o método, e torná-lo mais aplicável, é lançar mão de modelos potenciais, onde os conceitos já discutidos são introduzidos fenomenologicamente.

Um dos primeiros autores a introduzir tal tipo de aproximação foi Ashcroft [5]. Neste modelo de potencial é introduzido um cancelamento total do potencial de Coulomb dentro de um raio de corte r_c (raio do caroço iônico). Este modelo está bem fundamentado segundo o método que descreve o pseudopotencial como a soma de um potencial coulombiano com um potencial repulsivo dentro do raio de corte,

$$W = (V + V_R) .$$

Neste caso V_R é introduzido fenomenologicamente como sendo $V_R = -V$ para o raio de corte r_c . Isto resulta no pseudopotencial:

$$\begin{aligned} W(r) &= 0 & 0 < r < r_c \\ &= -\frac{Ze^2}{r} & r > r_c . \end{aligned}$$

Aqui r_c é o parâmetro do modelo, e é ajustado a dados experimentais. Este modelo é aplicável em metais simples, e apresenta bons resultados no cálculo de diferentes propriedades físicas [6].

Outro modelo para metais simples muito usado é o modelo de Harrison, chamado de modelo da função delta. Trata-se de um pseudopotencial formado pela soma de um potencial puramente coulombiano com uma função delta repulsiva

$$W(r) = -\frac{Ze^2}{r} + A\delta(r) .$$

Harrison [4] demonstrou que o conceito do pseudopotencial também é aplicável a metais de transição.

Seguindo a idéia inicial de Ashcroft, autores como Borchì e DeGenaro [7] apresentaram modelos de potenciais para metais nobres (metais com a banda d ocupada). Os modelos de potenciais para metais nobres e de transição se caracterizam por

- (i) conter um termo repulsivo, originado da ortogonalização das funções de onda dos elétrons de valência às funções de onda dos elétrons do caroço,
- (ii) conter um termo atrativo que introduz o termo de hibridização $s - d$
- (iii) ser coulombiano fora de um raio de corte.

Dentro destas características, o modelo[7] pode ser escrito como uma forma simples em r

$$\begin{aligned}
 W(r) &= V_0 & 0 < r < r_1 \\
 &= -A & r_1 < r < r_2 \\
 &= -\frac{Ze^2}{r} & r > r_2 .
 \end{aligned}$$

Aqui os parâmetros do modelo são V_0 e A , r_1 e r_2 assumem valores fixos [7].

Obedecendo às características do pseudopotencial para metais de transição, Kulshrestha *et al.* [8] desenvolveram outro modelo de potencial:

$$\begin{aligned}
 W &= -\frac{Ze^2(r-R_1)}{R_m(R_m-R_1)} & r < R_m \\
 &= -\frac{Ze^2}{r} & r > R_m .
 \end{aligned}$$

Este modelo foi aplicado ao cálculo de dispersão de fônons do ouro, tendo um resultado apenas razoável.

Tentando obter melhores resultados Upadhyaya e Sharma [9] introduziram algumas modificações no modelo [8], tomando o termo responsável pela hibridização $s - d$ mais negativo que no trabalho anterior. Este novo modelo tem a forma:

$$\begin{aligned}
 W(r) &= C\frac{Ze^2(R_c-r)}{r} & 0 < r < R_c \\
 &= -\frac{Ze^2}{R_m} & R_c < r < R_m \\
 &= -\frac{Ze^2}{r} & r > R_m ,
 \end{aligned}$$

onde o termo atrativo foi introduzido fenomenologicamente em forma de poço de potencial. Os parâmetros do modelo são R_c e R_m e C uma constante com dimensão $1/r$. Este modelo apresentou resultados melhores que o anterior [8].

Dentro desta mesma linha de modelos, Idrees *et al.* [10] apresentou uma nova versão onde o termo de hibridização $s - d$ é também introduzido através de um poço potencial. O fator de forma, neste caso, é

$$\begin{aligned}
W(r) &= \frac{Ze^2(R_m^2 - R_w r)}{R_w^2(R_w - R_m)} & 0 < r < R_m \\
&= -\frac{2Ze^2}{R_w} & R_m < r < R_w \\
&= -\frac{Ze^2}{r} & R_w < r .
\end{aligned}$$

Este modelo aplicado ao cálculo de dispersão de fônons de metais de simetria *bcc*, apresenta resultados ruins.

Com a intenção de obter melhores resultados, criamos um outro modelo diminuindo a profundidade do poço de potencial do modelo de Idrees. Como resultado obtivemos o pseudopotencial

$$\begin{aligned}
W(r) &= \frac{Ze^2(R_m^2 - rR_w r)}{R_w R_m (R_w - R_m)} & 0 < r < R_m \\
&= -\frac{Ze^2}{R_w} & R_m < r < R_w \\
&= -\frac{Ze^2}{r} & r > R_w ,
\end{aligned}$$

onde R_w e R_m são parâmetros do potencial. Este modelo mantém as características básicas de um modelo para metais de transição, veja a fig. 1. Este modelo foi usado para calcular as curvas de dispersão de fônons de metais de transição de simetria *bcc*, e os resultados serão apresentados adiante. Antes porém, é conveniente escrever o potencial no espaço q . Para tanto tomamos a transformada de Fourier de $W(r)$,

$$\begin{aligned}
w^{\text{íon}} &= \frac{8\pi}{\Omega q^3} \left\{ (AR_m^2 + B - AR_w R_m) (\sin qR_m - qR_m \cos qR_m) \right. \\
&- B (\sin qR_w - qR_w \sin qR_w) \\
&\left. - \frac{AR_w}{q} [qR_m \sin qR_m + 2(\cos qR_m - 1)] - Ze^2 qR_w \cos qR_w \right\}
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
A &= \frac{Ze^2}{R_m R_w (R_w - R_m)} \\
B &= \frac{Ze^2}{R_w}
\end{aligned}$$

A seguir são mostradas duas figuras típicas do pseudopotencial, uma para metal de transição e outra para um metal alcalino terroso.

