

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

LIGAÇÃO QUÍMICA EM SEMICONDUTORES

JOSÉ ANTÔNIO BRUM

Orientador: José Galvão de Pisapia Ramos

Tese apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" pa-  
ra a obtenção do Título de  
Mestre em Física

agosto de 1983

## SUMÁRIO

Nucho et al (Phys. Rev. B17, 1843 e 4835 (1978)) desenvolveram a aproximação da ligação química para o cálculo da constante dielétrica dos semicondutores tetraédricos. Eles expressaram  $\epsilon_1(0)$ , através das relações de Kramers-Kronig, como uma função dos momentos de ordem zero e primeira ordem de  $\epsilon_2(\omega)$ , desprezando contribuições de maior ordem. Nós extendemos o cálculo para os semicondutores II-VI com estrutura "zinc-blend" e para o Se e Te. No caso do Se e Te mostramos que as contribuições de maior ordem não podem ser desprezadas. Dos valores experimentais de  $\epsilon_2(\omega)$  para os semicondutores III-V obtivemos numericamente os momentos zero e primeiro de  $\epsilon_2(\omega)$  e encontramos novos valores para o parâmetro  $\gamma$  que mede a delocalização das funções de onda. Utilizando o modelo "tight-binding" com interações intra-cadeia e inter-cadeias, desenvolvido por Joanopoulos et al (Phys. Rev. B11, 2186 (1975)), nós obtivemos as funções de Wannier envolvendo os parâmetros de Hall-Weaire para os semicondutores Se e Te. Com os valores de Herman-Skillman para os orbitais atômicos, obtivemos resultados numéricos para os momentos de ordem zero e primeira ordem de  $\epsilon_2(\omega)$  para o Se e Te que concordam com os valores obtidos dos gráficos experimentais de  $\epsilon_2(\omega)$  e com a estrutura de banda.

## ABSTRACT

Nucho et al (Phys. Rev. B17, 1843 e 4835 (1978)) developed the chemical-bond approach to calculate the dielectric constant of tetrahedral semiconductors. They expressed  $\epsilon_1(0)$ , via Kramers-Kronig relations, as a function of the zeroth and first order moments of  $\epsilon_2(\omega)$  and neglected higher order contributions. We extended the calculation to II-VI semiconductors with zinc-blend structure and to Se and Te. In the case of Se and Te we showed that the higher order contributions can not be neglected. From experimental data of  $\epsilon_2(\omega)$  to III-V semiconductors we

obtained the zeroth and first order moments numerically and found new values for the parameter  $\gamma$  which give us the de-localization of the wave functions. Using the tight-binding model with intrachain and inter-chain interactions, developed by Joannopoulos et al (Phys. Rev. B11, 2186 (1975)), we obtained the Wannier function involving the Hall-Weaire parameters for the semiconductors Se and Te. Utilizing the Herman-Skillman values for the atomic orbitals, we obtained numerical results for the zeroth and first order moments of  $\epsilon_2(\omega)$  for Se and Te that agree with the experimental values obtained from experimental data and with the band structure.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos profs. H. Bicalho, J.I. Cisneiros, F. Prado e J. G. de Pisapia Ramos que me orientaram durante a minha formação como Físico. Gostaria de agradecer também ao prof. L.M. Brescansin e aos colegas Geraldo Weber e Peter Schulz pelo auxílio nos trabalhos no computador, e aos que me auxiliaram na confecção final desta Tese, preferindo ficar anônimos. Finalmente gostaria de agradecer à FAPESP pelo financiamento concedido durante o período em que este trabalho foi realizado.

ÍNDICE

	PG
SUMÁRIO.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iv
ÍNDICE.....	v
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - FORMALISMO.....	5
3 - APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA SEMICONDUTORES TETRAÉDRICOS.....	14
3.1 - Cálculo de Z para os semicondutores IV.....	14
3.2 - Cálculo de Z para os semicondutores III-V.....	17
3.3 - Cálculo de Z para os semicondutores II-VI (estrutura "zinc-blend").....	21
4 - APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA ESTRUTURAS HEXAGONAIS (Se e Te).....	24
5 - CONCLUSÃO.....	35
APÊNDICES	
A - RELAÇÃO ENTRE $\epsilon_2(\omega)$ E A ESTRUTURA DE BANDAS CRISTAL.....	39
B - CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE WANNIER PARA OS SEMICONDUTORES COM ESTRUTURA DO C.....	46
C - CORREÇÃO PARA A EXPRESSÃO DE P, Q e R DOS SEMICONDUTORES COM ESTRUTURA DO C.....	51

D - CORREÇÃO PARA A EXPRESSÃO DE R PARA OS SEMICONDU- TORES COM ESTRUTURA "ZINC-BLEND" .....	57
E - CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE ONDA DOS ORBITAIS ATÔMICOS DO Se (Te) .....	66
F - CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO TIPO $\langle \mu_i   x_k   \mu_j \rangle$ E $\langle \mu_i   x_k   \mu_j \rangle$ .....	72
G - DETALHES DO CÁLCULO PARA $Z_d$ DO Se(Te) - 1ª APROXI- MAÇÃO .....	75
H - DETALHES DO CÁLCULO PARA $Z_l$ DO Se(Te) - 1ª APRO- XIMAÇÃO .....	80
I - CÁLCULO DA INTERAÇÃO ENTRE CADEIAS .....	86
J - DETALHES DO CÁLCULO DE $\bar{I}(s)$ PARA A RESPOSTA PARA- LELA .....	88
L - DETALHES DO CÁLCULO PARA $\Delta(\gamma_1, \gamma_2, s)$ NA RESPOS- TA PERPENDICULAR .....	93
REFERÊNCIAS .....	98
ÍNDICE DE FIGURAS .....	100
ÍNDICE DE TABELAS .....	101

## 1 - INTRODUÇÃO

Durante muito tempo a aproximação da ligação química foi útil para o estudo qualitativo de algumas propriedades cristalinas. Esta teoria prioriza os aspectos ligantes da estrutura cristalina o que normalmente não aparece nas teorias convencionais de estrutura de banda. No caso dos sólidos amorfos onde a simetria de translação é perdida uma teoria que envolva os aspectos localizados é importante. Uma das aproximações que tem sido utilizada é o modelo "tight-binding" envolvendo os orbitais atômicos, que é uma teoria semi-empírica, utilizando parâmetros obtidos através de propriedades físicas relacionadas com os aspectos químicos.

Em moléculas a combinação ligante dos orbitais atômicos tem energia mais baixa que a combinação anti-ligante. Isto sugere utilizar a primeira para descrever as bandas de valência e a segunda para as bandas de condução. Weaire e Thorpe (1), utilizando o modelo "tight-binding", somente com os parâmetros  $V_1$  e  $V_2$ , relacionados com as interações entre orbitais do mesmo átomo e orbitais da mesma ligação e átomos diferentes respectivamente, mostraram que as bandas de valência possuem caráter ligante com uma pequena porcentagem anti-ligante e as bandas de condução caráter anti-ligante com pequena porcentagem ligante. Demonstraram também a existência de bandas proibidas nos sólidos amorfos, com a diferença fundamental que a densidade de estados não entra perpendicularmente no eixo das energias como no caso dos cristalinos.

No estudo dos sólidos cristalinos através da aproximação da ligação química tem-se utilizado grandezas globais para testar os modelos e obter os parâmetros surgidos na teoria. Estes modelos não devem ser bons para a descrição de propriedades microscópicas. A grande vantagem deles é utilizarem Hamiltonianos bastante simples, os quais possibilitam o cálculo analítico, não sendo necessário o uso de técnicas computacionais.

Harrison (2,3), Phillips (4,5,6) e Nucho et al (7,8,9) utilizaram a constante dielétrica estática,  $\epsilon_1(0)$ , como a

grandeza fundamental de suas teorias.

Nucho et al (7,8,9) desenvolveram um método para calcular  $\epsilon_1(0)$  para semicondutores tetraédricos baseado no pico da curva da parte imaginária da constante dielétrica,  $\epsilon_2(\omega)$ , e não em algum modelo específico de Hamiltoniano para o elétron. O modelo utiliza as relações de Kramers-Kronig para obter como uma expansão de  $1/\omega$  em torno de  $\bar{\omega}$ . O primeiro termo da expansão é igual ao primeiro momento de  $\epsilon_2(\omega)$ , o segundo termo está relacionado com o momento de ordem zero e primeira ordem ( $\bar{\omega}$  é escolhido de forma a anular este termo da expansão) e o terceiro é uma soma exata de todos os outros momentos que contribuem para  $\epsilon_1(0)$ . O momento de primeira ordem nos dá a frequência de plasma através da regra de soma e o momento de ordem zero está relacionado com a estrutura de bandas do semicondutor. Utilizando apenas os momentos de ordem zero e de primeira ordem de  $\epsilon_2(\omega)$  eles obtêm uma precisão de até 10%.

As funções de onda foram obtidas utilizando o Hamiltoniano "tight-binding" desenvolvido por Weaire e Thorpe (1). Este Hamiltoniano possibilita obter as bandas analiticamente não dando uma boa descrição das bandas de condução, embora descrevendo bem as bandas de valência (1). Diante disto, Nucho et al consideraram os estados de valência e de condução como uma base completa de estados para relacionar  $\epsilon_1(0)$  apenas com as funções de onda das bandas de valência.

As funções de onda das bandas de valência foram descritas através de combinações dos orbitais atômicos híbridos construídos apenas com os orbitais dos níveis "s" e "p". No entanto, os elétrons do nível "d" contribuem para as bandas de valência. Para evitar a introdução de um parâmetro na teoria que desse a medida da participação destes estados na construção dos orbitais híbridos, optou-se por considerar esta contribuição através de um fator D que renormaliza o número de elétrons que participam da banda de valência. Este fator foi identificado com um fator semelhante ao utilizado por van Vechten(10) podendo ser obtido através dos espectros experimentais de  $\epsilon_2(\omega)$ . Como não possuíam estes espectros para todos os semicondutores IV (com estrutura do C) e III-V (com estrutura "zinc-blend"),



por razões de consistência, Nucho et al optaram pelo fator calculado por van Vechten utilizando uma fórmula empírica obtida pelo mesmo (10).

Utilizando combinações ligantes puras dos híbridos  $sp^3$  para descrever as bandas de valência, Nucho et al (7,9) obtiveram a constante dielétrica do Carbono sem qualquer parâmetro ajustável. Com o aumento do caráter metálico nos semicondutores do grupo IV (do Carbono ao Estanho) aumenta a contribuição anti-ligante nas bandas de valência, fazendo surgir um parâmetro  $\gamma$  na teoria. Este parâmetro está relacionado com  $V_1$  e  $V_2$  da teoria de Hall-Weaire (1,11) e corresponde ao "fator de escala" introduzido na teoria de Harrison (2,3).

Para os semicondutores III-V foram necessários dois parâmetros, um semelhante ao utilizado nos semicondutores IV e o outro relacionado com o caráter iônico destes semicondutores. O modelo utilizado foi o de Coulson (5,12) no qual a combinação ligante e antiligante dos orbitais apresenta-se como uma combinação assimétrica dos orbitais atômicos. Este novo parâmetro foi tomado como uma constante para os semicondutores III-V e os resultados obtidos confirmaram a expressão geral para  $\epsilon_1(0)$  utilizada por Phillips e a sua escala semi-empírica de ionicidade.

As limitações do modelo de Nucho estão principalmente na necessidade das curvas de  $\epsilon_2(\omega)$  terem um pico bastante pronunciado para permitirem a expansão de  $\epsilon_1(0)$  em momentos de  $\epsilon_2(\omega)$  e na contribuição anti-ligante nas bandas de valência a qual deve ser pequena para possibilitar o tratamento perturbativo utilizado.

O objetivo deste trabalho é aprofundar este modelo para a aproximação da ligação química. Isto será feito inicialmente procurando aumentar a sua precisão, utilizando o primeiro termo da expansão  $\epsilon_1(0) - 1 = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega} \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) d\omega + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)(\bar{\omega} - \omega)^2}{\bar{\omega}^2 \omega} d\omega$  como grandeza física para obter os parâmetros da teoria e não mais a constante dielétrica estática. Este termo pode ser obtido através dos gráficos experimentais de  $\epsilon_2(\omega)$ . Os semicondutores IV e III-V serão reestudados tendo em vista esta nova ênfase da teoria.

Vamos estender a teoria para os semicondutores II-VI que possuem a estrutura "zinc-blend". Apesar destes semicondutores apresentarem uma maior transferência de carga do que os III-V, calculamos o parâmetro  $\gamma$  utilizando somente as funções de onda atômicas.

Estudamos também os semicondutores Se e Te o que nos possibilita estender a teoria para cristais com outra estrutura cristalina, bem mais complexa que a estrutura "zinc-blend", e que apresenta duas características interessantes: a presença de orbitais não ligantes contribuindo para as bandas de valência e a anisotropia da constante dielétrica.

Na parte II descrevemos o modelo de Nucho et al com a modificação introduzida. Na parte III estudamos os semicondutores IV e III-V (com estrutura do C e "zinc-blend") explorando a maior precisão possível e estendendo o cálculo para os II-VI. Os semicondutores Se e Te são estudados na parte IV e, finalmente, discutimos os resultados obtidos na parte V.

## 2 - FORMALISMO

Neste capítulo descrevemos o algoritmo utilizado por Nuchó et al (7,8,9) que permite obter uma relação entre a constante dielétrica estática e a estrutura de banda do cristal. Antes de descrevermos o algoritmo propriamente dito vamos discutir como se origina esta propriedade física.

As leis de Maxwell constituem um conjunto de equações que sintetizam o eletromagnetismo. Na ausência de meios materiais ou, observando as equações microscopicamente, onde levamos em consideração explicitamente cada elemento de carga e corrente, temos

$$\nabla \cdot \vec{e} = 4\pi\rho \quad 2.1a$$

$$\nabla \times \vec{h} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \rho \vec{v} \quad 2.1b$$

$$\nabla \times \vec{e} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{h}}{\partial t} \quad 2.1c$$

$$\nabla \cdot \vec{h} = 0 \quad 2.1d$$

onde  $\vec{h}$  e  $\vec{e}$  são, respectivamente, o campo magnético e o campo elétrico microscópicos.

Para estudarmos as propriedades óticas de semicondutores no modelo da ligação química precisamos obter estas equações macroscopicamente, com suas respectivas grandezas físicas macroscópicas, as quais devem expressar as propriedades do meio material. Isto é feito tomando valores médios dos campos microscópicos sobre elementos de volume fisicamente infinitesimais, desprezando as flutuações devidas às estruturas atômicas do material estudado. Este cálculo pode

ser feito sempre que a periodicidade espacial for maior que as dimensões atômicas "a". Como a primeira é caracterizada pelo comprimento de onda  $\lambda$ , o qual para campos de frequência  $\omega$  é da ordem de  $\lambda \sim c/\omega$ , o cálculo é válido para frequências abaixo de um determinado valor, que satisfaça  $\lambda \gg a$  (por ex., frequências de ordem de grandeza menor que a do raio X, que é o espectro que nos interessa).

Chamaremos de  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  aos valores médios dos campos microscópicos  $\vec{e}$  e  $\vec{h}$ , i.é,

$$\vec{e} = \vec{E} \tag{2.2a}$$

$$\vec{h} = \vec{B} \tag{2.2b}$$

Ao calcularmos as médias estamos obtendo não só as leis macroscópicas do eletromagnetismo, como também as propriedades dos materiais (sua estrutura, etc...) que devem estar expressas macroscopicamente. Queremos considerar a variação temporal do campo eletromagnético, mas não a sua variação espacial. No entanto, sempre que temos uma variação temporal temos também uma variação espacial do campo. Procuramos, então, uma faixa de frequência na qual os efeitos de dispersão aparecem mas ainda é possível uma descrição macroscópica sem se preocupar com a variação espacial do campo  $\vec{e}$  (i.é, a relação entre  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  é linear). Observamos que as estruturas eletrônicas são o mecanismo mais rápido para a criação de polarizações elétricas e magnéticas, sendo que o tempo de relaxação é da ordem de  $a/v$  ( $a$  - dimensões atômicas;  $v$  - velocidade dos elétrons). Mas como  $v \ll c$ , de maneira que  $\lambda \sim ac/v$ , mantém-se a condição  $\lambda \gg a$  para o espectro que delimitamos anteriormente.

Considerando um dielétrico com carga e corrente totais nulas, as equações de Maxwell ficarão (13)

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{2.3a}$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 2.3b$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad 2.3c$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad 2.3d$$

onde  $\vec{H} = \vec{H}(\vec{B})$  2.4a

e  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$  2.4b

desprezando efeitos de campos locais, onde  $\vec{P}$  é definido como sendo

$$\vec{P} = - \nabla \cdot \vec{P} \quad (\text{interior do material})$$

$$\vec{P} = \vec{0} \quad (\text{exterior do material})$$

O nosso interesse está na relação entre  $\vec{D}(t)$  e  $\vec{E}(t)$ . O valor de  $\vec{D}(t)$  em um dado instante vai depender não só de  $\vec{E}(t)$  naquele instante, mas também dos valores de  $\vec{E}(t)$  nos instantes anteriores. Como a relação é linear (estamos desprezando contribuições da ordem de  $a/\lambda$ ), a relação mais geral que podemos escrever é

$$\vec{D}(t) = \vec{E}(t) + \int_0^{\infty} f(\tau) \vec{E}(t-\tau) d\tau \quad 2.5$$

onde  $f(\tau)$  depende das propriedades do meio material.

Trabalhando no espaço recíproco de "t", podemos escrever a expressão na forma

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad 2.6$$

onde 
$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad 2.7$$

A constante dielétrica depende não só das propriedades

do meio mas também da frequência.

Observando o comportamento de  $\epsilon(\omega)$  com a variação da frequência vemos que a medida que esta aumenta  $\epsilon(\omega)$  varia pouco até atingir o "gap" de banda direta ("gap" mínimo entre as bandas de condução e valência). Como a energia se conserva nas transições óticas, os elétrons de valência, com energia  $E_V$ , são excitados dos estados da banda de valência para os da banda de condução, com energia  $E_C = E_V + \hbar\omega$ . Estas transições são de absorção, de maneira que a partir desta frequência mínima a constante dielétrica adquire uma componente imaginária (4). Podemos escrever então

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad 2.8$$

onde  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$  são reais.

Relacionando as partes real e imaginária através das relações de Kramers-Kronig (13,14), temos

$$\epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2P}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad 2.9a$$

$$\epsilon_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad 2.9b$$

onde  $P \int_{-\infty}^{+\infty} = \int_{-\infty}^{\omega_0 - \epsilon} + \int_{\omega_0 + \epsilon}^{+\infty}$  é o valor principal da integral (15).

Destas relações extraímos dois resultados úteis para o nosso cálculo. Sabendo que  $\text{Im } \epsilon(\omega) = O\left(\frac{1}{\omega^3}\right)$  (14) e utilizando a definição de frequência de plasma (14)

$$\omega_p^2 = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left\{ \omega^2 [1 - \epsilon(\omega)] \right\} \quad 2.10$$

chega-se a regra de soma

$$\omega_p^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega \quad 2.11$$

Utilizando o resultado A-30, podemos escrever

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{m} n_{TOTAL} \quad 2.12$$

O outro resultado que nos interessa é a expressão para a constante dielétrica estática,

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \quad 2.13$$

Se observarmos o espectro de absorção de alguns semicondutores (fig. 1), vemos que existe um pico pronunciado em torno de uma frequência média, tornando interessante expandirmos  $1/\omega$  em termos de  $\bar{\omega}$ ,

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\bar{\omega}} + \frac{1}{\omega} - \frac{1}{\bar{\omega}} = \frac{1}{\bar{\omega}} + \frac{1}{\bar{\omega}^2} (\omega - \bar{\omega}) + \frac{(\bar{\omega} - \omega)^2}{\bar{\omega}^2 \omega} \quad 2.14$$

onde  $\bar{\omega}$  é definida de forma a anular o termo de 1ª ordem,

$$\bar{\omega} = \frac{\int_0^{\infty} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) d\omega} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_p^2}{\int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) d\omega} \quad 2.15$$

O resultado 2.13 pode ser expresso em termos desta expansão,

$$\begin{aligned} \epsilon_1(0) &= 1 + \frac{2}{\pi} \frac{1}{\bar{\omega}} \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) d\omega + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) \frac{(\bar{\omega} - \omega)^2}{\bar{\omega}^2 \omega} d\omega = \\ &= 1 + Z + G \end{aligned} \quad 2.16$$

$$\text{onde } Z = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\bar{\omega}} \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) d\omega \quad 2.17$$

$$\text{e } G = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) \frac{(\bar{\omega} - \omega)^2}{\bar{\omega}^2 \omega} d\omega \quad 2.18$$

Quando o pico do espectro de absorção for muito pronunciado podemos desprezar o termo  $G$  da expansão. Isto foi feito nos trabalhos de Nucho et al (7,8) para os semicondutores IV e III-V. Esta aproximação limita a precisão do modelo quando comparado o resultado teórico com o valor expe-

rimental de  $\epsilon_1(0)$  ; nos trabalhos acima referidos observou-se uma precisão máxima de 10% para o Si. Com isto, termos desta ordem foram desprezados no cálculo teórico e os parâmetros da teoria foram obtidos com esta precisão. No entanto, utilizando os espectros experimentais de absorção dos semicondutores calculamos numericamente os valores de  $Z$  e  $G$ , tornando possível a comparação do valor de  $Z$  com o cálculo teórico, obtendo a precisão que o modelo teórico permitir.

O valor de  $Z$  é normalizado de forma que  $Z$  e  $G$  re-  
produzam o valor de  $\epsilon_1(0)$ .

A expressão de  $\epsilon_2(\omega)$  que vamos utilizar é a desenvolvida por Nucho et al (7) a partir do resultado obtido por D. Brust (16). No apêndice A reproduzimos uma dedução apresentada por Wolff (17).

Utilizando a eq. A-32

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{V k^2} \sum_{\substack{vc \\ k k'}} |\langle v k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{T} | c k' \rangle| \delta[\omega - E_c(k') + E_v(k)] \quad 2.19$$

onde  $v$  representa os estados de valência e  $c$  os de condução; temos

$$\int_0^\infty \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{V k^2} \sum_{\substack{vc \\ k k'}} |\langle v k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{T} | c k' \rangle|^2 \quad 2.20$$

que nos dá uma relação entre a estrutura de bandas e o valor numérico de  $Z$ .

Com a relação de completeza,

$$1 = \sum_{v k'} |v k'\rangle \langle v k'| + \sum_{c k'} |c k'\rangle \langle c k'| + \sum_{\sigma k} |\sigma k\rangle \langle \sigma k| \quad 2.21$$

onde  $\sigma$  representa os estados do núcleo eletrônico e desprezando os estados destas bandas, Nucho et al (7) obtiveram uma expressão para  $\int_0^\infty \epsilon_2(\omega) d\omega$  apenas em termos das funções de onda da banda de valência:

$$\int_0^\infty \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{8\pi^2 e^2}{V k} \left[ \sum_{v k} \langle v k | |\hat{\epsilon} \cdot \vec{T}|^2 | v k \rangle - \right.$$



$$- \sum_{\substack{v v' \\ k k'}} | \langle v k | \hat{e} \cdot \vec{r} | v' k' \rangle |^2 \quad ]$$

2.22

onde já incluímos um fator 2 correspondendo a soma sobre os spins.

Devemos observar que o último termo da expressão anterior pode ser escrito na forma

$$\sum_{v k} \langle v k | \left( \sum_{v' k'} \hat{e} \cdot \vec{r} | v' k' \rangle \langle v' k' | \hat{e} \cdot \vec{r} \right) | v k \rangle \quad 2.23$$

Desta forma a equação para  $\int_0^\infty \epsilon_2(\omega) d\omega$  envolve apenas o traço sobre os estados da banda de valência, sendo independente de qualquer representação.

O modelo que é proposto consiste em relacionar  $\epsilon_2$  com as ligações químicas localizadas. Para isto as funções de onda da banda de valência serão descritas através das funções de Wannier que constituem uma boa ferramenta para estudar propriedades nas quais o aspecto localizado dos elétrons é importante (18), em vez das funções de Bloch.

Para obter estas funções Nucho et al (7,8,9) utilizaram um Hamiltoniano "tight-binding" do tipo de Hall-Weaire. A fig. 2 apresenta dois átomos vizinhos mais próximos de um semiconductor de estrutura tetraédrica com as possíveis interações entre seus orbitais. Se levássemos em consideração todos estes parâmetros ( $V_1, V_2, \dots, V_5$ ) obteríamos uma boa descrição das funções da banda de condução bem como as da banda de valência.

Hall (11) desenvolveu um modelo que foi generalizado por Weaire e Thorpe (1) e que constitui basicamente em considerar apenas as interações mais importantes entre os orbitais, possibilitando resolvê-lo analiticamente. Para isto utilizaram uma base ortonormal de funções localizadas,  $\phi_{ij}$ , associadas com cada átomo "i" e ligação "j" e consideraram apenas os elementos de matriz entre as funções base do mesmo átomo ou da mesma ligação. A expressão do Hamiltoniano é

$$H = \sum_{i j \neq j'} V_1 | \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{ij'} | + \sum_{i' \neq i, j} V_2 | \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{i'j} | \quad 2.24$$

onde  $V_1$  e  $V_2$  são parâmetros reais, referidos na fig.2, que são relacionados com as interações entre orbitais do mesmo átomo e orbitais de átomos vizinhos que formam uma ligação. A razão  $V_1/V_2$  é fundamental na determinação da forma qualitativa da estrutura de banda resultante.

Este Hamiltoniano adapta-se ao estudo dos semicondutores amorfos bem como periódicos e foi utilizado por Nucho et al (7,8,9) para o estudo dos semicondutores tetraédricos do grupo IV e III-V.

Os resultados podem ser utilizados para os semicondutores II-VI com a mesma estrutura que os III-V ("zinc-blend"), que é o que faremos na parte 3. Para o Se e Te que possuem uma estrutura diferente vamos utilizar também um Hamiltoniano do tipo de Hall-Weaire; deixaremos a sua discussão para a parte 4.

Finalmente devemos observar que as funções  $\phi_{ij}$  do Hamiltoniano de Hall-Weaire são combinações lineares dos orbitais atômicos, obtidas da teoria "tight-binding". Para os semicondutores tetraédricos estas combinações foram feitas partindo apenas dos orbitais "s" e "p" (hibridização  $sp^3$ ), não sendo incluídas dos orbitais "d" nas bandas de valência. Observando os espectros de  $\epsilon_2(\omega)$  nota-se que a presença dos estados "d" nos estados de valência provoca um alargamento no pico de  $\epsilon_2(\omega)$ , aumentando o valor de  $G$ . Nucho et al (7,8,9) procuraram corrigir esta aproximação introduzindo um fator D que dá uma medida da contribuição dos elétrons "d" nas bandas de valência.

A expressão para  $Z$  fica

$$Z = \frac{\omega_p^2}{\bar{\omega}^2} D \quad 2.24$$

A frequência de plasma envolve o nº total de elétrons que participam da banda de valência

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{mV} = \frac{4\pi e^2}{mV} (N_s + N_p + N_d) =$$

$$= \frac{4\pi e^2 (N_s + N_p)}{mV} \overbrace{\left( \frac{1 + Nd}{N_s + N_p} \right)}^D = \frac{4\pi e^2 (N_s + N_p) D}{mV} \quad 2.26$$

Estes valores são calculados utilizando o nº de elétrons "s" e "p" da última camada (a frequência de plasma será calculada sem o D o qual será introduzido depois). O fator D mede o número efetivo de elétrons que participam na banda de valência, sendo expresso por

$$D = \frac{N_{\text{efetivo}}}{N} \quad 2.27$$

que foi identificado por Nucho et al (7,9) com o fator obtido empiricamente por van Vechten (10). Para os semicondutores com estrutura do C e "zinc-blend" vamos utilizar também os resultados de van Vechten. Já para o Se e o Te, que possuem uma estrutura cristalina mais complexa e apresentam uma anisotropia não sabemos se a fórmula empírica de van Vechten nos dá um bom resultado, inclusive porque ela desconsidera a anisotropia do cristal.

Uma outra forma de obter este valor é utilizando a eq. A-30 e integrando até uma frequência  $\omega$  obtemos o nº efetivo de elétrons que participam nas transições até esta frequência:

$$n_{\text{ef}}(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\omega} x \epsilon_2(x) dx \quad 2.28$$

Ambos os valores de D foram obtidos e utilizados no cálculo de  $\bar{z}$  para o Se e o Te. Uma discussão dos valores de D obtidos e do resultado no cálculo de  $\bar{z}$  encontram-se na parte 5.

### 3 - APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA SEMICONDUTORES TETRAÉDRICOS

#### 3.1 - Cálculo de $\bar{Z}$ para os semicondutores IV

Nucho et al (7) calcularam as funções de Wannier para os semicondutores tetraédricos utilizando o Hamiltoniano na aproximação fortemente ligado de Hall-Weaire. O acoplamento ligante-antiligante foi tratado como perturbação. Os principais passos deste cálculo estão no apêndice B.

A célula unitária do C é constituída por dois átomos, cada um correspondendo a uma das redes f.c.c. que constituem a rede do C. Cada átomo contribui com 4 elétrons e 4 orbitais degenerados, resultando em duas bandas, uma de caráter ligante e outra de caráter antiligante. Estas bandas possuem degenerescência de quarta ordem. Os 8 elétrons disponíveis preenchem as bandas de valência, considerando a degenerescência em spin (desprezou-se a interação spin-órbita). Temos portanto 4 bandas de valência e 4 de condução. As funções de onda para as bandas de valência obtidas foram (eq. B-28),

$$a_j^v(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{(1 + 6\gamma^2)^{1/2}} \left\{ \phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) + \right. \\ \left. + \gamma \left[ \sum_{j' \neq j} \phi_{j'}^a(\vec{r} - \vec{R}_i) - \sum_{j' \neq j} \phi_{j'}^a(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j + \vec{\delta}_{j'}) \right] \right\} \quad 3.1$$

onde  $\gamma = \frac{1}{4} \frac{V_1}{V_2}$  quando o "overlap", S, é igual a zero.

Utilizando os valores de  $\gamma$  encontrados na literatura (7) na eq. 3.1 calcularam a eq. 2.22 obtendo-se  $\epsilon_1(0)$ . Também foram obtidos os valores de  $\gamma$  que melhor satisfazem os valores experimentais de  $\epsilon_1(0)$ . A aproximação feita ao desprezar o termo  $G$  na expansão de  $\epsilon_1(0)$  fez com que fossem desprezados alguns termos surgidos na substituição de 3.1 em 2.22. Como já dissemos na parte anterior, vamos calcular a eq. 2.22 com maior precisão considerando os termos desprezados.

Os detalhes destes cálculos estão feitos no apêndice C.  
O resultado obtido foi

$$\int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi m}{4\hbar} \omega_p^2 [P - \gamma Q + \gamma^2 R] \quad 3.2$$

onde

$$P = \frac{1}{1+S} \sum_j \left[ \langle r^2(j) \rangle_{loc} - \hat{\epsilon} \cdot \vec{s}_j \langle r(j) \rangle_{loc} + \left( \hat{\epsilon} \cdot \frac{\vec{s}_j}{2} \right)^2 + \langle r^2(j) \rangle_{ov} \right] - \frac{1}{2(1+S)^2} \sum_j \sum_{j' \neq j} |\langle r(j, j') \rangle_{loc}|^2 \quad 3.3$$

$$Q = \frac{2}{\sqrt{1-S^2}} \sum_j \sum_{j' \neq j} \left[ \frac{S}{1+S} \langle r(j, j') \rangle_{loc} \hat{\epsilon} \cdot \vec{s}_j - \langle r^2(j, j') \rangle_{loc} + \frac{2 \langle r(j) \rangle_{loc} \langle r(j, j') \rangle_{loc}}{1+S} + \frac{\langle r(j, j') \rangle_{loc}}{1+S} \sum_{l \neq j, j'} \langle r(l, j) \rangle_{loc} \right] \quad 3.4$$

$$R = -6P + \frac{2}{1-S} \sum [3 \langle r^2(j) \rangle_{loc} - 3 \langle r^2(j) \rangle_{ov} - 3 \hat{\epsilon} \cdot \vec{s}_j \langle r(j) \rangle_{loc} + \sum_{j' \neq j} \langle r^2(j, j') \rangle_{loc} + \sum_{j' \neq j} \langle r(j, j') \rangle_{loc} \hat{\epsilon} \cdot \vec{s}_j + \left( \hat{\epsilon} \cdot \frac{\vec{s}_j}{2} \right)^2 (11-8S)] + \frac{3}{(1+S)^2} \sum_{j+j'} |\langle r(j, j') \rangle_{loc}|^2 - \frac{2}{1-S^2} \sum_j \sum_{j' \neq j} [3 \langle r(j) \rangle_{loc} -$$

$$-\langle r(j, j') \rangle_{loc} - \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j \Big|^2 - \frac{1}{1-S^2} \sum_j \sum_{j' \neq j} \langle r(j, j') \rangle_{loc} \cdot [3(1-S) \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j - \langle r(j, j') \rangle_{loc}] \quad 3.5$$

onde S é o "overlap" entre os orbitais que formam a ligação.

Os cálculos numéricos para os termos novos são obtidos da mesma forma que por Nucho et al. O resultado foi

$$P = \frac{1}{1+S} \left[ \frac{I_{ns}}{3} + I_{np} - \frac{2}{3} d |I_{nps}| + \frac{d^2}{3} + I_{ov} - \frac{1(I_{nps})^2}{6(1+S)} \right] \quad 3.6$$

$$Q = \frac{2}{\sqrt{1-S^2}} \left[ \frac{S}{1+S} \frac{2}{3} d |I_{nps}| + I_{nps} - I_{nps} + \frac{2}{1+S} \frac{(I_{nps})^2}{3} \right] \quad 3.7$$

$$R = -6P + \frac{(I_{nps})^2}{(1+S)^2} + \frac{2}{1-S} \left[ 2(I_{ns} + I_{np}) - 3I_{ov} - \frac{4}{3} d \right.$$

$$\left. |I_{nps}| + \frac{d^2}{3} (11-8S) \right] - \frac{4}{3(1-S^2)} \left[ 11 |I_{nps}|^2 - 16 d |I_{nps}| + \right.$$

$$\left. + 6d^2 \right] + \frac{1}{3(1-S^2)} \left[ (I_{nps})^2 - 6(1-S) d |I_{nps}| \right] \quad 3.8$$

onde utilizou-se a expressão para o híbrido  $sp^3$  ao longo da direção  $\hat{E}_j$  dada por

$$\Psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[ \Psi_{ns}(r) + \sqrt{3} \hat{E}_j \cdot \vec{r} \Psi_{np}(r) \right] \quad 3.9$$

$$\text{onde } \Psi_{ns}(r) = -\sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{n0}(r) \quad 3.10a$$

$$\Psi_{np}(r) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \quad 3.10b$$

e

$$I_{ns} = \int_0^\infty R_{n0}^2 r^4 dr \quad 3.11$$

$$I_{np} = \int_0^{\infty} R_{n_1} r^4 dr \quad 3.12$$

$$I_{nps} = \int_0^{\infty} R_{n_0} R_{n_1} r^3 dr \quad 3.13$$

$$I_{ov} = \sum_j \langle r^2(j) \rangle_{ov} \quad 3.14$$

$R_{n_0}$  e  $R_{n_1}$  são as soluções normalizadas s e p da parte radial da equação eletrônica de Schrödinger para o átomo neutro. Os valores que utilizamos foram os que se encontram tabelados por Hermann-Skillman (19). O valor de  $I_{ov}$  foi calculado numericamente por Nucho et al (7) sendo igual a 0,5.