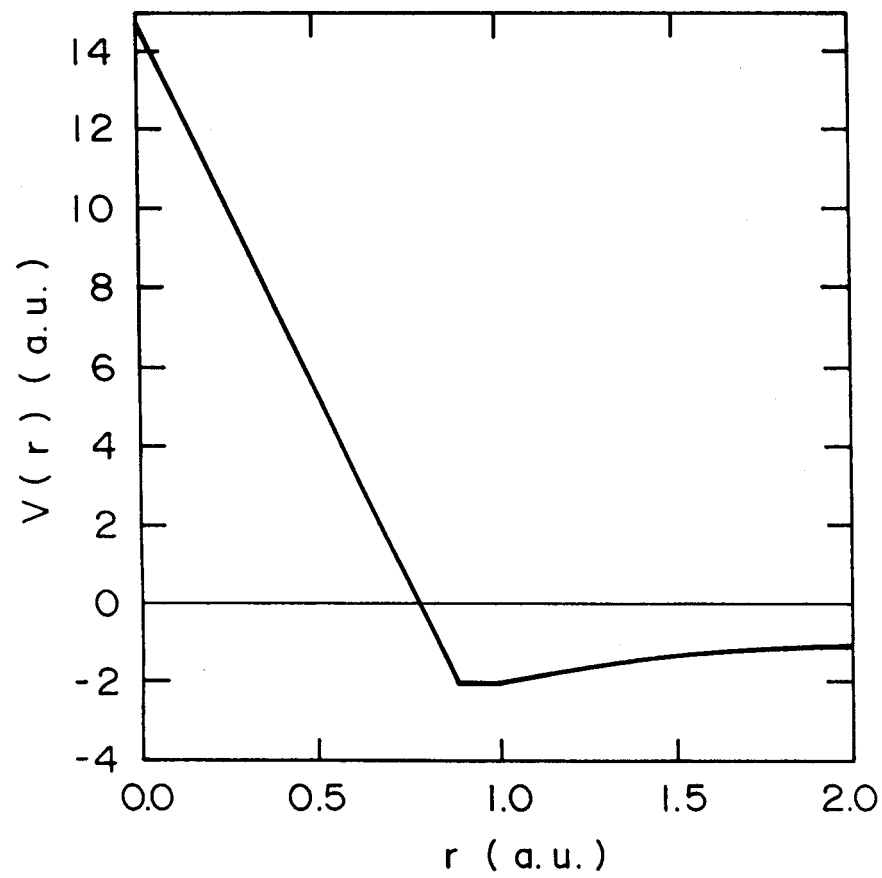


Figura 2.1: Pseudopotencial para o Fe, $R_w = 1,00$ e $R_m = 0,88$

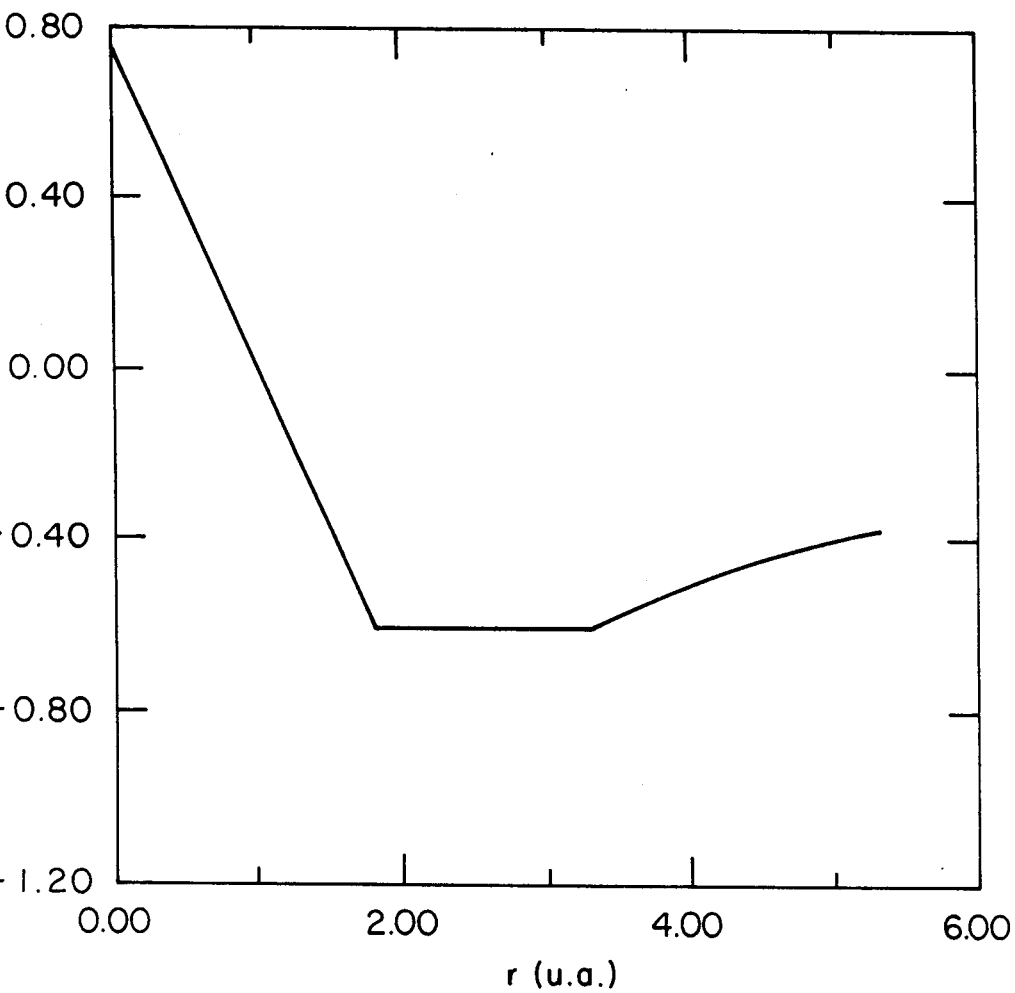


Figura 2.2: Pseudopotencial para o Ba, $R_w = 3,40$ e $R_m = 1,80$

2.5 A blindagem do pseudopotencial pelos elétrons

O efeito de blindagem do potencial pelos elétrons de condução é de fundamental importância na determinação das propriedades físicas dos metais. Neste trabalho a blindagem foi introduzida dentro da aproximação de Hartree. O problema foi formulado em termos de uma função dielétrica $\epsilon(q)$, como é feito usualmente [3, 4].

Foi mencionado anteriormente que o potencial não blindado pode ser escrito como a soma de termos esféricamente simétricos centrados nos íons. Os elementos de matriz do pseudopotencial podem ser fatorados em fator de forma e fator de estrutura. Como resultado temos o fator de forma blindado dado por

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k} + \vec{q} | w^{\text{ion}} | \vec{k} \rangle / \epsilon(q).$$

Aqui carregamos a blindagem até primeira ordem, de forma que podemos blindar cada íon independentemente.

A função $\epsilon(q)$ ficou conhecida como função dielétrica de Hartree e é dada pela expressão

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{8\pi e}{\Omega q^2} \right) [1 - G(q)] \chi(q) \quad (2.18)$$

onde

$$\chi(q) = -\frac{1}{2} Z \left(\frac{2}{3} E_{F_0} \right)^{-1} \left(\frac{1}{2} + \frac{4K_F^2 - q^2}{8qk_F} \right) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|.$$

A função $G(q)$ é introduzida como correção local e leva em conta efeitos de correlação e troca dos elétrons [3]. Aqui $G(q)$ é introduzido nos moldes de Singwi *et al.* [11], e dada pela expressão

$$\begin{aligned} G(q) = & \frac{9}{32} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \left[\frac{2}{105} \left(24 \left(\frac{k_F}{q} \right)^2 + 44 + \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \right) \right. \\ & - \frac{2k_F}{q} \left(\frac{8}{35} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 - \frac{4}{15} + \frac{1}{6} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \\ & \left. + \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \left(\frac{1}{210} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 - \frac{2}{15} \right) \ln \left| \frac{q^2 - 4K_F^2}{q^2} \right| \right]. \end{aligned}$$

A seguir são mostrados dois pseudopotenciais blindados.

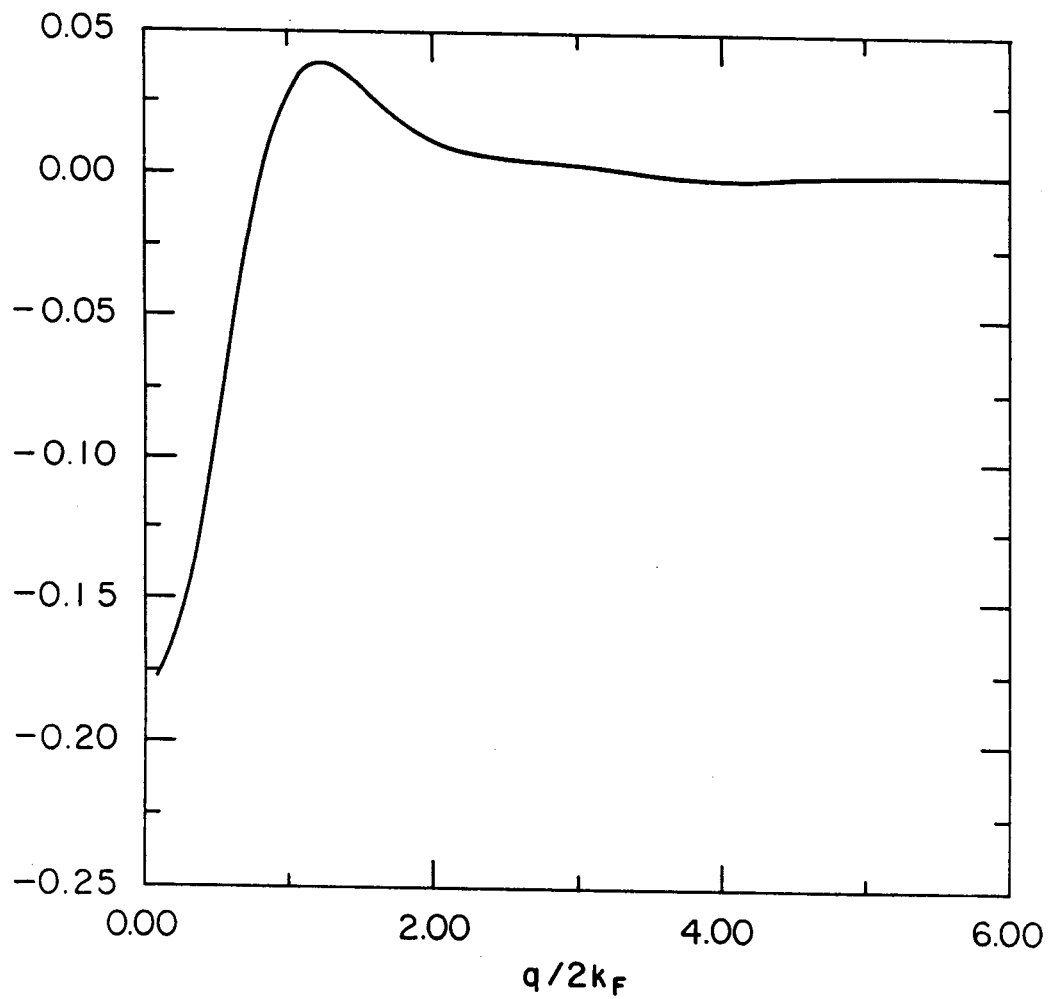


Figura 2.3: Pseudopotencial blindado para o Fe

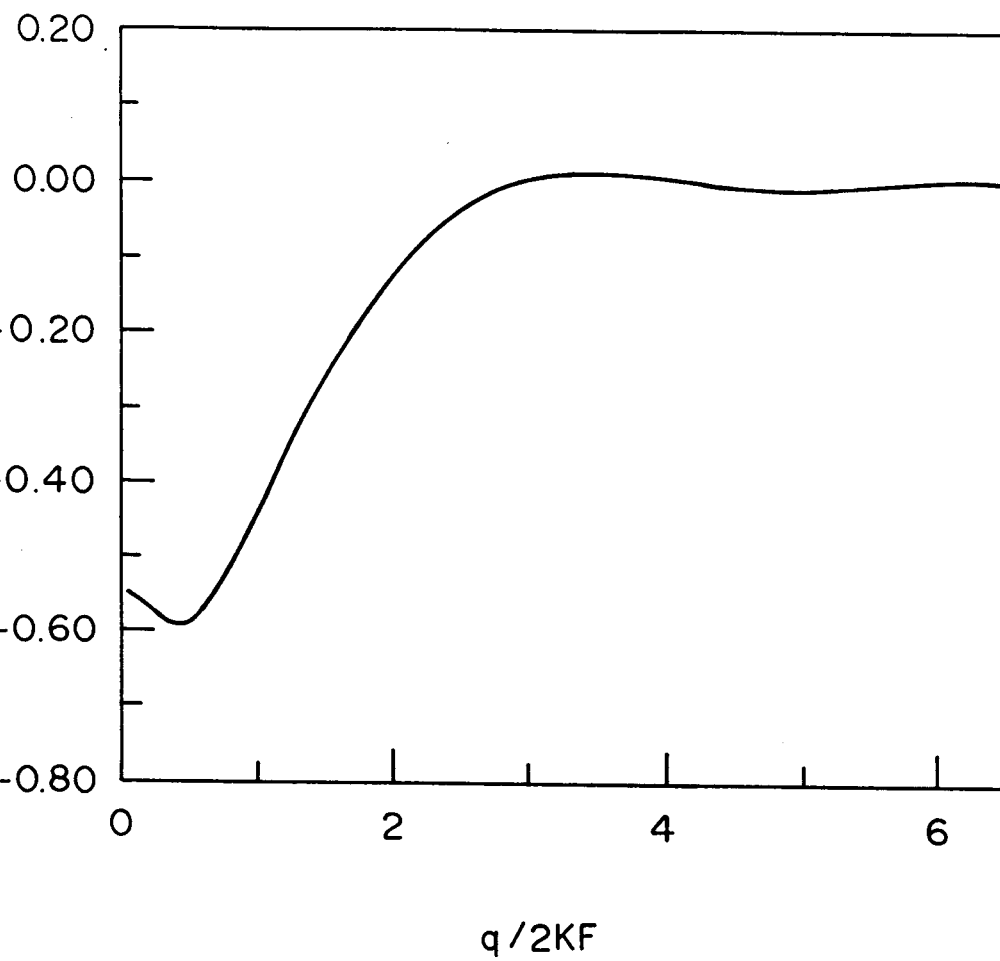


Figura 2.4: Pseudopotencial para o Ba

Capítulo 3

Dispersão de fônons

3.1 Descrição clássica da dinâmica de rede

Para se descrever uma rede periódica colocamos a origem em um dado átomo. A posição dos átomos pode ser especificada por vetores de posição \vec{r}_j . Se os vetores da célula unitária são \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , a posição de equilíbrio do j -ésimo átomo na l -ésima célula, definida pelos inteiros (n_1, n_2, n_3) , é dada por

$$\vec{r}_j^l = \vec{r}^l + \vec{r}_j ,$$

onde

$$\vec{r}^l = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 .$$

Os componentes cartesianos de \vec{r}_j^l são escritos como $x_{\alpha j}^l$, ($\alpha = 1, 2, 3$). Denotamos pequenos deslocamentos do j -ésimo átomo da l -ésima célula da posição de equilíbrio pelo vetor \vec{u}_j^l , e suas componentes cartesianas por $u_{\alpha j}^l$, ($\alpha = 1, 2, 3$).

A energia cinética da rede é dada por

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j^l} M_j \dot{u}_{\alpha j}^l \dot{u}_{\alpha j}^l ,$$

onde M_j é a massa do átomo.