Na tab. I encontram-se: os valores de  $\gamma$  que melhor satisfazem os valores de  $Z$  calculados numericamente dos espectros de absorção (utilizando o valor de D calculado por van Vechten(10); os valores do "gap" de energia,  $\hbar\bar{\omega}$ , obtidos destes valores; os  $\gamma$  obtidos por Nucho et al e os encontrados na literatura.

### 3.2 - Cálculo de $Z$ para os semicondutores III-V

Nucho et al (8) estenderam o cálculo para os semicondutores parcialmente iônicos, tetraédricos, do tipo III-V. Neste caso é necessário considerar o caráter iônico destes compostos.

Na teoria de Phillips (4,5,6) a constante dielétrica é relacionada com o "gap" ótico médio,  $E_g$ ,

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad 3.15$$

Este "gap"  $E_g$  representa a separação média entre os estados ocupados e os desocupados e possui uma componente relacionada com o potencial simétrico (homopolar) e o

potencial antissimétrico (transferência de carga, heteropolar)

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \quad 3.16$$

onde  $E_h$  e  $C$  são as componentes homopolar e heteropolar respectivamente. Phillips definiu a ionicidade do composto como sendo

$$f_p = \frac{C^2}{E_g^2} \quad 3.17$$

relacionando-a com "gaps" de energia.

Como o algoritmo desenvolvido por Nucho et al utiliza combinações ligantes e antiligantes de híbridos eles utilizaram o conceito de ionicidade de Coulson (5,12), o qual relaciona-a com a assimetria nas combinações ligantes e antiligantes.

As novas autofunções ligantes e antiligantes são

$$\phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}} \left[ \psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) + \lambda \psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \right] \quad 3.18$$

$$\begin{aligned} \phi_j^a(\vec{r} - \vec{R}_i) = & \frac{S + \lambda}{\sqrt{(1 - S^2)(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)}} \left[ \psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) - \right. \\ & \left. - \frac{1 + \lambda S}{S + \lambda} \psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \right] \quad 3-19 \end{aligned}$$

onde  $\lambda$  está relacionado com a ionicidade de Coulson,  $f_c$ , através da expressão (8)

$$f_c = \frac{\sqrt{1 - S^2} (1 - \lambda^2)}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \quad 3.20$$

Este parâmetro  $\lambda$  aparece através da diferença de energia entre os átomos da célula unitária (3)



$$2 V_I = \mathcal{E}^a - \mathcal{E}^c \quad 3.21$$

$$\text{onde } \mathcal{E}^{(a)} = \langle \psi_j^{(a)} | H | \psi_j^{(a)} \rangle$$

e "a" e "c" referem-se ao ânion e o cátion respectivamente (o "overlap" é desprezado, i.ê.,  $S=0$ ).

Relacionando  $V_I$  com o elemento de matriz correspondente no caso em que  $S \neq 0$ ,  $M_I$ , através da eq. 10 da ref. 3,

$$M_I = V_I \sqrt{1-S^2} \quad 3.22$$

temos

$$\lambda = \frac{-M_2 S + M_I (1-S^2) + \sqrt{M_2^2 + M_I^2 (1-S^2)}}{M_2 + S \sqrt{M_2^2 + M_I^2 (1-S^2)}} \quad 3.23$$

onde  $M_2$  está definido no apêndice B.

O resto do cálculo segue análogo ao feito para os semicondutores IV; o parâmetro  $\gamma$  é

$$\gamma = \frac{1}{4} \frac{|M_I| \sqrt{1-S^2}}{\sqrt{M_2^2 + M_I^2 (1-S^2)}} \quad 3.24$$

onde  $M_I$  está definido no apêndice B.

Como  $f_c$  possui o mesmo valor para todos os semicondutores III-V,  $\lambda$  será um parâmetro universal, restando  $\gamma$  como o parâmetro da teoria. Da mesma forma que nos semicondutores IV, vamos calcular os termos desprezados por Nucho et al (8) e comparar o resultado com  $Z$  calculado dos espectros.

Para estes semicondutores os termos  $P$  e  $Q$  não tiveram alterações, apenas no termo  $R$  acrescentou-se elementos de matriz desprezados por Nucho et al (8). A expressão final para  $R$  é

$$R = R_N + \frac{1}{(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)^2} \sum_j \sum_{j' \neq j} \left[ |\langle r(j, j') \rangle_I|^2 + \lambda^4 |\langle r(j, j') \rangle_I|^2 \right] +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{2(s+\lambda)^2}{(1-s^2)(1+\lambda^2+2\lambda s)} \sum_j \left\{ -2 \left| \sum_{j' \neq j} \left[ \langle r(j, j') \rangle_I + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + n\lambda \langle r(j, j') \rangle_{II} \right] \right|^2 + \left[ \langle r(j) \rangle_I + \lambda^2 \langle r(j) \rangle_{II} - (1-\lambda^2) \right. \right. \\
 & \left. \left. \hat{E} \cdot \frac{\vec{\delta}_j}{2} \right] \left[ 2 \langle r(j) \rangle_I + 2n^2 \langle r(j) \rangle_{II} + \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j (n^2-1) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + 2 \sum_{j' \neq j} \left[ \langle r(j, j') \rangle_I + n^2 \langle r(j, j') \rangle_{II} \right] - \sum_{j' \neq j} \left[ \left| \sum_{l \neq j} \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. \langle r(j, l) \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{\delta}_j}{2} (1+\lambda n) - n\lambda \langle r(j) \rangle_{II} \right|^2 + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left| \lambda n \sum_{l \neq j} \langle r(l, j) \rangle_{II} + (1+\lambda n) \hat{E} \cdot \frac{\vec{\delta}_j}{2} - \langle r(j) \rangle_I \right|^2 \right] + \right. \\
 & \left. + \sum_{j \neq j'} \left\{ \langle r(j, j') \rangle_I \left[ \langle r(j) \rangle_I + n^2 \langle r(j) \rangle_{II} + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + (1+2n^2-3s) \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j + \langle r(j, j') \rangle_I + 2n^2 \langle r(j, j') \rangle_{II} \right] + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \langle r(j, j') \rangle_{II} \left[ \langle r(j) \rangle_I + n^2 \langle r(j) \rangle_{II} - (2+n^2- \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. - 3ns) \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j + n^2 \langle r(j, j') \rangle_{II} + 2 \langle r(j, j') \rangle_I \right] \right\} \quad 3.25
 \end{aligned}$$

onde  $R_N$  contem os elementos de matriz calculados por Nucho et al (7,9).

Os detalhes deste cálculo encontram-se no apêndice D.

Os cálculos numéricos foram feitos utilizando as funções de Herman-Skillman (átomos neutros, uma vez que a transferência de carga é pequena,  $\approx 0,2$  de elétron). O valor de S utilizado é 0,50 (8,9) e os valores de D são os encontrados por van Vechten (10). Calculamos os valores de  $\gamma$  que melhor reproduzem os valores de Z. Utilizamos o valor de  $\lambda$  igual a 0,50, utilizado por Nucho et al (8,9); os resultados encontram-se na tabela 2 e a discussão destes na parte 4.

### 3.3 - Cálculo de Z para os semicondutores II-VI (estrutura "zinc-blend")

Alguns dos semicondutores do tipo II-VI possuem estrutura "zinc-blend" (CdTe, ZnSe, ZnS e ZnTe). Como a sua estrutura é semelhante a dos semicondutores III-V vamos utilizar o formalismo destes semicondutores no cálculo de Z e obtenção dos valores de  $\gamma$  para os semicondutores II-VI.

O valor do parâmetro  $\gamma$  será obtido utilizando a expressão 3.24 que o relaciona com a ionicidade de Coulson,  $f_c$ . Para os semicondutores II-VI com estrutura "zinc-blend" o valor de  $f_c$  varia de 0,61 (CdTe e ZnS) até 0,66 (ZnTe). Vamos tomar o valor de  $\lambda$  como sendo 0,1 correspondente a um valor de  $f_c$  dentro desta faixa.

No caso dos III-V, utilizou-se as funções atômicas neutras tabeladas por Herman-Skillman. Isto justifica-se uma vez que a transferência de carga é de apenas 1/5 de elétron (8,9). Já no caso dos semicondutores II-VI a transferência de carga chega a ser de 2/5 de elétron (ZnS) como podemos observar dos valores da carga efetiva encontrados na p. 85 da ref. 4, obtidos através do estudo das interações dos modos óticos e longitudinais da dinâmica de redes com o campo eletromagnético. Isto sugere a possibilidade de utilizar funções atômicas iônicas, o que deixaremos como continuidade do trabalho.

4 - APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA ESTRUTURAS HEXAGONAIS (Se e Te)

Até agora utilizamos o modelo para estudar cristais com estrutura tetraédrica ("zinc-blend"). A sua aplicação em estruturas hexagonais como a do Se e Te trigonal trará aspectos interessantes no desenvolvimento do modelo. Nestes semicondutores não são todos os elétrons da banda de valência que participam da ligação; há orbitais não ligantes, os quais contribuem para tornar o pico do espectro de absorção menos pronunciado, aparecendo uma estrutura no pico principal e picos secundários (20). Outro aspecto interessante na aplicação do modelo é a anisotropia do Se(Te). A eq. 2.22 que utilizamos foi deduzida para cristais isotrópicos. Utilizando a matriz diagonal para o tensor da constante dielétrica a dedução feita é válida, bastando que façamos a medida da resposta do campo elétrico nas direções dos eixos principais; em termos da eq. 2.22, o vetor unitário de polarização deve tomar estas direções. No caso do Se(Te) o cristal é uniaxial, i.é., um dos eixos principais coincide com o eixo cristalino de simetria,  $\vec{c}$ , enquanto que os outros dois eixos principais podem tomar direções arbitrárias no plano perpendicular à direção  $\vec{c}$  (13). Os valores teóricos de  $Z$  serão calculados para estas duas direções independentes (i.é., paralelo a  $\vec{c} \rightarrow Z_{\parallel}$  e perpendicular a  $\vec{c} \rightarrow Z_{\perp}$ ) e comparados com os valores obtidos dos espectros de absorção medidos nestas direções (21).

Os átomos de Se(Te) se ligam covalentemente em cadeias helicoidais. Acredita-se que estas interagem entre si através de forças de van der Waals (22). As cadeias se distribuem paralelamente umas com respeito às outras e ao eixo cristalino  $\vec{c}$ , formando uma estrutura hexagonal com uma cadeia passando pelo centro do hexágono. Esta estrutura é apresentada esquematicamente na fig. 3.

Em primeira aproximação vamos considerar apenas as interações entre átomos da mesma cadeia, não considerando as interações entre cadeias diferentes, utilizando o modelo "tight binding" desenvolvido por Joannopoulos et al (22). Cada átomo contribui com quatro orbitais sendo dois orbitais híbridos

tipo "p", que participam da ligação, um orbital híbrido tipo "s" e um orbital "p" isolado, que não participam da ligação. O Hamiltoniano é desacoplado, com os átomos das cadeias sô interagindo com orbitais do mesmo tipo:

$$H = \sum_{i,i'} V_s^{i,i'} |s_i\rangle \langle s_i| + \sum_{\substack{i,i' \\ j,j'}} V_p^{i,j,i',j'} |p_{i,j}\rangle \langle p_{i',j'}| + \sum_{i,i'} V_l^{i,i'} |l_i\rangle \langle l_i| \quad 4.1$$

onde i(i') indicam um determinado átomo e j(j') uma determinada ligação deste átomo.

Os parâmetros do Hamiltoniano estão descritos na fig. 4 e seus valores (obtidos por Joannopoulos et al (22)) na tabela 3.

Para descrevermos as funções de onda localizadas dos orbitais vamos utilizar as hibridizações propostas por Joannopoulos e Kastner (20):

$$|h_s\rangle = \alpha |s\rangle + \beta |p_x\rangle + \gamma |p_y\rangle \quad \text{tipo s, não ligante} \quad 4.2a$$

$$|h_1\rangle = \epsilon |s\rangle + \xi |p_x\rangle + \eta |p_y\rangle \quad \text{tipo p, ligante} \quad 4.2b$$

$$|h_2\rangle = \epsilon |s\rangle - \eta |p_x\rangle - \xi |p_y\rangle \quad \text{tipo p, ligante} \quad 4.2c$$

$$|l\rangle = |p_z\rangle \quad \text{tipo p, orbital isolado} \quad 4.2d$$

onde

$$\alpha^2 = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad 4.3a$$

$$\beta^2 = \epsilon^2 = \gamma^2 = \frac{\cos \theta}{\cos \theta - 1} \quad 4.3b$$

$$\xi^2 = \frac{1}{2} \frac{1 - \text{sen } \theta}{1 + \cos \theta} \quad 4.3c$$

$$\eta^2 = \frac{1}{2} \frac{1 + \text{sen } \theta}{1 - \cos \theta} \quad 4.3d$$

$\theta \rightarrow$  ângulo da ligação

Estas funções apresentam uma forte hibridização, devida ao fato de não se considerar os estados "d" nos híbridos ligantes. Joannopoulos e Kastner (20) mostram que uma pequena contribuição destes estados nos híbridos diminui sensivelmente a hibridização entre os estados "s" e "p". Para compensar a não inclusão dos estados "d" vamos utilizar o parâmetro D introduzido no modelo, como foi descrito na segunda parte.

A célula unitária do Se(Te) é constituída pelos 3 átomos da cadeia helicoidal, sendo que cada átomo contribui com 6 elétrons e 4 orbitais. Temos portanto quatro bandas: uma de caráter "p" ligante, uma de caráter "p" não ligante, uma de caráter "s" e finalmente uma quarta de caráter "p" antiligante com o ordenamento energético(22)  $E_s < E_{pb} < E_p < E_{pa}$ . Todas as bandas são triplamente degeneradas espacialmente e os 18 elétrons disponíveis preenchem as bandas s, pb e pl, considerando a degenerescência em spin (desprezou-se a interação spin-órbita). Isto significa que temos 9 bandas de valência, ou seja, s, pb e pl, e 3 bandas de condução pa. As funções que diagonalizam o Hamiltoniano produzindo as bandas de valência são os orbitais não ligantes de cada átomo e a combinação ligante para cada ligação:

$$|hs_i\rangle \quad 4.4a$$

$$|li\rangle \quad i=1,2,3 \quad 4.4b$$

$$|b_{i,i+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [ |h_{2,i}\rangle + |h_{1,i+1}\rangle ] \quad 4.4c$$

onde S é o "overlap" entre os orbitais  $|h_{2,i}\rangle$  e  $|h_{1,i+1}\rangle$ .