A energia potencial Φ do cristal é assumida como sendo alguma função da posição instantânea dos átomos. Expandindo Φ em série de Taylor, obtemos

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l_j \alpha} \Phi_{\alpha j}^l u_{\alpha j}^l + \frac{1}{2} \sum_{l_j \alpha l' j' \beta} \Phi_{\alpha \beta j j'}^{l l'} u_{\alpha j}^l u_{\beta j'}^{l'} + \dots ,$$

onde, dentro da aproximação harmônica, são negligenciados termos de ordem superior. Φ_0 é a energia potencial estática do cristal,

$$\Phi'_{\alpha j} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u'_{\alpha j}} \right|_0, \quad (3.1)$$

$$\Phi''_{\alpha \beta j j'} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u'_{\alpha j} \partial u''_{\beta j'}} \right|_0, \quad (3.2)$$

onde o índice 0 significa que as derivadas são tomadas na configuração de equilíbrio. A interpretação física do coeficiente $\Phi'_{\alpha j}$ é o negativo da força atuando na direção α no átomo em \vec{r}_i na configuração de equilíbrio. Entretanto, num estado de equilíbrio a força sobre qualquer partícula deve anular-se, então

$$\Phi'_{\alpha j} = 0.$$

A hamiltoniana para o cristal pode ser escrita, na aproximação harmônica, como

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{j'l} M_j (\dot{u}'_{\alpha j})^2 + \frac{1}{2} \sum_{lj\alpha l'j'\beta} \Phi''_{\alpha \beta j j'} u'_{\alpha j} u''_{\beta j'},$$

de onde seguem as equações de movimento

$$M_j \ddot{u}'_{\alpha j} = - \frac{\partial \Phi}{\partial u'_{\alpha j}} = - \sum_{lj\alpha l'j'\beta} \Phi''_{\alpha \beta j j'} u'_{\alpha j} u''_{\beta j'}. \quad (3.3)$$

Os coeficientes $\Phi''_{\alpha \beta j j'}$, que são derivadas segundas da energia potencial com respeito a deslocamentos atômicos na posição de equilíbrio, são chamados constantes de força. Fisicamente estes coeficientes são, como primeira aproximação, o negativo da força exercida na direção α no átomo lj quando o átomo $l'j'$ é afastado uma unidade de distância na direção β , sendo todos os outros átomos mantidos em suas posições de equilíbrio. Desta definição tiramos que $\Phi''_{\alpha \beta j j'}$ satisfaz a condição de simetria

$$\Phi''_{\alpha \beta j j'} = \Phi''_{\alpha \beta j' j}.$$

As equações de movimento (3.3) formam um conjunto de $3N$ (N número de átomos no metal) equações diferenciais lineares. Este sistema de equações pode ter sua solução simplificada pelas propriedades de periodicidade da rede, que impõem

$$\Phi''_{\alpha \beta j j'} = \Phi''_{\alpha \beta j j'}^{0l-l'} = \Phi''_{\alpha \beta j j'}^{l'-l0},$$

e permite, então, uma solução para a equação de movimento da forma

$$u_{\alpha j}^l = \left(\frac{1}{M_j} \right)^{1/2} u_{\alpha j} \exp[-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}^j], \quad (3.4)$$

onde $u_{\alpha j}$ é independente de l . Substituindo-se a expressão acima na equação (3.3) temos

$$\omega^2 u_{\alpha j}^l = \sum_{j'\beta} D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k}) u_{\beta j}, \quad (3.5)$$

onde $D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k})$ é a matriz dinâmica. Os elementos de matriz de $D(\vec{k})$ (transformada de Fourier da matriz dinâmica) são dados por

$$D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta jj'}^{ll'} \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}^j - \vec{r}^{j'})]. \quad (3.6)$$

Assim, o nosso sistema inicial de $3N$ equações fica reduzido a um sistema de $3n$ equações, sendo n o número de átomos por cela unitária. Esta redução é consequência da periodicidade da rede.

A condição para que as equações de movimento tenham soluções não triviais é:

$$\left| D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{jj'} \right| = 0. \quad (3.7)$$

Esta é uma equação de $3n$ graus de liberdade em $\omega_j^2(\vec{k})$, ($j = 1, 2, \dots, 3n$). Mais uma vez, usando a propriedade de simetria da rede, obtemos:

$$D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k}) = D_{\alpha\beta jj'}^*(\vec{k}).$$

Consequentemente $D(\vec{k})$ é hermitiana, e $\omega_j^2(\vec{k})$ é real. Por sua vez, $\omega_j(\vec{k})$ é real ou imaginário puro. Mas a condição de estabilidade da rede exige $\omega_j^2(\vec{k})$ positivo, caso contrário $u_j(\vec{k})$ iria crescer exponencialmente.

As $3n$ funções $\omega_j^2(\vec{k})$ podem ser entendidas como ramos de uma função de multi-valores $\omega_j^2(\vec{k})$. A relação expressa pela equação

$$\omega = \omega_j(\vec{k}) \quad (j = 1, 2, \dots, 3n),$$

é conhecida como relação de dispersão. Em geral não é possível obter uma expressão fechada para a função $\omega = \omega_j(\vec{k})$. Entretanto existem métodos [12] para se obter

esta função. Mais adiante apresentaremos um método para este tipo de cálculo, combinando a teoria aqui exposta com a técnica do pseudopotencial.

Para fins práticos, é conveniente escrever as constantes de força $\Phi''_{\alpha\beta jj'}$ como a soma de dois termos. O primeiro representando a interação direta entre os íons, usualmente chamado na literatura de contribuição de Coulomb, e o segundo representando a interação íon-íon via elétrons de condução, usualmente chamado contribuição eletrônica. Os elementos de matriz dinâmica também se separam em dois termos :

$$D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k}) = D_{\alpha\beta jj'}^{(C)}(\vec{k}) + D_{\alpha\beta jj'}^{(E)}(\vec{k}) .$$

Os termos $D_{\alpha\beta jj'}(\vec{k})$ são dados pela equação (3.6). A contribuição de Coulomb é determinada com base no método de Ewald [13]. Este método, bem como o método para se obter a contribuição eletrônica, serão tratados nas próximas seções.

3.2 O Método de Ewald

Formalmente a contribuição de Coulomb pode ser calculada em termos da interação $\frac{1}{r}$ como uma soma sobre todos os átomos no espaço real, ou como uma soma em termos da interação $4\pi e^2/q^2$ no espaço q sobre todos os vetores da rede recíproca. Nem uma nem outra série é absolutamente convergente. Ewald [13] desenvolveu um método que soluciona este problema. A série original em $1/r$ é dividida com um parâmetro arbitrário em uma parte de curto alcance, que pode ser somada sobre os vetores da rede no espaço real, e uma parte de longo alcance que não é singular na origem, a ser somada sobre os vetores da rede recíproca \vec{g} .

Formalmente a contribuição de Coulomb para a matriz dinâmica é escrita como

$$D_{\alpha\beta jj'}^{(C)}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta jj'}^{(C)l'} \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}^l - \vec{r}^{l'})] . \quad (3.8)$$

Podemos escrever para a interação de Coulomb entre um átomo e toda a rede

$$D_{\alpha\beta jj'}^{(C)}(\vec{k}) = \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{\alpha\beta jj'}^l \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}^l] . \quad (3.9)$$

Sendo o potencial de Coulomb de longo alcance, é interessante representá-lo tendo dependência tanto nas coordenadas da rede direta quanto nas da rede recíproca.