Cada átomo da célula unitária possui uma orientação diferente no espaço, formando as ligações em determinadas direções. Precisamos expressar os orbitais no mesmo sistema de coordenadas, utilizando uma única base  $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ . O orbital "s" tem simetria esférica, independente, portanto, da orientação do átomo. Os detalhes deste cálculo encontram-

se no apêndice E; as expressões das funções de onda localizadas são (em relação à fig. da p. 66 ):

átomo I

$$|h_1 I\rangle = \epsilon |s\rangle + \rho [ \text{sen } \theta \cos \phi |p_x\rangle + \cos \theta |p_y\rangle - \text{sen } \theta \text{sen } \phi |p_z\rangle ] \quad 4.5a$$

$$|h_2 I\rangle = \epsilon |s\rangle + \rho [ \text{sen } \theta |p_x\rangle - \cos \theta |p_y\rangle \quad 4.5b$$

$$|h_3 I\rangle = \alpha |s\rangle + \frac{\beta \rho}{\xi - \eta} \text{sen } \theta [ (1 + \cos \theta) |p_x\rangle - \text{sen } \phi |p_z\rangle ] \quad 4.5c$$

$$|l I\rangle = -\cos \theta \text{sen } \phi |p_x\rangle - \text{sen } \theta \text{sen } \phi |p_y\rangle - \cos \theta (1 + \cos \phi) |p_z\rangle \quad 4.5d$$

átomo II

$$|h_1 II\rangle = \epsilon |s\rangle + \rho [ -\text{sen } \theta |p_x\rangle + \cos \theta |p_y\rangle ] \quad 4.6a$$

$$|h_2 II\rangle = \epsilon |s\rangle + \rho |p_y\rangle \quad 4.6b$$

$$|h_3 II\rangle = \alpha |s\rangle + \frac{\beta \rho}{\xi - \eta} [ -\text{sen } \theta |p_x\rangle + (1 + \cos \theta) |p_y\rangle ] \quad 4.6c$$

$$|l II\rangle = -|p_z\rangle \quad 4.6d$$

átomo III

$$|h_1 \text{ III} \rangle = \epsilon |s \rangle - \rho |p_y \rangle \quad 4.7a$$

$$|h_2 \text{ III} \rangle = \epsilon |s \rangle + \rho [-\text{sen } \theta \cos \phi |p_x \rangle - \cos \theta |p_y \rangle + \text{sen } \theta \text{ sen } \phi |p_z \rangle] \quad 4.7b$$

$$|h_3 \text{ III} \rangle = \alpha |s \rangle + \frac{\beta \rho}{\xi - \eta} [-\text{sen } \theta \cos \phi |p_x \rangle - (1 + \cos \theta) |p_y \rangle + \text{sen } \theta \text{ sen } \phi |p_z \rangle] \quad 4.7c$$

$$|e \text{ III} \rangle = -\text{sen } \phi |p_x \rangle - \cos \phi |p_z \rangle \quad 4.7d$$

Calculamos primeiro os valores dos elementos de matriz  $\langle \mu_i | \chi_k \chi_m | \mu_j \rangle$  e  $\langle \mu_i | \chi_k | \mu_j \rangle$  onde  $\chi_k, \chi_m = x, y, z$  e  $\mu_i, \mu_j = |s \rangle, |p_x \rangle, |p_y \rangle, |p_z \rangle$  (os detalhes destes cálculos encontram-se no apêndice F). Com os resultados obtidos, e substituindo as funções de onda localizadas da banda de valência (eqs. 4.5, 4.6, 4.7) na eq. 2.22, obtivemos as expressões finais para o valor de paralelo e perpendicular (os detalhes encontram-se nos apêndices G e H, respectivamente, onde sô se considerou as interações entre orbitais do mesmo átomo):

$$\begin{aligned} I_{||}(S) = & \left( \alpha^2 + \frac{\epsilon^2}{1+S} \right) I_{ns} + \left[ 2 \beta^2 + (2 \epsilon_{||z}^2 + 1) + \right. \\ & \left. + \frac{(2 \epsilon_y^2 + 1) \rho^2}{1+S} \right] \frac{3}{5} I_{np} + \frac{2\sqrt{3}}{1+S} \epsilon \rho \epsilon_{||y}^2 d I_{nps} + \\ & \frac{+3\epsilon_{||y}^2 d^2}{4(1+S)} - 2 \left[ \alpha^2 \epsilon_z^2 + \frac{(\alpha^2 \rho^2 \epsilon_{||y}^2 + \epsilon^2 \epsilon_{||z}^2)}{1+S} \right] I_{nps}^2 \quad 4.8 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 I_1(s) = & \left( \alpha^2 + \frac{\beta^2}{1+s} \right) I_{ns} + \frac{I_{np}}{s+(1+s)} \left[ 5(2+s) + 7\beta^2(2s+1) \right] + \\
 & + \frac{d^2 \epsilon_{\perp y}^2}{2(1+s)} + \frac{4\sqrt{3}}{3} \frac{d \epsilon_{\perp y}^2}{1+s} \epsilon_p I_{nps} - \frac{I_{nps}^2}{3} \cdot \\
 & \cdot \left[ (2 + 10\beta^2 - 28\beta^4) + \frac{1}{1+s} (28\beta^4 - 12\beta^2 + 2) + \right. \\
 & \left. + \frac{3}{2(1+s)^2} (\beta^2 - 2\beta^4) \right]
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

onde

$$I(s) = \sum_{\mathbf{v}_K} \langle \mathbf{v}_K | (\hat{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{r}})^2 | \mathbf{v}_K \rangle - \sum_{\substack{\mathbf{v} \mathbf{v}' \\ \mathbf{K} \mathbf{K}'}} | \langle \mathbf{v}_K | \hat{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{v}'_{\mathbf{K}'} \rangle |^2 \tag{4.10}$$

onde  $\rho$  está definido no apêndice E. Os resultados numéricos estão na tabela 4.

Nesta primeira aproximação temos os valores de  $Z$  independente de qualquer parâmetro; no entanto, observando os resultados, estes estão muito aquém dos valores experimentais. Isto se deve a termos, até agora, desprezados as interações entre orbitais de cadeias diferentes.

Para levarmos em consideração as interações entre cadeias vamos aproximar a estrutura trigonal do Se(Te) para uma estrutura cúbica simples, o que pode ser feito com uma leve distorção da primeira, como podemos ver na fig. 5. Joannopoulos et al (22) utilizaram um modelo "tight-binding" numa estrutura cúbica (fig. 6a) para o cálculo da estrutura de banda do Se(Te). A fig. 7 apresenta as interações possíveis entre orbitais "p" para uma rede cúbica simples. Como estamos interessados em um cálculo analítico, só levaremos em consideração a interação entre bandas mais forte apontada por Joannopoulos et al no trabalho citado que é do tipo A (fig. 7) (os átomos desta figura pertencem a cadeias diferentes) como podemos ver pela tabela 5.

Com esta interação entre os orbitais tipo-p ligantes e o orbital p isolado o Hamiltoniano total é, no espaço-k,

$$H_k = \begin{bmatrix} H_k^{aa} & H_k^{al} & 0 & 0 \\ H_k^{la} & H_k^{ll} & H_k^{lb} & 0 \\ 0 & H_k^{bl} & H_k^{bb} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_k^{ss} \end{bmatrix} = H_k^0 + H_k^1 \quad 4.11$$

onde

$$H_k^0 = \begin{bmatrix} H_k^{aa} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_k^{ll} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_k^{bb} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_k^{ss} \end{bmatrix} \quad 4.12$$

e

$$H_k^1 = \begin{bmatrix} 0 & H_k^{al} & 0 & 0 \\ H_k^{la} & 0 & H_k^{lb} & 0 \\ 0 & H_k^{bl} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 4.13$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano utilizado anteriormente (eq. 4.1) e  $H_1$  representa as interações entre cadeias, sendo  $H_k^0$  e  $H_k^1$  suas respectivas representações no espaço-k.

Como a interação intercadeia que estamos considerando ocorre entre orbitais que estão na mesma direção vamos utilizar um modelo unidimensional (fig.66), tomando apenas uma das ligações da célula unitária. Neste caso substituiremos os blocos da diagonal por valores relacionados com o valor médio da energia da respectiva banda (ver apêndice I). O Hamiltoniano resultante pode ser diagonalizado exatamente mas preferimos utilizar a teoria de perturbação para mantermos o mesmo espírito da aproximação feita por Nucho et al (7,8) o que é possível uma vez que as interações entre cadeias são menores

que as interações intra-cadeias.

As funções de onda  $\{\Psi_n\}$  representadas nas eqs. 4.5, 4.6 e 4.7 mais as combinações antiligantes diagonalizam exatamente  $H_0$ . O que queremos agora é as auto-funções perturbadas,  $\{\bar{\Psi}_n\}$ , que diagonalizam  $H = H_0 + H_1$  em primeira ordem de  $H_1$ , que são obtidas fazendo uma transformação unitária  $U = e^{iT}$  (com  $T = T^\dagger$ ) a qual nos leva da representação  $\{\Psi_n(k)\}$  para a representação  $\{\bar{\Psi}_n(k)\}$  (como estamos trabalhando com o Hamiltoniano no espaço-k, as auto-funções que usaremos são as transformadas de Fourier das funções 4.5, 4.6 e 4.7:

$\Psi_n(\vec{K}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{R}_j} |\Psi_n(j)\rangle$ ). Não há elementos de matriz em  $H_1$  que envolvam as funções  $h_{si}$ , elas não são alteradas pela transformação unitária e podemos deixá-las fora do Hamiltoniano. Assim, no modelo unidimensional, "n" toma os valores de 1 a 3, respectivamente a combinação anti-ligante, o orbital "p" isolado e a combinação ligante. O Hamiltoniano fica

$$H_K' = U H_K U^\dagger = e^{iT} H_K e^{-iT} \quad 4.14$$

e os elementos de matriz tomam a expressão

$$H_{k,ij}' = \langle \bar{\Psi}_i | H_K | \bar{\Psi}_j \rangle = \sum_{m,n} \langle \bar{\Psi}_i | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | H_K | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \bar{\Psi}_j \rangle \quad 4.15$$

de onde verificamos que

$$U_{nj}^\dagger = \langle \Psi_n | \bar{\Psi}_j \rangle \quad 4.16$$

As autofunções perturbadas são

$$|\bar{\Psi}_i\rangle = \sum_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j | \bar{\Psi}_i \rangle = \sum_j U_{ji}^\dagger |\Psi_j\rangle \quad 4.17$$

Vamos escolher a matriz transformação unitária U de forma que as interações entre cadeias desapareçam em primeira ordem. Expandindo  $H_K'$  em potências de T (23), temos

$$H_K' = H_K + i[T, H_K] + \frac{i^2}{2!} [T, [T, H_K]] + \dots \quad 4.18$$

com  $H_k = H_k^0 + H_k^1$ ,

$$H_k' = H_k^0 + i[T, H_k^0] + H_k^1 + \left\{ \begin{array}{l} \text{termos de ordem} \\ \text{superior} \end{array} \right\} \quad 4.19$$

Com a condição

$$H_k^1 + i[T, H_k^0] = 0 \quad 4.20$$

temos os elementos de matriz de T, em primeira ordem de  $H_1$ ,

$$T_{ii} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad 4.21a$$

$$T_{12} = T_{21} = 0 \quad 4.21b$$

$$T_{13} = T_{31}^* = -i \frac{\langle a(k) | H_k^1 | l(k) \rangle}{E_a - E_l} \quad 4.21c$$

$$T_{23} = T_{32}^* = \frac{i \langle b(k) | H_k^1 | l(k) \rangle}{E_l - E_b} \quad 4.21d$$

onde  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  representam, respectivamente, as combinações antiligante e ligante dos orbitais "p" da ligação que estamos considerando no modelo unidimensional (fig.8).

As autofunções perturbadas são

$$|\Psi_n'(j)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_k \sum_m e^{-ik\vec{R}_j} (I + iT)_{nm}^* |\Psi_m(k)\rangle \quad 4.22$$

onde aproximamos  $U = I + iT$  4.23

Como  $E_l, E_b$  e  $E_a$  são valores relacionados com o valor médio da energia da respectiva banda, representamos as diferenças que aparecem nas eqs. 4.21 por

$$\Delta_{lb} = E_l - E_b \quad 4.24$$

$$\Delta_{a\ell} = E_a - E_\ell \quad 4.25$$

ambos valores positivos.

Fazendo este cálculo para cada direção da ligação do modelo cúbico que estamos utilizando e com os resultados do apêndice I as funções de Wannier da banda de valência são:

átomo I:

$$|\bar{h}_{sI}\rangle = |h_{sI}\rangle \quad 4.26a$$

$$|b_{I,II}(j)\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+2\gamma_1^2}} \left\{ |b_{I,II}(j)\rangle - \gamma_1 [ |l_{III}(j-1)\rangle + |l_{III}(j)\rangle ] \right\} \quad 4.26b$$

$$|l_{I}(j)\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+2\gamma_1^2+2\gamma_2^2}} \left\{ |l_I(j)\rangle + \gamma_1 [ |b_{II,III}(j+1)\rangle + |b_{II,III}(j)\rangle ] - \gamma_2 [ |a_{II,III}(j+1)\rangle - |a_{II,III}(j)\rangle ] \right\} \quad 4.26c$$

átomo II:

$$|\bar{h}_{sII}\rangle = |h_{sII}\rangle \quad 4.27a$$

$$|b_{II,III}(j)\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+2\gamma_1^2}} \left\{ |b_{II,III}(j)\rangle - \gamma_1 [ |l_I(j-1)\rangle + |l_I(j)\rangle ] \right\} \quad 4.27b$$

$$\begin{aligned}
 |\bar{l}_{II}(j)\rangle = & \frac{1}{\sqrt{1+2\gamma_1^2+2\gamma_2^2}} \{ |l_{II}(j)\rangle + \\
 & + \gamma_1 [ |b_{III,IV}(j+1)\rangle + |b_{III,IV}(j)\rangle ] - \\
 & - \gamma_2 [ |a_{III,IV}(j+1)\rangle - |a_{III,IV}(j)\rangle ] \}
 \end{aligned}
 \tag{4.27c}$$

átomo III

$$|h_{SIII}\rangle = |h_{SIII}\rangle
 \tag{4.28a}$$

$$\begin{aligned}
 |\bar{b}_{III,IV}(j)\rangle = & \frac{1}{\sqrt{1+2\gamma_1^2}} \{ |b_{III,IV}(j)\rangle - \\
 & - \gamma_1 [ |l_{II}(j-1)\rangle + |l_{II}(j)\rangle ] \}
 \end{aligned}
 \tag{4.28b}$$

$$\begin{aligned}
 |\bar{l}_{III}(j)\rangle = & \frac{1}{\sqrt{1+2\gamma_1^2+2\gamma_2^2}} \{ |l_{III}(j)\rangle + \\
 & + \gamma_1 [ |b_{I,II}(j+1)\rangle + |b_{I,II}(j)\rangle ] - \\
 & - \gamma_2 [ |a_{I,II}(j+1)\rangle - |a_{I,II}(j)\rangle ] \}
 \end{aligned}
 \tag{4.28c}$$

onde os parâmetros  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são

$$\gamma_1 = \frac{V_{lp}}{\sqrt{2} \Delta l b}
 \tag{4.29a}$$

$$\gamma_2 = \frac{V_{lp}}{\sqrt{2} \Delta a l}
 \tag{4.29b}$$

e o índice "j" refere-se a fig. 8.

Este cálculo foi feito utilizando um modelo tridimensional para a interação entre cadeias, isto é, tomando toda a célula unitária e não mais apenas uma direção (e a respectiva ligação). Fazendo a mesma aproximação, i.é., tomando um valor "médio" para a energia de cada banda, o resultado obtido é idêntico ao do modelo unidimensional.

Com estas novas funções de Wannier para a banda de valência calculamos as novas expressões para  $I(s)$  para ambos os casos: respostas paralela e perpendicular ao eixo cristallino  $\vec{c}$  (os detalhes encontram-se nos apêndices J e L, respectivamente). Os cálculos foram feitos até segunda ordem em

$$\gamma_1 \text{ e } \gamma_2 .$$

De maneira a separar as contribuições intra-cadeias e inter-cadeia escrevemos

$$\bar{I}(s, \gamma_1, \gamma_2) = I(s) + \Delta(s, \gamma_1, \gamma_2) \quad 4.30$$

onde  $I(s)$  é o valor calculado na primeira aproximação. Os resultados obtidos para a correção  $\Delta(\gamma_1, \gamma_2, s)$  foram

$$\begin{aligned} \Delta_{||}(\gamma_1, \gamma_2, s = \frac{1}{2}) = & \gamma_2^2 \left[ 4E^2 I_{ns} + \frac{(12 - 2\alpha^2)}{5} I_{mp} - \right. \\ & - \frac{8\sqrt{3}}{27} \frac{c^2 \beta^2}{d\sqrt{-\cos\theta}} I_{nps} - \frac{2}{9} [-11\alpha^2 - \\ & - \alpha^4 + 24] I_{nps}^2 - E_{||} \gamma^2 d^2 + 6E_{||} \gamma^2 (b + \\ & \left. + \frac{d}{2})^2 \right] - \gamma_1^2 \left[ \left( \frac{11 + 7\alpha^2}{3} \right) \frac{\alpha^2}{6} \right] \quad 4.31 \end{aligned}$$

$$\Delta_{\perp}(\gamma_1, \gamma_2, s = \frac{1}{2}) = \gamma_2^2 \left\{ 4\beta^2 I_{ns} + \frac{10 - 32}{5} \beta^2 I_{mp} - \right.$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{8\sqrt{3}}{9} \alpha^2 \sqrt{-\cos \Theta} d I_{nps} - \frac{4}{3} \epsilon_1 \gamma^2 d^2 + \\
 & + 4\epsilon_1 \gamma^2 (b + d/2)^2 - \frac{8}{9} [3 - 10\beta^2 + 20\beta^4] I_{nps}^2 \} - \\
 & - \gamma_1^2 [5 - 14\beta^2 + 20\beta^4] \frac{4}{9} I_{nps}^2 \quad 4.32
 \end{aligned}$$

Estes resultados nos dão os valores de  $Z_{||}$  e  $Z_{\perp}$  para o Se e o Te em função dos parâmetros  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  relacionados com a estrutura de banda dos semicondutores. Como não temos uma forma independente de obter estes parâmetros, calculamos seus valores de forma a melhor reproduzirem os resultados experimentais de  $Z_{||}$  e  $Z_{\perp}$  ..Utilizando os  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  encontrados, calculamos  $\bar{\omega}$  (isto pode ser feito uma vez que temos dois parâmetros desconhecidos e duas grandezas físicas obtidas de resultados experimentais).

Substituindo os valores numéricos nas eqs. 4.31 e 4.32 observamos que a contribuição de  $\gamma_1$  é da ordem de 20 a 30 vezes menor que a de  $\gamma_2$  . Como  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são da mesma ordem de grandeza, desprezamos, em um segundo cálculo, a contribuição em  $\gamma_1$  .

Estes cálculos foram feitos utilizando o fator D obtido através dos espectros de absorção e o obtido utilizando a forma empírica de van Vechten (10) e encontram-se nas tabelas 6 e 7, respectivamente. A discussão dos resultados encontra-se na próxima parte.



## 5-- CONCLUSÃO

No caso dos semicondutores com estrutura do C (semicondutores elementares) obtivemos uma contribuição anti-ligante na banda de valência maior do que a obtida por Nucho et al (7,9). Embora a comparação do cálculo teórico com o valor de  $Z$  obtido de espectros experimentais e não mais com  $\epsilon_1(0)$  fizesse com que esperássemos uma menor contribuição de  $\gamma$ , a inclusão dos elementos de matriz desprezados por Nucho et al (7,9) fez com que os valores de  $P$  e  $R$  diminuíssem e os de  $Q$  aumentassem. Nos casos do C e do Si a contribuição destes elementos de matriz foi bem superior a contribuição do termo  $G$  no valor de  $\epsilon_1(0)$ . Isto fez com que fosse necessário considerarmos a contribuição anti-ligante na banda de valência para descrevermos C (ao contrário dos resultados de Nucho et al (7,9), onde não foi necessário a utilização de nenhum parâmetro). Para o Si o valor de  $\gamma$  aumentou de 0,16 (valor obtido por Nucho et al(7,9)) para 0,209 (nosso resultado). No caso do Ge o fato do espectro de  $\epsilon_2(\omega)$  não ter um pico tão pronunciado, fazendo com que a contribuição de  $G$  em  $\epsilon_1(0)$  seja maior do que para o C e o Si, fez com que a discrepância dos resultados não fosse tão significativa, embora ainda tenha sido no sentido de aumentar o valor de  $\gamma$ , passando de 0,18 (Nucho et al (7,9)) para 0,204(nosso resultado).

Enquanto que  $P$  e  $Q$  envolvem integrais de "overlap" calculadas próximas a origem do centro da ligação,  $R$  envolve elementos de matriz de  $r^2$  entre orbitais de "rabos" anti-ligantes calculados a distância de uma ligação ou mais da origem. Isto dá a delocalização dos estados, importante na descrição do caráter "metálico" dos semicondutores. O parâmetro  $\gamma$  mede, então, a delocalização das funções de onda, i.é., o caráter "metálico" do semicondutor. Os resultados obtidos mostram que do C para o Si aumenta este caráter, o que é esperado (aumento do caráter metálico a medida que aproxima-se do Sn). No entanto há uma discrepância nesta tendência no caso do Si e Ge, embora pequena. Apesar de que valor de  $\gamma$  para Ge seja maior que o de Nucho et al(7,9) ele é muito pa-

recido com o nosso valor de  $\gamma$  para o Si.

Devemos observar ainda que os valores de  $\gamma$  obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura, sendo que para o C o  $\gamma$  obtido concorda com o obtido por Harrison e Ciraci (3) e o tabelado por Hirabayashi (26) enquanto que os do Si e Ge estão mais próximos do último.

Não foi possível fazer uma análise semelhante para o  $\alpha$  - Sn uma vez que não encontramos espectro de  $\epsilon_2(\omega)$  para este semiconductor.

Para os semicondutores III-V com estrutura "zinc-blend" Nucho et al (8,9) desprezaram muito poucos elementos de matriz. Sõ introduzimos novos elementos no valor de R e mesmo assim o seu valor alterou-se muito pouco. No entanto, para estes semicondutores, a contribuição de G em  $\epsilon_1(0)$  é mais significativa do que no caso dos semicondutores do grupo IV (os picos são menos pronunciados, apresentando uma estrutura interna), fazendo com que o valor de  $\gamma$  se altere sensivelmente. Comparando o valor teórico com  $\epsilon_1(0)$  Nucho et al (8,9) forçaram  $\gamma$  assumir um valor maior para compensar o termo G. No nosso caso isto não acontece e os valores de  $\gamma$  são menores do que os de Nucho et al, tomando valores muito próximos uns dos outros para os semicondutores calculados, dando uma indicação de que a contribuição anti-ligante na banda de valência é menor do que eles tinham calculado, i.é., as funções são mais localizadas. Devemos observar que a mesma tendência de aumentar a "metallicidade" a medida que baixa na Tabela Periódica foi observada.

Não encontramos espectros de  $\epsilon_2(\omega)$  para todos os semicondutores II-VI com estrutura "zinc-blend". Nos limitamos a comparar os valores teóricos aos valores de  $\epsilon_1(0)$  obtendo apenas resultados qualitativos, os quais nos permitiram observar a mesma tendência de aumentar a "metallicidade" a medida que vai baixando de posição no grupo da Tabela Periódica.

Para estes semicondutores há maior transferência de carga; a utilização das funções de Herman-Skillman neutras talvez não sejam as mais convenientes, ficando em aberto encontrar funções de onda mais apropriadas.

As funções atômicas utilizadas foram as calculadas atra-

vês do programa de Herman-Skillman com o "exchange" de Slater (19). O método  $X \propto$  no "exchange" (o qual reproduz a energia total de Hartree-Fock) com os parâmetros  $\alpha$  tabelados por Schwarz (27) dá resultados mais realistas para as funções de onda atômicas. Calculamos  $\gamma$  para o ZnSe e o ZnS com este "exchange" obtendo 0,111 e 0,128 respectivamente. O valor de  $\gamma$  para ZnSe e ZnS com o "exchange" de Slater é 0,130 e 0,141 respectivamente. Isto nos leva a crer que deve ser feito uma análise mais rigorosa a respeito das funções de onda utilizadas para termos resultados quantitativos.

Para o Se e o Te, quando consideramos apenas as interações entre orbitais da mesma cadeia os resultados foram bastante inferiores, embora neste caso não tenha necessidade de introduzirmos qualquer parâmetro na teoria. Estes resultados mostraram a necessidade de considerarmos um modelo mais realista, introduzindo interações entre cadeias. Como estávamos interessados em fazer um cálculo analítico consideramos apenas a interação mais forte, que é a existente entre o orbital  $l$  e o ligante  $p$  de cadeias diferentes e que estão na mesma direção (22). Isto fez surgir dois parâmetros na teoria,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , os quais envolvem elementos de matriz calculados longe da origem de uma distância inter-cadeias ou mais. Estes parâmetros dão a delocalização da função de onda, relacionados com o caráter "metálico" do elemento, no mesmo sentido do parâmetro  $\gamma$  para os tetraédricos.

$\gamma_1$  e  $\gamma_2$  estão relacionados respectivamente com um "gap" "médio" entre as bandas  $l$  e  $b$  e as bandas  $a$  e  $l$  e aparecem contribuições de  $2\phi$  ordem ou de maior ordem apenas (desprezamos qualquer contribuição acima de  $2\phi$  ordem). Desprezando a contribuição em  $\gamma_1$  por ser da ordem de 20 a 30 vezes menor, obtivemos os valores de  $\gamma_2$  e  $\Delta_{al}$  fitando o resultado teórico para  $Z_{II}$  e  $Z_I$ . Os valores para o Se estão um pouco diferentes conforme utilizamos  $Z_{II}$  ou  $Z_I$ ; já para o Te eles estão próximos um do outro. Estes valores mostram o aumento do caráter "metálico" do Se para o Te e os valores de  $\Delta_{al}$  estão dentro dos valores possíveis de acordo com as estruturas de bandas obtidas por Joanopoulos et al (22).

Considerando as contribuições em  $\gamma_1$  obtivemos um único valor de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , fitando com  $Z_{II}$  e  $Z_I$ . Como a con-

tribuição em  $\gamma_1$  é negativa os valores de  $\gamma_2$  foram maiores do que os anteriores. Observamos a mesma tendência no caráter metálico e os "gaps" de energia estão também dentro dos valores esperados. Devemos observar que para o Te, utilizando o parâmetro D calculado por nós através dos gráficos experimentais, os valores de  $\gamma_1$  e  $\Delta_{1b}$  obtidos são complexos. A aproximação feita não é suficiente para a descrição deste elemento, sendo necessário a inclusão de um maior número de interações inter-cadeias. Fisicamente isto se deve às bandas b e l do Te estarem muito próximas uma da outra.

Uma última observação deve ser feita em relação ao fator D. Os valores obtidos da fórmula empírica de van Vechten (10) não consideram a anisotropia do cristal. Calculando através dos gráficos experimentais observamos que eles apresentam diferenças conforme a direção tomada, sendo menores que os de van Vechten. No entanto, os valores de  $n_{ef}$  calculados não mostram saturação (principalmente para o Se<sub>4</sub> e Se<sub>1</sub>, fig. 11), sendo necessário um espectro de maior alcance (o utilizado vai até 30 eV (21)), o que impossibilita uma análise mais rigorosa. Os resultados qualitativos obtidos são os mesmos, independentes do D utilizado.

Concluindo, obtivemos uma maior precisão quantitativa para o modelo de Nucho et al (7,8,9) e conseguimos estender a sua aplicação para outra estrutura (hexagonal), obtendo resultados bastante razoáveis.

A extensão deste trabalho pode ser feita refinando os resultados obtidos para os II-VI através da utilização dos espectros experimentais e utilizar os valores de  $\gamma$  obtidos (juntamente com os já calculados aqui para os III-V) para uma análise da escala de ionicidade de Phillips, no mesmo sentido da análise feita por Nucho et al (8,9), bem como um estudo sobre qual o melhor orbital atômico utilizar, principalmente para o caso dos II-VI. O método pode ser aplicado para outras estruturas não-tetraédricas como a "wurtzita" e do NaCl.

APÊNDICE - A

RELAÇÃO ENTRE  $\epsilon_2(\omega)$  E A ESTRUTURA DE BANDAS DO CRISTAL

O fato de termos o valor da constante dielétrica maior que um nos cristais semicondutores deve-se aos sistemas eletrônicos destes materiais serem altamente polarizáveis, refletindo suas estruturas de bandas de energia. Uma das formas que podemos obter uma relação entre estas propriedades físicas é a desenvolvida por Wollf (17), utilizando a equação

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi\sigma(\omega)}{i\omega} \quad \text{A-1}$$

e calculando a condutividade  $\sigma(\omega)$  imaginando um campo eletromagnético uniforme aplicado no material.

Para evitarmos efeitos não lineares consideramos este campo como sendo muito pequeno, i.é.,

$$\sigma = \lim_{E \rightarrow 0} \left( \frac{J_{\text{induzido}}}{E} \right) \quad \text{A-2}$$

Considerando-lo, então, como uma pequena perturbação utilizamos a teoria de perturbação para calcular  $\sigma$ , utilizando as autofunções e autoestados do sistema não perturbado.

Se  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  é o vetor potencial variando no tempo que perturba o cristal e  $V(\vec{r}_j)$  o potencial periódico do cristal; utilizando a aproximação de um elétron, o Hamiltoniano é

$$H = \sum_j \left[ \frac{(p_j - e/c A_j)^2}{2m} \right] + \sum_j V(r_j) \quad \text{A-3}$$

e o operador de corrente é

$$J = \frac{e}{m} \sum_j (p_j - e/c A_j) \quad \text{A-4}$$

onde estamos escrevendo em unidade de volume.

Utilizando a teoria de perturbação, desprezando termos de 2ª ordem em A, escrevemos o Hamiltoniano na forma

$$H = H_0 + H_1 \quad \text{A-5}$$

onde  $H_0 = \sum_j \left[ \frac{p_j^2}{2m} + V(r_j) \right] = \sum_j H_{0j}$  A-6

e as autofunções de  $H_{0j}$  são as funções de Bloch, e

$$H_1 = -\frac{e}{m} \sum_j p_j A_j$$
 A-7

Para obtermos as funções de onda perturbada em primeira ordem de  $H_1$  utilizamos o formalismo da matriz densidade, de onde tiramos a relação

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] = [H_0, \rho] + [H_1, \rho]$$
 A-8

onde escrevemos as energias em unidades de  $\hbar$ , e  $\rho$  é o operador estatístico. Expandindo-o em série,

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 + \dots$$
 A-9

onde  $\rho_0$  é a distribuição de equilíbrio, i.é., satisfazendo a eq. A-8 quando  $H_1 = 0$ . Temos, para  $\rho_1$ ,

$$i \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = [H_0, \rho_1] + [H_1, \rho_0]$$
 A-10

Com a representação que diagonaliza  $H_0$ , temos

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle \lambda | \rho_1 | \lambda' \rangle = (E_\lambda - E_{\lambda'}) \langle \lambda | \rho_1 | \lambda' \rangle + \langle \lambda | H_1 | \lambda' \rangle [\langle \lambda' | \rho_0 | \lambda' \rangle - \langle \lambda | \rho_0 | \lambda \rangle]$$
 A-11

Supondo que  $\vec{A}$  seja monocromático, i.é.,  $\vec{A} = \vec{A}(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ , e acrescentando uma pequena parte imaginária positiva,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle \lambda | \rho_1 | \lambda' \rangle = (\omega + i\delta) \langle \lambda | \rho_1 | \lambda' \rangle$$
 A-12

obtivemos a matriz densidade perturbada:

$$\langle \lambda | \rho_1 | \lambda' \rangle = \frac{\langle \lambda | H_1 | \lambda' \rangle [\langle \lambda' | \rho_0 | \lambda' \rangle - \langle \lambda | \rho_0 | \lambda \rangle]}{(\omega + E_\lambda - E_{\lambda'} + i\delta)}$$
 A-13

No formalismo que estamos trabalhando, o valor médio de uma grandeza é o traço do produto entre a matriz do operador correspondente a grandeza física e a matriz densidade. Assim, a corrente induzida é

$$\langle J \rangle = \text{Tr} [J\rho] \approx \frac{e}{m} \sum_j [\text{Tr} (p_j \rho_1)] - \frac{e^2}{mc^2} \sum_j [\text{Tr} (A_j \rho_0)] \quad \text{A-14}$$

Lembrando que para os semicondutores os campos óticos variam pouco comparados com as funções de onda do elétron, podemos considerar o campo vetorial  $\vec{A}$  como sendo espacialmente constante, obtendo

$$\langle J \rangle = \frac{e}{m} \sum_{\lambda} \langle \lambda | \sum_j p_j \rho_1 | \lambda \rangle - \frac{e^2}{mc^2} \sum_{\lambda} \langle \lambda | \sum_j A_j \rho_0 | \lambda \rangle \quad \text{A-15}$$

Utilizando a relação de completeza,  $11 = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle\langle\lambda|$ , temos

$$\langle J \rangle = \frac{e}{m} \sum_{\lambda\lambda'} \left\{ \langle \lambda | \sum_j p_j | \lambda' \rangle \langle \lambda' | H_1 | \lambda \rangle \left[ \frac{\langle \lambda | \rho_0 | \lambda \rangle - \langle \lambda' | \rho_0 | \lambda' \rangle}{\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'} + i\delta} \right] \right\} - \frac{ne^2 A}{mc} \quad \text{A-16}$$

onde "n" é a densidade eletrônica total.

Para obtermos o valor de  $\langle J \rangle$  encontramos os elementos de matriz e os níveis de energia, supondo que a aproximação de Hartree ou Hartree-Fock funcione e utilizando as funções atômicas da primeira, que são

$$\Psi_{\lambda} (r_1, \dots, r_N) = \prod_k [\phi_{\lambda k} (r_k)] \quad \text{A-17}$$

Obtivemos

$$\sum_j \langle \lambda | p_j | \lambda' \rangle = \sum_j \langle \phi_j | p_j | \phi_{\lambda'_j} \rangle \prod_{k(\neq j)} (\delta_{\lambda k, \lambda' k}) \quad \text{A-18}$$

Vemos que os estados  $\lambda$  e  $\lambda'$  diferem apenas na excitação de um elétron simples, permanecendo os outros sem alterações. Como a eq. A-16 envolve o traço, o elétron excitado por  $H_1$  é o mesmo desexcitado pelo elemento de matriz do operador corrente, de forma que temos

$$\langle j \rangle = -\frac{e^2}{m^2 c} \sum_j \sum_{\lambda_j \lambda'_j} \left\{ \frac{\langle \lambda_j | p | \lambda'_j \rangle \langle \lambda'_j | p \cdot A | \lambda_j \rangle}{\omega + E(\lambda_j) - E(\lambda'_j) + i\delta} \right. \\ \left. [ \rho_{\lambda'_j}^{(0)} - \rho_{\lambda_j}^{(0)} ] \right\} - \frac{n e^2 A}{m c} \quad \text{A-19}$$

onde  $\rho_{\lambda_j}^{(0)} = \sum_{\substack{\lambda \lambda' \\ \text{exceto } \lambda_j \lambda'_j}} \left[ \prod_{k(\neq j')} \delta_{\lambda k, \lambda' k} \langle \lambda | \rho_0 | \lambda' \rangle \right] \quad \text{A-20}$

é a matriz densidade de uma partícula simples para o sistema, determinando a probabilidade de ocupação do estado  $\lambda_j$ , independente do comportamento dos outros elétrons.

As funções  $|\lambda\rangle$  diagonalizam  $H_0$  e o número quântico  $\lambda$  dá os níveis de energia no caso não perturbado. Para as bandas este número é o índice de banda "n", enquanto que a "j" associamos o momento do cristal k, lembrando que o operador momento é diagonal no espaço-k.

Com isto temos

$$\langle j \rangle = \frac{e^2}{m^2 c} \sum_{n, n', k} \left\{ \rho^{(0)}(n, k) \langle n, k | p | n', k \rangle \langle n', k' | p \cdot A | n, k \rangle \right. \\ \left. \left[ \frac{1}{\omega + E_n(k) - E_{n'}(k) + i\delta} - \frac{1}{\omega - E_n(k) + E_{n'}(k) + i\delta} \right] \right\} - \frac{n e^2 A}{m c} \quad \text{A-21}$$

e utilizando a regra de soma (7,17,25)

$$\sum_{n, n'} \frac{|\langle n, k | p | n', k \rangle|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} = 1 - m \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \quad \text{A-22}$$



obtivemos

$$\langle j \rangle = \frac{Ze^2 \omega^2}{V m^2 c} \sum_{n, n', k} \left\{ \rho^{(10)}(n, k) \langle n, k | p | n', k \rangle \langle n', k | p \cdot A | n, k \rangle \right. \\ \left. \times \frac{1}{[\omega + E_n(k) - E_{n'}(k) + i\delta][\omega - E_n(k) + E_{n'}(k) + i\delta][E_n(k) - E_{n'}(k)]} \right\} \\ - \frac{e^2}{c} \sum_{n, k} \left[ \rho^{(10)}(n, k) \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \cdot A \right] \quad \text{A-23}$$

onde colocamos o volume explicitamente.