Para tanto é usada a transformada de Fourier pela qual qualquer potencial pode ser expresso na forma

$$\phi(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\phi}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{k} ,$$

onde

$$\tilde{\phi}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} .$$

Seguem diretamente as derivadas (constantes de força)

$$\Phi_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\phi}(\vec{k}) g_{\alpha} g_{\beta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{k} .$$

Considerando agora a soma das derivadas sobre os vetores da rede \vec{r}^l , temos

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta jj'}^l(\vec{r}) &= \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\phi}(\vec{k}) g_{\alpha} g_{\beta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}^l} d^3\vec{k} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{k} \tilde{\phi}(\vec{k}) g_{\alpha} g_{\beta} \sum_l e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}^l} . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Usando a propriedade da rede

$$\sum_l e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}^l} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{k} - \vec{g}) ,$$

onde Ω é o volume da cela unitária e \vec{g} o vetor da rede recíproca, temos

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta jj'}^l(\vec{r}) &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{k} \tilde{\phi}(\vec{k}) g_{\alpha} g_{\beta} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{k} - \vec{g}) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{\vec{g}} g_{\alpha} g_{\beta} \tilde{\phi}(\vec{g}) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Fazendo um procedimento análogo, encontramos

$$\Phi_{\alpha\beta jj'}^l(\vec{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{\vec{g}} (g_{\alpha} + k_{\alpha})(g_{\beta} + k_{\beta}) \tilde{\phi}(\vec{g} + \vec{k}) .$$

Podemos escrever o potencial de Coulomb na forma da integral

$$\int_0^{\infty} \exp(-\rho^2 x^2) d\rho = \frac{\pi^{1/2}}{2|x|}$$

para representar $\Phi^l(r)$ como

$$\phi^l(r) = |r^{l-1}| = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \exp(-\rho^2 r^{l^2}) d\rho. \quad (3.12)$$

A integral 3.12 pode ser usada (abandonando momentaneamente as constantes) para encontrar a transformada $\tilde{\phi}(\vec{g} + \vec{k})$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\vec{g} + \vec{k}) &= \int_{-\infty}^\infty d^3\vec{r} \exp i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r} \int_0^\infty \exp(-\rho^2 r^2) d\rho \\ &= \int_0^\infty d\rho \rho^{-3} e^{-\left(\frac{|\vec{g} + \vec{k}|^2}{4\rho^2}\right)}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Restaurando as constantes

$$\tilde{\phi}(\vec{g} + \vec{k}) = (2\pi)^{-3} 2\pi \int_0^\infty d\rho \rho^{-3} e^{-\left(\frac{|\vec{g} + \vec{k}|^2}{4\rho^2}\right)}.$$

Usando 3.12 e 3.13 podemos reescrever a constante de força

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta jj'}^l(\vec{r}) &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \sum_l \left[\frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha j}^l \partial x_{\beta j'}^l} \int_0^\infty \exp(-\rho^2 r^{l^2}) d\rho \right] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}^l) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{\vec{g}} (g_\alpha + k_\alpha)(g_\beta + k_\beta) \int_0^\infty d\rho \rho^{-3} e^{-\left(\frac{|\vec{g} + \vec{k}|^2}{4\rho^2}\right)}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

A contribuição de Coulomb é então dada por duas séries rapidamente convergentes, calculando a integral com respeito a ρ em algum bem escolhido valor de $\rho = S$. Os elementos da matriz dinâmica ficam

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta jj'}^{(C)}(\vec{k}) &= \frac{1}{M} \sum_l I_{\alpha\beta}(l|S) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}^l) \\ &+ \frac{1}{M} \sum_{\vec{g}} (g_\alpha + k_\alpha)(g_\beta + k_\beta) I_{\alpha\beta}(\vec{g}|S), \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde

$$I_{\alpha\beta}(l|S) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha j}^l \partial x_{\beta j'}^l} \int_S^\infty \exp(-\rho^2 r^{l^2}) d\rho$$

e

$$\begin{aligned}
I_{\alpha\beta}(\vec{g}|S) &= \frac{2}{\Omega} \int_S^\infty d\rho \rho^{-3} \exp - \left(\frac{|\vec{g} + \vec{k}|^2}{4\rho^2} \right) \\
&= \frac{4\pi \exp - \left(|\vec{g} + \vec{k}|^2 / (4S^2) \right)}{\Omega |\vec{g} + \vec{k}|^2} .
\end{aligned}$$

Em termos práticos há três maneiras de computar a expressão acima[3]:

- (i) encontrar um valor adequado do parâmetro S e somar as séries. Um valor otimizado é

$$S = 0,68/R_a^2 ,$$

onde R_a é o raio da esfera atômica.

- (ii) outra maneira é usar um valor de S tão grande que a série no espaço real possa ser negligenciada e realizar os cálculos em computador.
- (iii) também é possível rearranjar e expandir os termos da rede recíproca tal que o limite $S \rightarrow \infty$ possa ser tomado analiticamente, e os termos no espaço real possam ser negligenciados rigorosamente.

3.3 Contribuição eletrônica

Trataremos nesta seção da interação íon-íon via elétrons de condução. Será considerado um modelo de elétrons essencialmente independentes, cada um influenciando os outros apenas através de um campo autoconsistente que inclui um potencial de Hartree e um potencial de troca blindado.

Como estamos interessados no termo de segunda ordem da energia total nos deslocamentos iônicos, será usada uma expansão perturbativa em \vec{u}^i .

A distribuição de carga de um caroço iônico segue o íon, sem alterar significativamente sua forma e, portanto, não seria realista expandir a verdadeira função de onda $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. A teoria de perturbação será, então, aplicada à redistribuição dos elétrons de condução, sem levar em conta os elétrons dentro do caroço. Isto nos leva

à pseudofunção de onda $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ no lugar da função de onda real. Assim, $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é simplesmente tratada como a função de onda sob influência de um potencial fraco, ou seja, o pseudopotencial.

O termo de segunda ordem da energia (por íon) é

$$\varepsilon^{(2)} = \frac{1}{N} \sum'_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{g}} \frac{|\langle \vec{k} + \vec{g} | V | \vec{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2}. \quad (3.16)$$

onde \sum'_g significa que a soma não é feita sobre $g = 0$, N é o número de íons e V é o pseudopotencial

$$V(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} S(\vec{g})v(g) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}),$$

onde

$$v(g) = \frac{v^{\text{íon}}}{\epsilon(g)}$$

e

$$S(\vec{g}) = n^{-1} \sum_j \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}_j),$$

j sob todos os n átomos da cela. Aqui, $v^{\text{íon}}$ é o fator de forma e $\epsilon(g)$ é a função dielétrica, ambos apresentados no capítulo 2.

Dentro da aproximação local, separando o pseudopotencial, o elemento de matriz do numerador na equação (3.16) é $S(\vec{g})v(g)$, então

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &= \frac{1}{N} \sum'_{\vec{g}} |S(\vec{g})|^2 [v(g)]^2 \sum_{\vec{k} < k_F} \left[\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2 \right]^{-1} \\ &= |S(\vec{g})|^2 [v(g)]^2 \chi(g), \end{aligned} \quad (3.17)$$

uma vez que $\chi(g)$ é dado por [14]

$$\chi(g) = \sum_{\vec{k} < k_F} \left[\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2 \right]^{-1}$$

Agora é necessário introduzir uma correção em 3.17. Em qualquer teoria de campo autoconsistente como, por exemplo, Hartree e Hartree-Fock, a energia total não é simplesmente a soma das energias de cada um dos elétrons como usado em

3.16 e 3.17, porque esta conta duas vezes a autoenergia eletrostática do elétron. É necessário, portanto, subtraí-la uma vez. Isto é, subtrair de (3.17) a expressão:

$$\frac{1}{2}\Omega\sum'_g\rho(\vec{g})^*v^{AC}(\vec{g}), \quad (3.18)$$

onde v^{AC} é o potencial blindado dado por

$$\begin{aligned} v^{AC} &= \left[v(g) - v^{\text{ion}}(g) \right] \\ &= v(g)[1 - \epsilon(q)]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

A densidade de carga $\rho(g^{-1})$ é obtida das funções de onda perturbadas

$$\rho(\vec{g}) = \phi_k^*\phi_k = 2\Omega^{-1}\delta(\vec{g})v(g)\chi(g). \quad (3.20)$$

Substituindo 3.19 e 3.20 em 3.18 e subtraindo o resultado desta operação de 3.17, temos

$$\epsilon^{(2)} = \sum'_{\vec{g}} |S(\vec{g})|^2 [v(g)]^2 \chi(g) \epsilon(g). \quad (3.21)$$

Neste ponto podemos fatorar o termo de segunda ordem da energia como

$$\epsilon^{(2)} = \sum'_{\vec{g}} |S(\vec{g})|^2 [v(g)]^2 F(q),$$

onde

$$F(q) = [v(g)]^2 \chi(g) \epsilon(g).$$

Aqui temos uma completa separação do termo de segunda ordem da energia duas partes, uma dependente da estrutura, e outra independente da posição dos íons, dependendo apenas da interação elétron íon.

Em termos gerais

$$\left(\frac{2\Omega}{8\pi^3} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) F(q) d^3\vec{q}$$

representa a interação de pares (de íons). Agora podemos introduzir este termo de segunda ordem na contribuição eletrônica da matriz dinâmica.

A matriz dinâmica (3.6) pode ser colocada na forma

$$D_{\alpha\beta jj'}^{(E)}(\vec{k}) = \frac{1}{M} \sum'_l [1 - \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}^l)] \left. \frac{\partial^2 U(\vec{r})}{\partial x_{\alpha j} \partial x_{\beta j'}} \right|_{\vec{r}=\vec{r}^l}, \quad (3.22)$$

onde \sum_l' significa que o termo $l = 0$ é omitido na soma. $U(r)$ é a energia potencial efetiva. Tomando-se a transformada de Fourier do potencial efetivo

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} U(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) ,$$

temos

$$\left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial x_{\alpha j} \partial x_{\beta j}} \right|_{\vec{r}=\vec{r}^l} = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} (\vec{q})_{\alpha} (\vec{q})_{\beta} U(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) .$$

Substituindo-se esta expressão em 3.22 e usando a condição de ortogonalidade

$$\sum_l \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}^l) = N \delta_{\vec{q}\vec{g}} ,$$

onde \vec{g} é o vetor da rede recíproca e N o número de átomos no cristal, Obtemos

$$D_{\alpha\beta jj'}^{(E)}(\vec{k}) = \frac{N}{\Omega M} \sum_{\vec{g}} [(\vec{k} + \vec{g})_{\alpha} (\vec{k} + \vec{g})_{\beta} U(\vec{k} + \vec{g}) - \vec{g}_{\alpha} (\vec{g})_{\beta} U(\vec{g})] .$$

Nesta equação $U(q)$ é o potencial de pares [15], $U(q) = F(q)$. Para a contribuição eletrônica, $\epsilon^{(2)}$ representa a variação da energia do gás de elétrons relativa ao rearranjo da distribuição eletrônica, quando o íon é deslocado da posição de equilíbrio. Consequentemente $U(q)$, ou $F(q)$, é o potencial que descreve este fenômeno.

Capítulo 4

Resultados e Comentários

O modelo foi aplicado ao cálculo da dispersão de fônons dos metais de transição W, Ta e Nb, e dos metais alcalinos terrosos Cs e Ba. Foi também feito um teste no Sr, um metal alcalino.

Os parâmetros do modelo, R_w e R_m , foram "fitados" a partir de dados experimentais de curvas de dispersão de fônons. Um ponto experimental fixado foi em $\vec{k} = [1, 0, 0]$. O outro ponto escolhido foi $\vec{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$, em relação à este ponto os parâmetros foram ajustados de forma aos valores teóricos estarem o mais próximo possível ao valor experimental, diferente do primeiro ponto, $[1, 0, 0]$ que fizemos com que as curvas experimentais e teóricas coincidissem. Exceção feita para o W, onde foi feito o contrário, fixamos $\vec{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$ e ajustamos $\vec{k} = [1, 0, 0]$. Estes pontos experimentais são usualmente escolhidos para este tipo de "fiting". Para calcular a contribuição eletrônica foi feita a soma sobre 270 vetores da rede recíproca.

4.1 Resultado para Cs

O Cs é um metal alcalino (está dentro da faixa dos metais simples). As curvas obtidas estão em boa concordância com os dados experimentais [16].

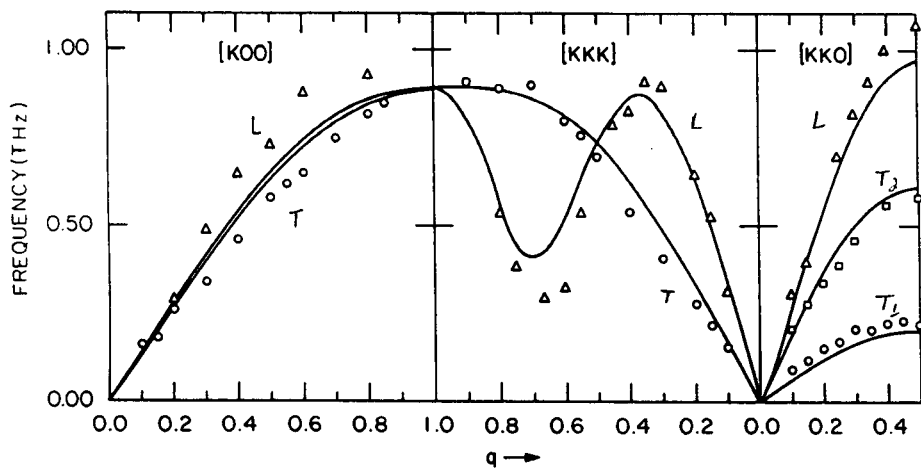


Figura 4.1: Relação de dispersão de fônons para o Cs ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos \circ , \triangle e \square . $R_w = 4,45$ e $R_m = 2,30$

Para este metal, nosso resultado é comparável às curvas obtidas por Overhauser [17], utilizando um "fitting" a três parâmetros.

4.2 Resultado para o Sr e Ba

O Sr é um alcalino terroso. As curvas obtidas estão em concordância com os resultados experimentais [18].

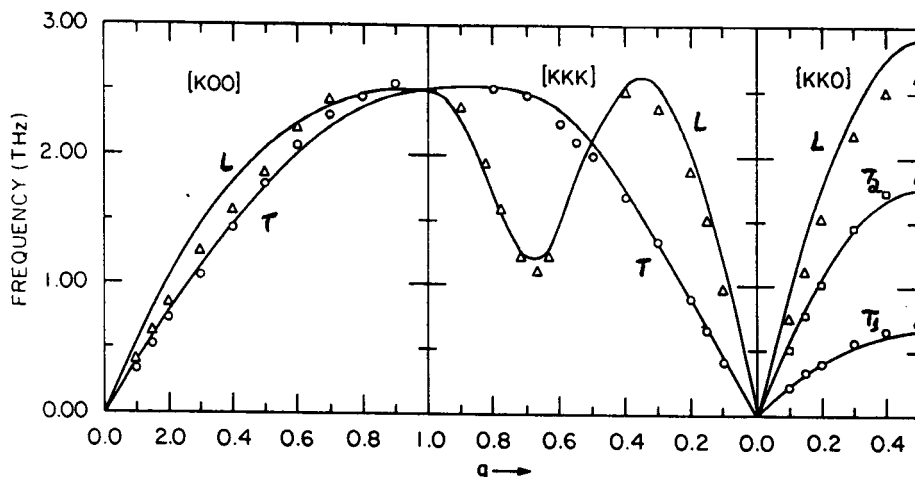


Figura 4.2: Relação de dispersão de fônons par o *Sr* ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos \circ , \triangle e \square . $R_w = 4,56$ e $R_m = 1,20$

O *Ba* possui uma anomalia no ramo $[k,0,0]$. Os resultados experimentais [19] revelam que a curva longitudinal está abaixo da transversal. O nosso resultado está em concordância com este fato.