Devemos observar que, como estamos lidando com um material isotrópico, as direções de  $\vec{j}$  e  $\vec{E}$  são a mesma. Como a única componente de  $\vec{p}$  que aparece em  $\langle j \rangle$  é aquela que interage com  $\vec{A}$ , i.é., na mesma direção, podemos escrever  $p \rightarrow \hat{E} \cdot \vec{p}$  onde  $\hat{E}$  é o vetor de polarização unitário.

O campo elétrico é

$$E = - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{i \omega}{c} A \quad \text{A-24}$$

e a constante dielétrica fica

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi \langle j \rangle}{\omega^2 A} \quad \text{A-25}$$

Substituindo A-23 em A-25, temos

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi e^2 \sum_{n, n', k} \left\{ \rho^{(10)}(n, k) \frac{[\langle n, k | \hat{E} \cdot \vec{p} | n', k \rangle]^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} \right. \\ \left. \times \frac{2}{[\omega + E_n(k) - E_{n'}(k) + i\delta][\omega - E_n(k) + E_{n'}(k) + i\delta]} \right\} \\ - \frac{4\pi e^2}{V \omega^2} \sum_{n, k} \left[ \rho^{(10)}(n, k) \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \right] \quad \text{A-26}$$

Estamos interessados na expressão de  $\epsilon(\omega)$  para semicondutores intrínsecos, os quais não contêm bandas parcialmente cheias. Neste caso, para uma banda completa, o último termo anula-se,

$$\sum_k \left[ \rho^{(0)}(n, k) \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \right] = \sum_k \left[ \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \right] =$$

$$= \frac{\partial E_n(k)}{\partial k} \Big|_{\text{limites da zona}} = 0 \quad \text{A-27}$$

pois o termo  $\frac{\partial E}{\partial k}$  desaparece nas fronteiras da zona de Brillouin.

Considerando apenas as transições da banda de valência para a de condução, de maneira que  $\omega > 0$ , calculamos a eq. A-26 em torno de um pólo apenas obtendo a parte imaginária de  $\epsilon(\omega)$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{V m \omega} \sum_{n, n', k} \left\{ |\langle n, k | \hat{E} \cdot \vec{p} | n', k \rangle|^2 \times \right.$$

$$\left. \times \frac{\delta[\omega + E_n(k) - E_{n'}(k)]}{E_{n'}(k) - E_n(k)} \right\} \quad \text{A-28}$$

Utilizando a relação (26)

$$\langle n, k | \hat{E} \cdot \vec{p} | n', k' \rangle = -i \nabla_k \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{n, n'} +$$

$$+ \frac{i \hbar \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} (1 - \delta_{n, n'})}{m [E_{n'}(k) - E_n(k)]} \langle n, k | \hat{E} \cdot \vec{p} | n', k \rangle \quad \text{A-29}$$

obtivemos a regra de soma

$$\int_0^\infty \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{m} n_{\text{total}} \quad \text{A-30}$$

e a expressão para  $\epsilon_2(\omega)$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{V \hbar^2} \sum_{\substack{k, k' \\ n, n'}} |\langle n, k | \hat{E} \cdot \vec{p} | n', k' \rangle|^2 \times$$

$$\times \delta [\omega - E_{n'}(k) + E_n(k)]$$

A-31

Para os semicondutores as bandas cheias são a banda de valência e a banda do núcleo eletrônico e a banda vazia é a banda de condução sendo que as transições entre as bandas do núcleo eletrônico e as de condução ocorrem em energias muito altas. Como estamos interessados no cálculo da eq. 2.13, onde temos a frequência no denominador, esta contribuição é muito pequena, podendo ser desprezada. O resultado final é

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{V k^2} \sum_{\substack{vc \\ kk'}} |\langle v_k | \hat{E} \cdot \vec{P} | c_{k'} \rangle|^2 .$$

$$\times \delta [\omega - E_c(k) + E_v(k)]$$

A-32

que relaciona o espectro de absorção dos cristais com sua estrutura de bandas.

APÊNDICE - B

CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE WANNIER PARA OS SEMICONDUTORES  
COM ESTRUTURA DO C

Neste apêndice delineamos as principais etapas desenvolvidas por Nucho et al (7,9) na obtenção das funções de onda localizadas (funções de Wannier) da banda de valência para os semicondutores IV (estrutura do C).

Inicialmente observamos que a eq. 2.22 que queremos resolver envolve apenas o traço da matriz, podendo ser calculada em qualquer representação obtida através das funções de Bloch por uma transformação unitária envolvendo apenas os estados da banda de valência.

A célula primitiva dos semicondutores tetraédricos é composta por dois átomos (fig. 8), localizados na posição  $i$  sendo que cada átomo possui quatro orbitais híbridos  $sp^3$  ( $\psi_j^{I,II}$ ) indo do átomo I (II) para os vizinhos mais próximos, átomos II (átomos I), nas direções  $j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ). As combinações híbridas ligantes e antiligantes para uma ligação  $j$  são, respectivamente,

$$\phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \left[ \psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) + \psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \right] \quad \text{B-1}$$

$$\phi_j^a(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \left[ \psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) - \psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \right] \quad \text{B-2}$$

onde  $\vec{R}_i$  é o vetor de rede da posição "i" e localiza os átomos do tipo I,  $\vec{\delta}_j$  é o vetor ligando o átomo I com o vizinho mais próximo na direção  $j$  e  $S$  é a integral de "overlap" entre os dois híbridos que formam a ligação.

A base utilizada para construir o Hamiltoniano fortemente ligado é a das funções de Bloch, definidas abaixo:

$$\chi_j^b(r, k) = \sum_i \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} \phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{B-3}$$

$$\chi_j^a(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_i \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} \phi_j^a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{B-4}$$

O Hamiltoniano obtido pode ser escrito em quatro blocos,

$$H = \begin{bmatrix} H^{aa} & H^{ab} \\ H^{ba} & H^{bb} \end{bmatrix} \quad \text{B-5}$$

onde cada bloco é uma matriz 4x4. Os blocos da diagonal referem-se ao acoplamento entre orbitais ligante-ligante e anti-ligante-antiligante e os fora da diagonal referem-se ao acoplamento ligante-antiligante. Os primeiros possuem estados degenerados, sendo calculados exatamente, já nos blocos fora da diagonal os estados são não-degenerados e podemos utilizar a teoria de perturbação. O Hamiltoniano de ordem zero,  $H_0$ , é os blocos da diagonal e a perturbação,  $H_1$ , os blocos fora da diagonal. Descrevemos as oito autofunções de Bloch, que diagonalizam  $H_0$ , na forma

$$\psi_m^a(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_j \alpha_{jm}^a \chi_j^a(\vec{r}, \vec{k}) \quad \text{B-6}$$

$$\psi_n^b(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_j \alpha_{jn}^b \chi_j^b(\vec{r}, \vec{k}) \quad \text{B-7}$$

onde  $m = 1, \dots, 4$ ;  $n = 5, \dots, 8$  e  $\alpha$  é uma matriz 4x4 unitária e ortogonal.

Definimos as funções localizadas de Wannier da forma mais geral possível,

$$\alpha_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_k \sum_{n=5}^8 \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} \alpha_{nj}^{b\dagger}(\vec{k}) \psi_n^b(\vec{r}, \vec{k}) \quad \text{B-8}$$

Utilizando as eqs. B-3 e B-7 obtivemos

$$\alpha_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) = \phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{B-9}$$

onde fizemos  $H_1 = 0$ .

Incluindo  $H_1$  como uma perturbação encontramos as funções  $\psi_n'$  que diagonalizam  $H = H_0 + H_1$ . Para isto fizemos uma transformação unitária  $U = e^{iT}$  ( $T = T^\dagger$ ) que leva a repre-

sentação  $\{\Psi_n\}$  para a  $\{\Psi'_n\}$ .

O Hamiltoniano fica

$$H' = U H U^\dagger = e^{iT} H e^{-iT} \quad \text{B-10}$$

e o elemento de matriz é

$$\begin{aligned} H_{mn}' &= \langle \Psi_m' | H_{op} | \Psi_n' \rangle = \\ &= \sum_{\ell, s} \langle \Psi_m' | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | H_{op} | \Psi_\ell \rangle \langle \Psi_\ell | \Psi_n' \rangle \end{aligned} \quad \text{B-11}$$

$$\Rightarrow U_{\ell n}^\dagger = \langle \Psi_\ell | \Psi_n' \rangle \quad \text{B-12}$$

$$e \quad |\Psi_n'\rangle = \sum_\ell |\Psi_\ell\rangle \langle \Psi_\ell | \Psi_n'\rangle = \sum_\ell U_{n\ell}^* |\Psi_\ell\rangle \quad \text{B-13}$$

A transformação foi feita de forma que removeu-se o acoplamento ligante-antiligante em 1ª ordem, i.ê., escrevendo  $H'$  como uma expansão em  $T$ :

$$H' = \{ H_0 \} + \{ H_1 + i [T, H_0] \} + \left\{ i [T, H_1] + \frac{i^2}{2} [T, [T, H_0]] \right\} +$$

$t$  termos de ordem superior B-14

Temos, então,

$$H_1 + i [T, H_0] = 0 \quad \text{B-15}$$

Desta expressão determinou-se  $T$ ,

$$T_{mn}^{aa} = T_{mn}^{bb} = 0 \quad (\text{para } m, n \leq 4 \text{ ou } m, n > 4) \quad \text{B-16}$$

$$T_{mn}^{ab} = (T_{nm}^{ba})^* = \frac{i \langle \Psi_m^a | H_1 | \Psi_n^b \rangle}{(E_n^b - E_m^a)} \quad \text{B-17}$$

onde  $\langle \Psi_m^a | H_s | \Psi_n^b \rangle = \sum_{l, l'} \alpha_{l'm}^{*a}(k) \alpha_{ln}^b(k) H_{l'l}^{ab}(k)$  B-18

e  $H_{l'l}^{ab}(k) = \langle \chi_{l'}^a | H_s | \chi_l^b \rangle$  B-19

Simplificamos o denominador da eq. B-17, expandindo-o em torno da energia média de separação entre as bandas de valência e de condução,  $\Delta$ ,

$$\frac{1}{E_n^b - E_m^a} = \frac{1}{\Delta} \sum_{n=0}^{\infty} \left( 1 - \frac{E_n^b - E_m^a}{\Delta} \right)^n$$
 B-20

e tomamos apenas o primeiro termo da expansão.

Utilizando estes resultados, a função de Wannier é

$$\alpha_j^v(\vec{r} - \vec{R}_i) = \phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) + \frac{1}{\Delta} \sum_k \sum_{j'=1}^4 \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} \times \dots$$

$$\times H_{j'j}^{ab}(\vec{k}) \chi_{j'}^a(\vec{r}, \vec{k})$$
 B-21

Para obtermos os valores de  $H_{j'j}^{ab}(\vec{k})$  utilizamos o Hamiltoniano de Hall-Weaire. Levando em consideração o "overlap" entre os orbitais deve-se utilizar o Hamiltoniano na forma matricial da ref. 1, p. 2518, substituindo  $V_1$  e  $V_2$  pelos elementos de matriz  $M_2$  e  $M_{j'j}$ , respectivamente, onde

$$M_2 = \langle \Psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \Psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \rangle =$$

$$= \langle \Psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) | H | \Psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle$$
 B-22

$$M_{j'j} = \langle \Psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \Psi_{j'}^I(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle =$$

$$= \langle \Psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) | H | \Psi_{j'}^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \rangle (j \neq j')$$
 B-23

Os resultados obtidos foram

$$H_{jj}^{aa} = -\frac{M_2}{1-S} \delta_{jj'} + \frac{M_1}{2(1-S)} (1 + \theta_j \theta_{j'}^*)(1 - \delta_{jj'})$$
 B-24

$$H_{jj'}^{bb} = \frac{M_2}{1+S} \delta_{jj'} + \frac{M_1}{2(1+S)} (1 + \theta_j \theta_{j'}^*) (1 - \delta_{jj'}) \quad \text{B-25}$$

$$H_{jj'}^{ab} = H_{jj'}^{ba} = \frac{M_1}{2(1-S^2)^{1/2}} (1 - \theta_j \theta_{j'}^*) (1 - \delta_{jj'}) \quad \text{B-26}$$

A energia média de separação entre as bandas ligantes e antiligantes é

$$\Delta = \frac{2 M_2}{(1-S^2)} \quad \text{B-27}$$

Substituindo estes valores na equação B-21 obtivemos

$$a_j^v(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{(1+6\gamma^2)^{1/2}} \left[ \phi_j^b(\vec{r} - \vec{R}_i) + \gamma \times \right. \\ \left. \times \left( \sum_{j' \neq j} \phi_{j'}^a(\vec{r} - \vec{R}_i) - \sum_{j' \neq j} \phi_{j'}^a(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j + \vec{\delta}_{j'}) \right) \right] \quad \text{B-28}$$

onde  $\gamma$  dá uma medida da contribuição antiligante na função de onda da banda de valência. Sua expressão analítica é

$$\gamma = \frac{1}{4} \frac{M_1}{M_2} \sqrt{1-S^2} \quad \text{B-29}$$

ou, expresso em termos dos parâmetros de Hall-Weaire,  $V_1$  e  $V_2$ ,

$$\gamma = \frac{1}{4} \frac{V_1}{V_2} \sqrt{\frac{1+S}{1-S}} \quad \text{B-30}$$



APÊNDICE - C

CORREÇÃO PARA A EXPRESSÃO DE P, Q e R DOS SEMICONDU-  
TORES COM ESTRUTURA DO C

Neste apêndice calculamos o valor da equação 2.22 utilizando as funções de onda expressas na eq. 3.1. São iremos apresentar detalhes do cálculo dos termos desprezados por Nucho et al (7,9) pelos motivos expostos nas partes 2 e 3, os quais consideramos agora. Para isto, utilizamos a mesma nomenclatura:

$$a_j^v(\vec{r}-\vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{1+6\gamma^2}} [\phi_{ij}^0 + \gamma \phi_{ij}^1] \quad C-1$$

onde

$$\phi_{ij}^0 = A_{ij} \quad C-2$$

$$\phi_{ij}^1 = B_{ij} + C_{ij} \quad C-3$$

e

$$A_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_j^I(\vec{r}-\vec{R}_i) + \psi_j^{II}(\vec{r}-\vec{R}_i-\vec{\delta}_j)] \quad C-4$$

$$B_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \left[ \sum_{l \neq j} \psi_l^I(\vec{r}-\vec{R}_i) + \sum_{l \neq j} \psi_l^{II}(\vec{r}-\vec{R}_i-\vec{\delta}_j) \right] \quad C-5$$

$$C_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \left[ \sum_{l \neq j} \psi_l^{II}(\vec{r}-\vec{R}_i-\vec{\delta}_l) + \sum_{l \neq j} \psi_l^I(\vec{r}-\vec{R}_i-\vec{\delta}_j+\vec{\delta}_l) \right] \quad C-6$$

Na fig. 9 podemos visualizar estas expressões.

É útil também repetir as definições feitas por Nucho et al,

$$S = \int \psi_j^{*I} \left( \vec{r}_j + \frac{\vec{\delta}_j}{2} \right) \psi_j^{II} \left( \vec{r}_j - \frac{\vec{\delta}_j}{2} \right) d^3 r_j \quad C-7a$$

$$\langle r^2(j) \rangle_{ov} = \int \psi_j^{*I} \left( \vec{r} + \frac{\vec{\delta}_j}{2} \right) (\hat{e} \cdot \vec{r}_j)^2 \psi_j^{II} \left( \vec{r} - \frac{\vec{\delta}_j}{2} \right) d^3 r_j \quad C-7b$$

ambas com a origem no centro da ligação.

$$-\langle r(j) \rangle_{\text{II}} = \langle r(j) \rangle_{\text{LOC}} = \int \Psi_j^{*I}(\vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{r}) \Psi_j^I(\vec{r}) d^3r \quad \text{C-8a}$$

$$\langle r^2(j) \rangle_{\text{II}} = \langle r^2(j) \rangle_{\text{LOC}} = \int \Psi_j^{*I}(\vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{r})^2 \Psi_j^I(\vec{r}) d^3r \quad \text{C-8b}$$

$$-\langle r(j, j') \rangle_{\text{II}} = \langle r(j, j') \rangle_{\text{LOC}} = \int \Psi_j^{*I}(\vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{r}) \Psi_{j'}^I(\vec{r}) d^3r \quad \text{C-8c}$$

$$\langle r^2(j, j') \rangle_{\text{II}} = \langle r^2(j, j') \rangle_{\text{LOC}} = \int \Psi_j^{*I}(\vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{r})^2 \Psi_{j'}^I(\vec{r}) d^3r \quad \text{C-8d}$$

A origem é escolhida no centro da ligação, de maneira que a parte diagonal do 2º termo da expressão 2.22 desaparece.