Esta anomalia também foi prevista em outros trabalhos teóricos [20, 17, 21] e sua explicação ainda é uma questão aberta.

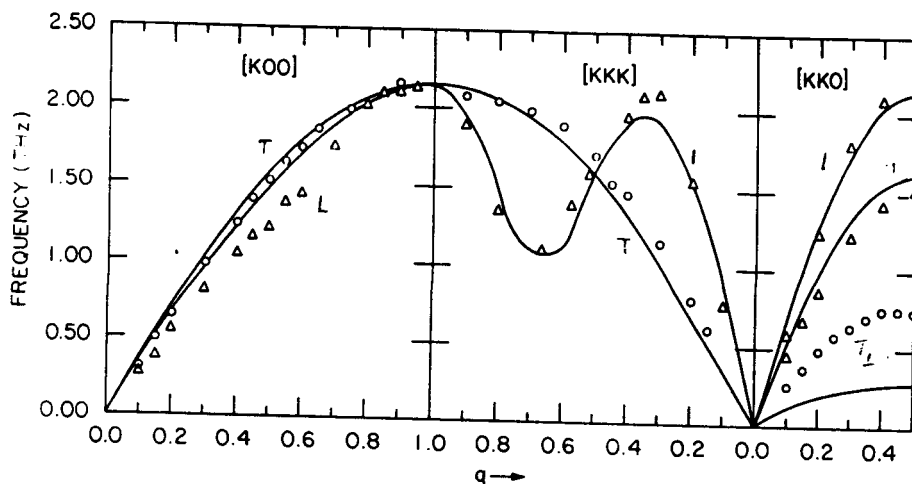


Figura 4.3: Relação de dispersão de fônons para o *Ba* ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos \circ , \triangle e \square . $R_w = 3,40$ e $R_m = 1,80$

4.3 Metais de Transição Ta , Nb , W e Fe

Os metais de transição são tradicionalmente difíceis de serem tratados. Os trabalhos teóricos apresentados até aqui não podem ser considerados satisfatórios.

Para o Ta , nossos cálculos estão em bom acordo com os pontos experimentais nas direções $[k, 0, 0]$ e $[k, k, k]$, e não são bons na direção $[k, k, 0]$. Resultado semelhante é registrado por Singh [22], cujo resultado também é insatisfatório na direção $[k, k, 0]$. Os pontos experimentais são de Woods [23].

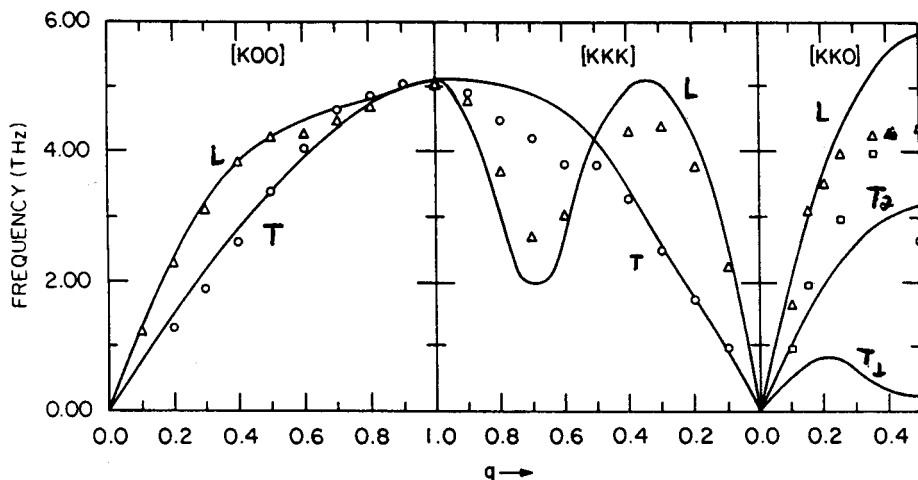


Figura 4.4: Relação de dispersão de fônons para o Ta ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos \circ , Δ e \square . $R_w = 0,75$ e $R_m = 0,40$

A concordância entre nosso cálculo para Nb , e os resultados experimentais [24] estão em fraco acordo. Porém foi possível prever a anomalia que ocorre na direção $[k, 0, 0]$, onde há um cruzamento das curvas de dispersão L e T. Resultado semelhante também foi obtido por Singh [22, 25]

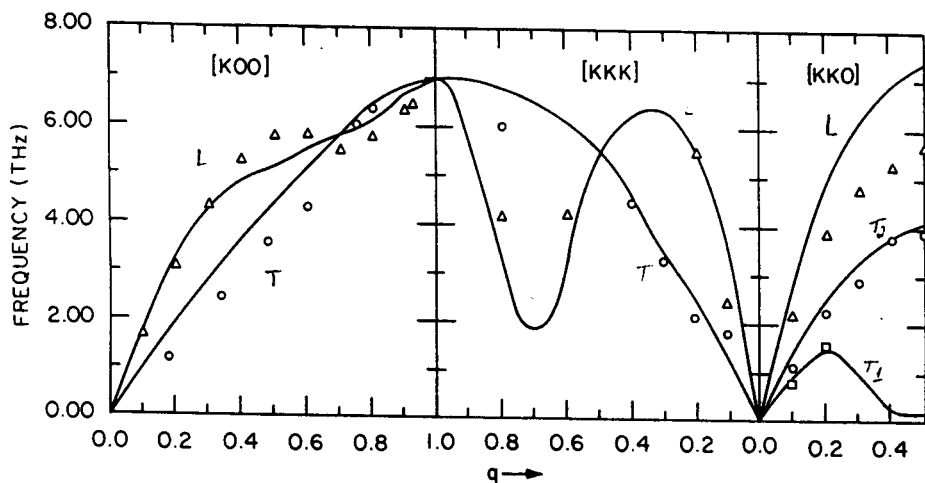


Figura 4.5: Relação de dispersão de fônons para o Nb ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos \circ , Δ e \square . $R_w = 0,43$ e $R_m = 0,33$

Nossos cálculos para W também estão em fraca concordância com os pontos experimentais [26].

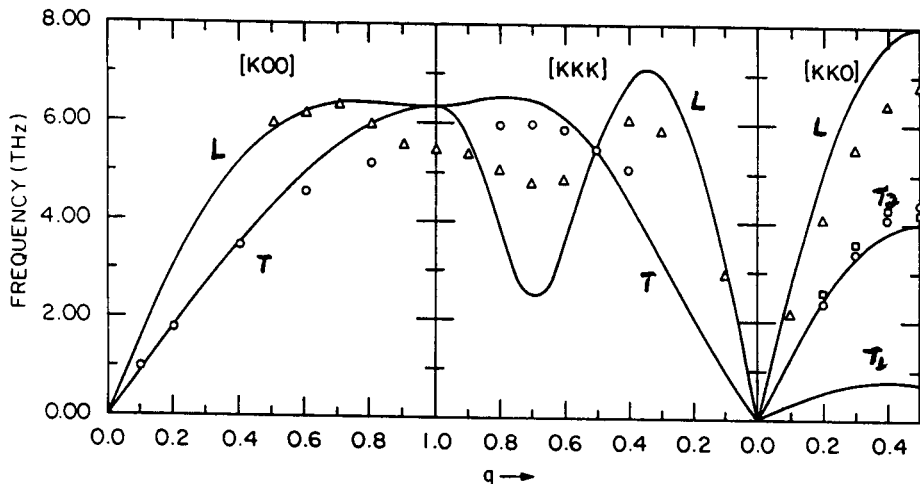


Figura 4.6: Relação de dispersão de fônons para o W ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos $\circ, \triangle, \square$. $R_w = 0,95$ e $R_m = 0,30$

Finalmente, para o $\alpha\text{-Fe}$ (Fe na fase cristalina b.c.c) nossos cálculos estão de acordo com os resultados experimentais [27].

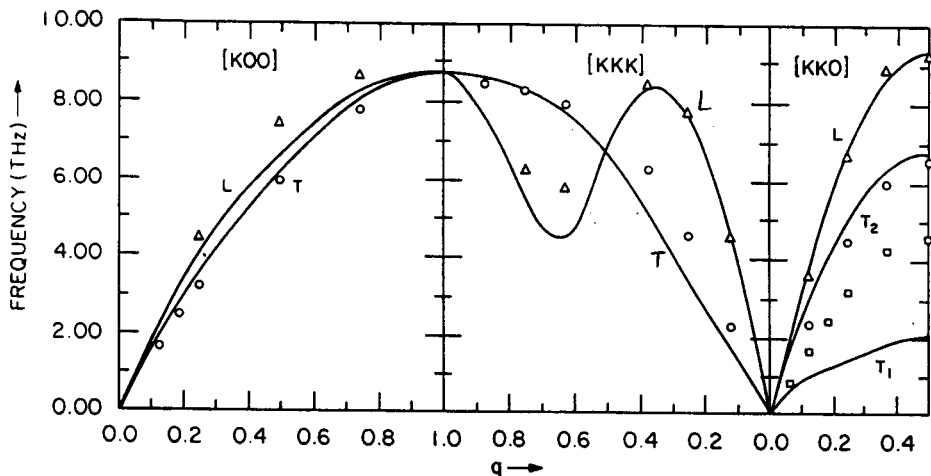


Figura 4.7: Relação de dispersão de fônons para o *Fe* ao longo das três principais direções de simetria. Curvas sólidas representam os resultados computados. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos \circ , Δ e \square . $R_w = 1.00$ e $R_m = 0.80$

Capítulo 5

Conclusões

O método do pseudopotencial se mostra adequado para o estudo do espectro de frequências em metais. Para os metais simples o método tem sido usado com sucesso nos últimos 25 anos. Quando estendido a metais de transição, até o presente momento o êxito não é o mesmo.

O modelo de potencial aqui usado foi capaz de prever anomalias encontradas nas curvas de dispersão de fônons na direção $[k, 0, 0]$ do *Ta* e *Nb*. Essas anomalias não são previstas nos cálculos clássicos de dinâmica de rede [28], que também não prevê a completa inversão dos ramos *L* e *T* do *Ba* na direção $[k, 0, 0]$ aqui prevista. Em termos gerais, o acordo entre teoria e experimento não é excelente para os metais de transição, mas bastante satisfatórios para metais mais simples, como *Rb*, *Cs* e *Ba*.

Este trabalho, quando comparado a outros trabalhos teóricos baseados na mesma técnica, proporciona resultados semelhantes ou ligeiramente melhores. Até agora não se conhece, para metais de transição, resultados melhores, capazes de prever as anomalias da direção $[k, 0, 0]$ e ao mesmo tempo apresentar baixa discrepância entre resultados teóricos e experimentais.

Devido ao grande sucesso que o uso de modelos de potencial encontra ao ser aplicado a metais simples e sua capacidade de prever anomalias nos metais de transição consideramos o método adequado para o estudo teórico de metais.

Bibliografia

- [1] J.C.Phillips and L.Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116:287, 1959.
- [2] J.B.Austin, V.Heine, and L.J.Sham. General theory of pseudopotentials. *Physical Review*, 127:276, 1962.
- [3] H.Ehrenreich, F.seitz, and D.turnbull. *Solid State Physics*, volume 24. Academic Press, 1970.
- [4] W.A.Harrison. *Pseudopotential in the Theory of Metals*. W.A.Benjamin, 1966.
- [5] N.W. Ashcroft. Electron-ion pseudopotential in metals. *Physics Letters*, 23:48, 1966.
- [6] N.W. Ashcroft. Electron-ion pseudopotential in alcali metals. *J. Physics C*, 1:232, 1968.
- [7] E.Borchi and S.DeGennaro. Electron-ion pseudopotentials in the noble metals. *Physics Letters*, 32A:301, 1970.
- [8] O.P.Kulshreshta, H.C.Gupta, and J.C.Upadhyaya. A model potential for noble metals. *Solid State Communications*, 17:291, 1975.
- [9] J.C.Upadhyaya and O.P.Sharma. Impruved local potential for gold. *Solid State Communications*, 21:149, 1977.
- [10] M.Idrees, F.A.Khwaja, and M.S.razmi. A one parameter model potential for noble metals. *Solid State Communications*, 41:469, 1982.

- [11] K.S.Singwi, M.P.Tosi, and R.H.Land. Electron correlation at metallic densities. *Physical Review*, 176:589, 1968.
- [12] A.A.Maradudin. *Solid State Physics*, Suplemento 3. Academic Press, 1971.
- [13] M.J.P.Musgrave. *Crystal Acoustics*. Holden-Day, 1970.
- [14] W.A.Harrison. *Solid State Theory*. McGraw-Hill, 1970.
- [15] S.H.Vosko, R.Taylor, and H.Keech. The influence of electron-ion interaction on the phonon frequencies of simple metals: Na, Al and Pb. *Canadian Journal of Physics*, 43:1187, 1965.
- [16] J.Mizuki and C.Stassis. Lattice dynamics of bcc Sr. *Physical Review B*, 32:8372, 1985.
- [17] Y.R.Wang and A.W.Overhauser. Dynamic pseudopotential theory of phonons in twelve cubic metals. *Physical Review B*, 35:501, 1987.
- [18] J.Mizuki and C.Stassis. Lattice dynamics of bcc Cs. *Physical Review B*, 34:5890, 1986.
- [19] J.Mizuki, K.M.H.Chen, and C.Stassis. Phonon dispersion curves of b.c.c. Ba. *Physical Review B*, 32:666, 1985.
- [20] H.C.Gupta, V.B.Gupta G.S.Reddy, and B.B.Tripathi. Model-potential approach to the lattice dynamics of barium. *Physical Review B*, 33:5839, 1986.
- [21] J.A.Moriarty. First-principles phonon spectrum in b.c.c. Ba: Three ion forces and transition-metal behavior. *Physical Review B*, 34:6738, 1986.
- [22] R.S.Singh and B.B.Tripathi. *Il Nuovo Cimento*, 64B:498, 1981.
- [23] A.D.B.Woods. Lattice vibrations of Ta. *Physical Review A*, 136:781, 1964.
- [24] Y.Nakagawa and A.D.B.Woods. *Lattice Dynamics*. Pergamon Press, 1965.
- [25] R.S.Singh, , and H.C.Gupta B.B.Tripathi. Phonon anomalies in niobium using a model potential approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, 51:111, 1982.

- [26] S.H.Chen and B.N.Brockhouse. Lattice vibrations of W. *Solid State Communications*, 2:73, 1964.
- [27] B.N.Brockhouse, H.E.A.Helau, and E.D.Hellman. *Solid State Communications*, 5:211, 1967.
- [28] L.M.Brescansin, N.T.Padial, and M.M.Shukla. *Il Nuovo Cimento*, 34B:103, 1976.