Expressando esta equação em potências de  $\gamma$ , temos:

$$\int_0^{\infty} E_2(\omega) d\omega = \frac{\pi m}{4\hbar} \omega_p^2 [P - \gamma Q + \gamma^2 R] \quad \text{C-9}$$

A parte diagonal de 2.22 dá  $P_d$ ,  $Q_d$  e  $R_d$  :

$$P_d = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \phi_{ij}^0 | (\hat{e} \cdot \vec{r}) | \phi_{ij}^0 \rangle \quad \text{C-10a}$$

$$Q_d = -\frac{2}{N} \sum_{ij} \langle \phi_{ij}^0 | (\hat{e} \cdot \vec{r})^2 | \phi_{ij}^0 \rangle \quad \text{C-10b}$$

$$R_d = -\frac{6}{N} \sum_{ij} \langle \phi_{ij}^0 | (\hat{e} \cdot \vec{r})^2 | \phi_{ij}^0 \rangle + \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \phi_{ij}^1 | (\hat{e} \cdot \vec{r}) | \phi_{ij}^1 \rangle \quad \text{C-10c}$$

e a parte fora da diagonal dá  $P_{fd}$ ,  $Q_{fd}$  e  $R_{fd}$  :

$$P_{fd} = -\frac{1}{N} \sum'_{\substack{ij \\ j'j'}} |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_{i'j'}^0 \rangle|^2 \quad \text{C-11a}$$

$$Q_{fd} = \frac{4}{N} \sum'_{\substack{ij \\ j'j'}} \langle \phi_{ij}^0 | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_{i'j'}^0 \rangle \langle \phi_{i'j'}^0 | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle \quad \text{C-11b}$$

$$R_{fd} = -\frac{4}{N} \sum'_{ij} |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle|^2 + \frac{12}{N} \sum'_{\substack{ij \\ j'j'}} |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle|^2 -$$

$$- \frac{2}{N} \sum_{\substack{i, i' \\ j, j'}} \langle \phi_{i,j}^0 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{i',j'}^0 \rangle \langle \phi_{i,j}^1 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{i',j'}^1 \rangle \quad \text{C-11c}$$

Os valores de P, Q e R encontram-se somando os termos da diagonal com os fora da diagonal. Os termos  $P_d$ ,  $Q_d$  e  $R_d$  estão calculados por Nucho et al (7,9). O termo  $P_{fd}$  foi calculado e desprezado por eles. Seu valor é

$$P_{fd} = - \frac{1}{2(1+S)^2} \sum_{j \neq j'} |\langle r(j, j') \rangle_{loc}|^2 \quad \text{C-12}$$

Para o valor de  $Q_{fd}$  encontra-se calculado os principais passos também. O resultado é

$$Q_{fd} = \frac{-2}{(1+S)\sqrt{1-S^2}} \sum_{j \neq j'} \langle r(j, j') \rangle_{loc} \times \\ \times [\hat{\epsilon} \cdot \vec{s}_j - 2 \langle r(j) \rangle_{loc}] \quad \text{C-13}$$

Nucho et al (7,9) desprezaram o 2º termo entre chaves.

Finalmente, calculamos o termo  $R_{fd}$  que foi desprezado inteiramente:

$$R_{fd} = - \frac{4}{N} \sum_{\substack{i, i' \\ j, j'}} |\langle \phi_{i,j}^0 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{i',j'}^1 \rangle|^2 - \\ - \frac{2}{N} \sum_{\substack{i, i' \\ j, j'}} \langle \phi_{i,j}^0 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{i',j'}^0 \rangle \langle \phi_{i,j}^1 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{i',j'}^1 \rangle$$

Observando a fig. 10 vemos que temos duas configurações diferentes, cada uma dividindo um átomo diferente (I ou II). Como para estes semicondutores os átomos são idênticos as contribuições são as mesmas, bastando calcular uma delas:

$$- \frac{4}{N} \sum_{\substack{i, i' \\ j, j'}} |\langle \phi_{i,j}^0 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{i',j'}^1 \rangle|^2 =$$

$$= -\frac{8}{N} \sum_{i,j} \sum_{i',j'} | \langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle + \langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle +$$

$$+ \langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle + \langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle |^2$$

$$\langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle = \frac{1}{2\sqrt{1-s^2}} [ \langle r(j) \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{\delta}_j}{2} + \sum_{l+i',j'} \langle r(j,l) \rangle_I ]$$

$$\langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle = \frac{1}{2\sqrt{1-s^2}} \langle r(j) \rangle_{ov}$$

$$\langle A_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle = -\frac{1}{2\sqrt{1-s^2}} [ -\langle r(j) \rangle_I + \hat{E} \cdot \frac{\vec{\delta}_j}{2} ]$$

Temos, portanto,

$$-\frac{4}{N} \sum_{\substack{i,i',j,j'}} | \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i'j'}^{\frac{1}{2}} \rangle |^2 = \frac{-2}{1-s^2} \times$$

$$\times \sum_{j+j'} [ 9 \langle r(j) \rangle_I^2 - 6 \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j \langle r(j) \rangle_I - 6 \langle r(j) \rangle_I \langle r(j,j') \rangle_I +$$

$$+ (\hat{E} \cdot \vec{\delta}_j)^2 + 2 \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j \langle r(j,j') \rangle_I + \langle r(j,j') \rangle_I^2 ]^2$$

O outro termo é

$$\begin{aligned}
 & -\frac{2}{N} \sum_{ii'} \sum_{jj'} \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle \langle \phi_{ij}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^{\frac{1}{2}} \rangle = \\
 & = -\frac{4}{N} \sum_{\lambda} \sum_{\delta j'} \langle A_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle [ \langle B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle + \\
 & + \langle B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle + \langle B_{\lambda j}^{\frac{2}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle + \langle C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle + \\
 & + \langle C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{\lambda j}^{\frac{2}{2}} \rangle + \langle C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle ]
 \end{aligned}$$

$$\langle A_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle = \frac{1}{2(1+S)} \langle r(j, j') \rangle_I$$

$$\langle B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle = \frac{1}{2(1-S)} \left\{ \sum_{\substack{\lambda \neq j \\ \lambda' \neq j'}} \langle r(\lambda, \lambda') \rangle - \hat{E} \cdot \vec{s}_j \right\}$$

$$\begin{aligned}
 \langle B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle & = \frac{-1}{2(1-S)} \sum_{\lambda \neq j, j'} [ \langle r(\lambda) \rangle_{ov} + \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{\delta}_\lambda - \vec{\delta}_j}{2} \right) S ] \\
 & = \langle C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle B_{\lambda j}^{\frac{2}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle & = \frac{-1}{2(1-S)} \sum_{\lambda \neq j} \langle r(\lambda, j) \rangle_{II} = \\
 & = \langle C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{\lambda j}^{\frac{2}{2}} \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{\lambda j}^{\frac{1}{2}} \rangle & = \frac{-1}{2(1-S)} \sum_{\lambda \neq j, j'} \left[ \langle r(\lambda) \rangle_{II} + \right. \\
 & \left. + \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{\delta}_\lambda - \vec{\delta}_j}{2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Reunindo os termos,

$$\begin{aligned}
 & -\frac{2}{N} \sum'_{\substack{j, j' \\ i, i'}} \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i'j'}^0 \rangle \langle \phi_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i'j'}^1 \rangle = \\
 & = \frac{1}{1-s^2} \sum_{j \neq j'} \langle r(j, j') \rangle_{loc} \left[ \sum_{\substack{l \neq j \\ l' \neq j'}} \langle r(l, l') \rangle_{loc} - \right. \\
 & - \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j - \sum_{l \neq j, j'} \hat{E} (\vec{\delta}_l - \vec{\delta}_{l'}) s + \sum_{l \neq j} \langle r(l, j) \rangle_{loc} + \\
 & \left. + \sum_{l \neq j, j'} \left( \langle r(l) \rangle_{loc} - \hat{E} \left( \vec{\delta}_l - \frac{\vec{\delta}_l}{2} \right) \right) \right] \quad \text{C-15}
 \end{aligned}$$

onde desprezamos termos do tipo  $\langle r(j) \rangle_{ov}$ .

Somando C-14 e C-15, simplificando, e com o valor de  $P_{j\alpha}$  temos, finalmente,

$$\begin{aligned}
 R_{j\alpha} = & -12 P_{j\alpha} - \frac{2}{1-s^2} \sum_{j \neq j'} \left[ 3 \langle r(j) \rangle_{loc} - \langle r(j, j') \rangle_{loc} - \right. \\
 & - \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j \left. \right]^2 - \frac{1}{1-s^2} \sum_{j \neq j'} \left[ \langle r(j, j') \rangle_{loc} \times \right. \\
 & \left. \times \left[ 3(1-s) \hat{E} \cdot \vec{\delta}_j - \langle r(j, j') \rangle_{loc} \right] \right] \quad \text{C-16}
 \end{aligned}$$

APÊNDICE - D

CORREÇÃO PARA A EXPRESSÃO DE R PARA OS SEMICONDUTORES COM ESTRUTURA "ZINC-BLEND"

Vamos utilizar novamente a mesma nomenclatura de Nucho et al (8,9):

$$a_j^v(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{1+6\gamma^2}} [\phi_{ij}^0 + \gamma \phi_{ij}^1] \quad \text{D-1}$$

$$\phi_{ij}^0 = A_{ij}$$

$$\phi_{ij}^1 = B_{ij} + C_{ij}$$

$$A_{ij} = \frac{1}{\Delta_1} [\psi_j^I(\vec{r} - \vec{R}_i) + \lambda \psi_j^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j)] \quad \text{D-2}$$

$$B_{ij} = \frac{1}{\Delta_2} \left[ \sum_{l+j} \psi_l^I(\vec{r} - \vec{R}_i) + \eta \sum_{l+j} \psi_l^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j) \right] \quad \text{D-3}$$

$$C_{ij} = -\frac{1}{\Delta_2} \left[ \eta \sum_{l+j} \psi_l^{II}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_l) + \sum_{l+j} \psi_l^I(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}_j + \vec{\delta}_l) \right] \quad \text{D-4}$$

onde

$$\Delta_1 = \sqrt{1 + \lambda^2 + 2\lambda s} \quad \text{D-5}$$

$$\Delta_2 = \sqrt{(1-s^2)(1 + \lambda^2 + 2\lambda s)} \quad \text{D-6}$$

$$\eta = \frac{1 + \lambda s}{s + \lambda} \quad \text{D-7}$$

Neste caso os elementos de matriz de  $\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}$  diagonais não desaparecem, já que a simetria foi quebrada. Substitui

do 3.1 em 4.22 e tomando apenas os termos de ordem  $\delta^2$  temos

$$R = R_d + R_{jd} \quad \text{D-8}$$

onde

$$R_d = \frac{1}{N} \sum_{ij} [\langle \phi_{ij}^1 | (\hat{E} \cdot \vec{r})^2 | \phi_{ij}^1 \rangle - 4 |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle|^2 - 2 \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle \times \langle \phi_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle] - 6 P_d \quad \text{D-9}$$

e

$$R_{jd} = -\frac{2}{N} \sum'_{ijj'} [2 |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij'}^1 \rangle|^2 + 6 P_{od} + \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij'}^0 \rangle \langle \phi_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij'}^1 \rangle] \quad \text{D-10}$$

Vamos calcular apenas os termos não considerados por Nucho et al (8,9):

$$a) \quad -\frac{4}{N} \sum_{ij} \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle|^2 = -4 \sum_j [\langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^1 \rangle + \langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^2 \rangle]^2$$

e fazendo a translação da origem para o átomo

$$\langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^1 \rangle = \frac{1}{\Delta_1 \Delta_2} \sum_{j' \neq j} \langle r(j, j') \rangle_I$$

e

$$\langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^2 \rangle = \frac{\lambda \eta}{\Delta_1 \Delta_2} \sum_{j' \neq j} \langle r(j, j') \rangle_{II}$$

logo,

$$-\frac{4}{N} \sum_{ij} |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle|^2 = -\frac{4}{(\Delta_1 \Delta_2)^2} \sum_j \left| \sum_{j' \neq j} \right.$$

$$\left. [\langle r(j, j') \rangle_I + \lambda \eta \langle r(j, j') \rangle_{II}] \right|^2 \quad \text{D-11}$$



$$b) \frac{-2}{N} \sum \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle \langle \phi_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle$$

$$b.1) \langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle = \frac{1}{(\Delta_1)^2} [\langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{ij}^1 \rangle + \langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{ij}^2 \rangle]$$

Fazendo a translação da origem para o átomo

$$\langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{ij}^1 \rangle = \langle r(j) \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{r}_j}{2}$$

$$\langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{ij}^2 \rangle = \langle r(j) \rangle_{II} + \lambda^2 \hat{E} \cdot \frac{\vec{r}_j}{2}$$

$$b.2) \langle \phi_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle = \langle B_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^1 \rangle + 2 \langle B_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle +$$

$$+ \langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^2 \rangle + 2 \langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle +$$

$$+ \langle C_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle + \langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle$$

$$\langle B_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle = \frac{1}{(\Delta_2)^2} \left[ \sum'_{l \neq j} \langle r(l, m) \rangle_I + \sum_{l \neq j} (\langle r(l) \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{r}_j}{2}) \right]$$

$$\langle B_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle = -\frac{\eta}{\Delta_1 \Delta_2} \sum_{l \neq j} \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{r}_l - \vec{r}_j}{2} \right) S$$

$$\langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^2 \rangle = \frac{\eta^2}{(\Delta_2)^2} \left[ \sum'_{\substack{l \neq j \\ m \neq j}} \langle r(l, m) \rangle_{II} + \sum_{l \neq j} (\langle r(l) \rangle_{II} + \hat{E} \cdot \frac{\vec{r}_j}{2}) \right]$$

$$\langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle = -\frac{\eta}{(\Delta_2)^2} \sum_{l \neq j} \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_l}{2} \right) S$$

$$\langle C_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle = \frac{\eta^2}{(\Delta_2)^2} \left\{ \sum'_{\substack{l \neq j \\ m \neq j}} \langle r(l, m) \rangle_I + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{l \neq j} \left[ \langle r(l) \rangle_{\text{I}} + \hat{\epsilon} \left( \frac{\vec{j}_j}{2} - \vec{j}_l \right) \right] \Big\} \\
 \langle C_{ij}^2 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle &= \frac{1}{(\Delta_2)^2} \left\{ \sum'_{\substack{l \neq j \\ m \neq j}} \langle r(l, m) \rangle_{\text{I}} + \right. \\
 & \left. + \sum_{l \neq j} \left[ \langle r(l) \rangle_{\text{I}} + \hat{\epsilon} \cdot \left( \frac{\vec{j}_j}{2} - \vec{j}_l \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Juntando os termos e simplificando, temos

$$\begin{aligned}
 -\frac{2}{N} \sum_{ij} \langle \phi_{ij}^0 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle \langle \phi_{ij}^1 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle &= \frac{2}{(\Delta_1 \Delta_2)^2} \times \\
 \times \sum_j \left\{ \left[ \langle r(j) \rangle_{\text{I}} + \lambda^2 \langle r(j) \rangle_{\text{II}} - (1 - \lambda^2) \hat{\epsilon} \cdot \frac{\vec{j}_j}{2} \right] \times \right. \\
 \times \left[ 2 \langle r(j) \rangle_{\text{I}} + 2 \eta^2 \langle r(j) \rangle_{\text{II}} + \hat{\epsilon} \cdot \vec{j}_j (\eta^2 - 1) + \right. \\
 \left. \left. + 2 \sum_{j' \neq j} \left[ \langle r(j, j') \rangle_{\text{I}} + \eta^2 \langle r(j, j') \rangle_{\text{II}} \right] \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{D-12}$$

Como a simetria foi quebrada, precisamos calcular os elementos de matriz fora da diagonal nas duas configurações (fig. 10).

$$\text{c) } -\frac{4}{N} \sum'_{\substack{ij \\ j'j'}} \left| \langle \phi_{ij}^0 | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{ij'}^1 \rangle \right|^2$$

i. = i'

$$\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^1 \rangle = \langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^1 \rangle + \langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle$$

$$\langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^1 \rangle = \frac{1}{\Delta_1 \Delta_2} \left[ \sum_{l \neq j, j'} \langle r(l, j) \rangle_I + \langle r(j) \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} \right]$$

$$\langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^1 \rangle = \frac{-\lambda \eta}{\Delta_1 \Delta_2} \left[ \langle r(j) \rangle_{II} + \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} \right]$$

i. ≠ i'

$$\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij'}^1 \rangle = \langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij'}^2 \rangle + \langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij'}^2 \rangle$$

$$\langle A_{ij}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij'}^2 \rangle = -\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2} \left[ \langle r(j) \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} \right]$$

$$\langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij'}^2 \rangle = \frac{\lambda \eta}{\Delta_1 \Delta_2} \left[ \sum_{l \neq j, j'} \langle r(j, l) \rangle_{II} + \langle r(j) \rangle_{II} + \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} \right]$$

Juntando os termos e simplificando,

$$-\frac{4}{N} \sum'_{\substack{i, i' \\ j, j'}} |\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij'}^1 \rangle|^2 = \frac{-4}{(\Delta_1 \Delta_2)}$$

$$\cdot \sum_i \sum_{j \neq j'} \left\{ |2 \langle r(j) \rangle_I - \langle r(j, j') \rangle_I - \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} (1 + \lambda \eta) - \right.$$

$$\left. - \eta \lambda \langle r(j) \rangle_{II}^2 + |\lambda \eta \langle r(j) \rangle_{II} - \lambda \eta \langle r(j, j') \rangle_{II} + \right.$$

$$\left. + (1 + \lambda \eta) \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} - \langle r(j) \rangle_I \right|^2 \}$$

$$d) -\frac{2}{N} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \delta\delta'}} \langle \phi_{i_j^0} | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i_j^0} \rangle \langle \phi_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i_j^1} \rangle$$

$$\underline{i = i'}$$

$$\langle \phi_{i_j^0} | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i_j^0} \rangle = \langle A_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{i_j^1} \rangle = \frac{1}{(\Delta_1)^2} \langle r(j, j') \rangle_{\text{I}}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i_j^1} \rangle &= \langle B_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i_j^1} \rangle + \langle B_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i_j^1} \rangle + \langle B_{i_j^2} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i_j^1} \rangle + \\ &+ \langle C_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i_j^1} \rangle + \langle C_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i_j^2} \rangle + \langle C_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i_j^1} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle B_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i_j^1} \rangle &= \frac{1}{(\Delta_2)^2} \left\{ \sum_{\substack{\lambda \neq j, j' \\ m \neq j, j'}} \langle r(\lambda, m) \rangle_{\text{I}} + \right. \\ &\left. + \sum_{\lambda \neq j, j'} \left[ \langle r(\lambda) \rangle_{\text{I}} - \hat{E} \cdot \frac{\vec{\delta}_j}{z} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle B_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i_j^1} \rangle &= -\frac{\eta}{(\Delta_2)^2} \sum_{\lambda \neq j, j'} \hat{E} \cdot \frac{(\vec{\delta}_\lambda - \vec{\delta}_j)}{z} S = \\ &= \langle C_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i_j^1} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle B_{i_j^2} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i_j^1} \rangle = -\frac{\eta^2}{(\Delta_2)^2} \sum_{\lambda \neq j} \langle r(\lambda, j) \rangle_{\text{II}}$$

$$\langle C_{i_j^1} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{i_j^2} \rangle = -\frac{\eta^2}{(\Delta_2)^2} \sum_{\lambda \neq j} \langle r(j', \lambda) \rangle_{\text{II}}$$

$$\langle C_{ij}^{\dagger} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^{\dagger} \rangle = \frac{\eta^2}{(\Delta_2)^2} \sum_{l \neq j, j'} \left[ \langle r(l) \rangle_{II} + \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{J}_l - \vec{J}_j}{2} \right) \right]$$

≠ 1:

$$\langle \phi_{ij}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^0 \rangle = \langle A_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | A_{ij}^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{(\Delta_1)^2} \langle r(l, j') \rangle_{II}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{ij}^{\dagger} | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{ij}^{\dagger} \rangle &= \langle B_{ij}^{\dagger} | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^2 \rangle + \langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^{\dagger} \rangle + \\ &+ \langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle + \langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^{\dagger} \rangle + \\ &+ \langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^2 \rangle + \langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle \end{aligned}$$

$$\langle B_{ij}^{\dagger} | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle = -\frac{1}{(\Delta_2)^2} \sum_{l \neq j} \langle r(l, j) \rangle_I$$

$$\begin{aligned} \langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^{\dagger} \rangle &= \frac{\eta^2}{(\Delta_2)^2} \left[ \sum_{\substack{l \neq j \\ m \neq j'}} \langle r(l, m) \rangle_{II} + \right. \\ &\left. + \sum_{l \neq j, j'} \left( \langle r(l) \rangle_{II} + \hat{E} \cdot \frac{\vec{J}_j}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\langle B_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{ij}^2 \rangle = -\frac{\eta}{(\Delta_2)^2} \sum_{l \neq j, j'} \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{J}_j - \vec{J}_l}{2} \right) = \langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^{\dagger} \rangle$$

$$\langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | B_{ij}^{\dagger} \rangle = -\frac{1}{(\Delta_2)^2} \sum_{l \neq j'} \langle r(l, j') \rangle_I$$

$$\langle C_{ij}^2 | \hat{E} \cdot \vec{r} | C_{i'j'}^2 \rangle = \frac{1}{(\Delta_2)^2} \sum_{\ell \neq j, j'} \left[ \langle r(\ell) \rangle_I + \right. \\ \left. + \hat{E} \cdot \left( \frac{\vec{s}_j}{2} - \vec{s}_\ell \right) \right]$$

Somando e simplificando, temos

$$\begin{aligned} & -\frac{2}{N} \sum'_{\substack{\lambda, \lambda' \\ j, j'}} \langle \phi_{i_j}^0 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i_j}^0 \rangle \langle \phi_{i_{j'}}^1 | \hat{E} \cdot \vec{r} | \phi_{i_{j'}}^1 \rangle = \\ & = \frac{2}{(\Delta_1 \Delta_2)^2} \sum_j \sum_{j' \neq j} \left\{ \langle r(j, j') \rangle_I \left[ \langle r(j) \rangle_I + \eta^2 \langle r(j) \rangle_{II} + \right. \right. \\ & + (1 + 2\eta^2 - 3s) \hat{E} \cdot \vec{s}_j + \langle r(j, j') \rangle_I + 2\eta^2 \langle r(j, j') \rangle_{II} \left. \right] + \\ & + \langle r(j, j') \rangle_{II} \left[ \langle r(j) \rangle_I + \eta^2 \langle r(j) \rangle_{II} - \right. \\ & - (2 + \eta^2 - 3\eta s) \hat{E} \cdot \vec{s}_j + \eta^2 \langle r(j, j') \rangle_{II} + \\ & \left. \left. + 2 \langle r(j, j') \rangle_I \right] \right\} \end{aligned}$$

D-14

O termo  $P_{jd}$  foi calculado por Nucho et al (9).

Somando todos os termos nós obtemos a equação 3.25 .  
O cálculo dos elementos de matriz é semelhante ao feito para os semicondutores IV, e obtivemos o resultado

$$R = R_N + \frac{3}{(1+\lambda^2+2\lambda s)} \left[ (I_{nps}^A)^2 + \lambda^4 (I_{nps}^C)^2 + (|I_{nps}^A| - \right.$$

$$\left. - \lambda^2 |I_{nps}^C| - (1-\lambda^2)d)^2 \right] - \frac{4(s+\lambda)^2}{3(1-s^2)(1+\lambda^2+2\lambda s)} \times$$

$$\times \left[ |I_{nps}^A| - \lambda \eta |I_{nps}^C| \right]^2 + \frac{4(s+\lambda)^2}{3(1-s^2)(1+\lambda^2+2\lambda s)} \times$$

$$\times \left[ |I_{nps}^A| - \lambda^2 |I_{nps}^C| - (1-\lambda^2)d \right] \left[ 2 |I_{nps}^A| - \right.$$

$$\left. - 2\eta^2 |I_{nps}^C| + (\eta^2 - 1)d \right] - \frac{4(s+\lambda)^2}{3(1-s^2)(1+\lambda^2+2\lambda s)} \times$$

$$\times \left\{ 12 (I_{nps}^A)^2 + 12 (\lambda \eta)^2 (I_{nps}^C)^2 + 20 \lambda \eta |I_{nps}^A| \cdot |I_{nps}^C| \right.$$

$$\left. \times |I_{nps}^C| - 16 (1 + \lambda \eta) d \left[ \lambda \eta |I_{nps}^C| + |I_{nps}^C| + \right. \right.$$

$$\left. + |I_{nps}^A| \right] + 6d^2 (1 + \lambda \eta)^2 \left. \right\} + \frac{2(s+\lambda)^2}{3(1-s^2)(1+\lambda^2+2\lambda s)^2} \times$$

$$\times \left\{ |I_{nps}^A| \left[ 2 |I_{nps}^A| - 3\eta^2 |I_{nps}^C| + 2(1+2\eta^2 - \right. \right.$$

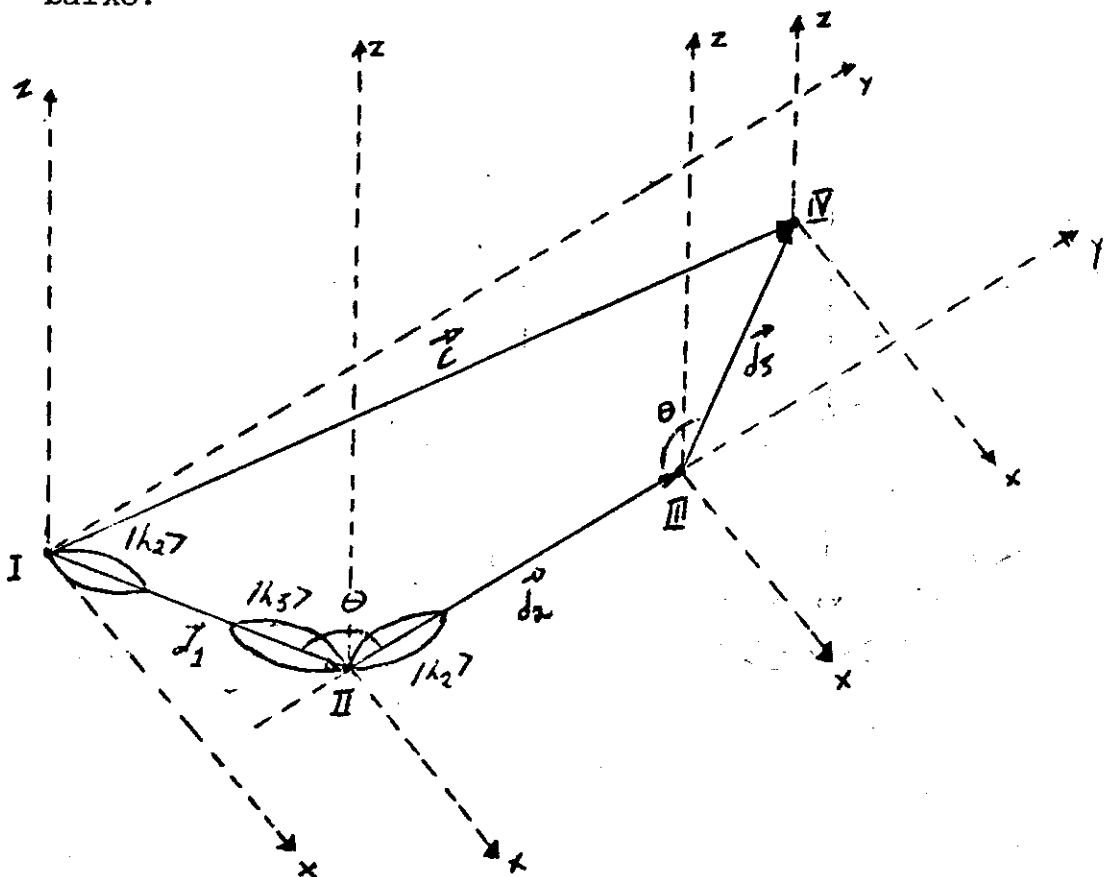
$$\left. - 3s)d \right] - |I_{nps}^C| \left[ 3 |I_{nps}^A| - 2\eta^2 |I_{nps}^C| - 2 \times \right.$$

$$\left. \times (2 + \eta^2 - 3\eta s)d \right] \left. \right\}$$

APÊNDICE E

CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE ONDA DOS ORBITAIS ATÔMICOS DO Se (Te)

O sistema de coordenadas será orientado como na figura abaixo:



onde  $|p_2\rangle$  e  $|p_3\rangle$  são definidos pelas eqs.E-12.

As direções  $\vec{d}_1$  e  $\vec{d}_2$  encontramos facilmente,

$$\vec{d}_1 = d \sin(\pi - \theta) \hat{i} + d \cos(\pi - \theta) \hat{j} = d(\sin \theta \hat{i} - \cos \theta \hat{j}) \quad \text{E-1}$$

$$\vec{d}_2 = d \hat{j} \quad \text{E-2}$$

$$\vec{d}_3 = d(\alpha \hat{i} + \beta \hat{j} + \gamma \hat{k}) \quad \text{E-3}$$



Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  são obtidos facilmente

$$\vec{d}_3 \cdot \vec{d}_2 = -d^2 \cos \theta \rightarrow \beta = -\cos \theta \quad \text{E-4}$$

$$\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_3 = -d^2 \cos \theta \rightarrow \alpha = \frac{-\cos \theta (1 + \cos \theta)}{\sin \theta} \quad \text{E-5}$$

Para obtermos o valor de  $\gamma$  calculamos o produto escalar entre as projeções de  $\vec{d}_1$  e  $\vec{d}_2$  no plano xz,

$$(\vec{d}_1)_{xz} \cdot (\vec{d}_2)_{xz} = -|(\vec{d}_1)^{xz}| |(\vec{d}_2)^{xz}| \cos \theta$$

onde  $\phi$  é o ângulo entre estas projeções.

Utilizando as equações E-1, E-3 e E-5, obtemos

$$\alpha = -\sin \theta \cos \phi \quad \text{E-6}$$

$$\gamma = \sin \theta \sin \phi \quad \text{E-7}$$

onde o ângulo  $\phi$  é determinado através das relações

$$\sin \phi = \frac{[\sin^4 \theta - \cos^2 \theta (1 + \cos \theta)^2]^{1/2}}{\sin^2 \theta} \quad \text{E-8}$$

$$\cos \phi = \frac{\cos \theta (1 + \cos \theta)}{\sin^2 \theta} \quad \text{E-9}$$

O eixo cristalino  $\vec{c}$  é facilmente obtido,

$$\vec{c} = d [\sin \theta (1 - \cos \phi) \hat{i} + (1 - 2 \cos \theta) \hat{j} + \sin \theta \sin \phi \hat{k}]. \quad \text{E-10}$$

Estes resultados podem ser testados comparando os valores de c/d experimentais e os obtidos da eq. E-10:

	Se	Te
$(c/d)_{\text{teor.}}$	2,0 880	2,09 05
$(c/d)_{\text{exp.}}$	2,0875	2,0194

onde  $\theta(\text{Se}) = 103,1^\circ$  e  $\theta(\text{Te}) = 105^\circ$

Utilizando estes resultados expressamos os orbitais atômicos para este sistema de coordenadas. Para isto reescrevemos as funções 4.2:

$$|h_s\rangle = \alpha |s\rangle + |p_1\rangle \quad \text{E-11a}$$

$$|h_1\rangle = \epsilon |s\rangle + |p_2\rangle \quad \text{E-11b}$$

$$|h_2\rangle = \epsilon |s\rangle + |p_3\rangle \quad \text{E-11c}$$

$$|l\rangle = |p_z\rangle \quad \text{E-12d}$$

onde

$$|p_1\rangle = \beta (|p_x\rangle - |p_y\rangle) \quad \text{E-12a}$$

$$|p_2\rangle = \xi |p_x\rangle + \eta |p_y\rangle \quad \text{E-12b}$$

$$|p_3\rangle = -\eta |p_x\rangle - \xi |p_y\rangle \quad \text{E-12c}$$

$$\Rightarrow |p_1\rangle = \frac{\beta}{\xi - \eta} [ |p_2\rangle + |p_3\rangle ] \quad \text{E-13}$$

O que temos de fazer é expressar estes orbitais "p" no sistema de coordenadas estabelecido, o que é feito através de rotações do sistema de coordenadas para cada átomo.

átomo I:

a) observando a figura anterior, temos

$$|p_{zI}\rangle \parallel -\vec{d}_3$$

$$\Rightarrow |p_{zI}\rangle = \rho [\text{sen } \theta \cos \phi |p_x\rangle + \cos \theta |p_y\rangle - \text{sen } \theta \text{ sen } \phi |p_z\rangle]$$

E-14

Como os orbitais são normalizados,

$$\langle h_1 | h_1 \rangle = 1$$

e com o auxílio da eq. 4.3b,

$$\rho = \frac{1}{(1 - \cos \theta)^{1/2}}$$

E-15

b)  $|p_{3I}\rangle \parallel \vec{d}_1$

$$\Rightarrow |p_{3I}\rangle = \rho [\text{sen } \theta |p_x\rangle - \cos \theta |p_y\rangle$$

E-16

c)  $|lI\rangle \parallel \vec{d}_1 \times \vec{d}_3$

$$\Rightarrow |lI\rangle = \sigma [-\cos \theta \text{ sen } \phi |p_x\rangle - \text{sen } \theta \text{ sen } \phi |p_y\rangle - \cos \theta (1 + \cos \phi) |p_z\rangle]$$

E-17

Da normalização de  $|\ell I\rangle$  temos

$$\sigma = 1 \quad \text{E-18}$$

d) Finalmente,

$$|p_1\rangle = \frac{\beta}{\sqrt{1-\eta}} \rho \operatorname{sen} \theta \left[ (1 + \cos \phi) |p_x\rangle - \operatorname{sen} \phi |p_z\rangle \right] \quad \text{E-19}$$

átomo II

a)  $|p_3 \text{ II}\rangle \parallel \vec{d}_2$

$$\Rightarrow |p_3 \text{ II}\rangle = \rho |p_y\rangle \quad \text{E-20}$$

b)  $|p_2 \text{ II}\rangle \parallel -\vec{d}_1$

$$\Rightarrow |p_2 \text{ II}\rangle = \rho \left[ -\operatorname{sen} \theta |p_x\rangle + \cos \theta |p_y\rangle \right] \quad \text{E-21}$$

c)  $|p_1 \text{ II}\rangle = \frac{\beta \rho}{\sqrt{1-\eta}} \left[ -\operatorname{sen} \theta |p_x\rangle + (1 + \cos \theta) |p_y\rangle \right] \quad \text{E-22}$

d)  $|\ell \text{ II}\rangle \parallel -\vec{d}_1 \times \vec{d}_2$

$$\Rightarrow |\ell \text{ II}\rangle = -|p_z\rangle \quad \text{E-23}$$

átomo III

a)  $|p_2 \text{ III}\rangle \parallel -\vec{d}_2$

$$\Rightarrow |p_2 \text{ III}\rangle = -\rho |p_y\rangle \quad \text{E-24}$$

b)  $|p_3 \text{ III} \rangle \parallel \vec{d}_3$

$$\Rightarrow |p_3 \text{ III} \rangle = \rho [-\text{sen } \theta \cos \phi |p_x \rangle - \cos \theta |p_y \rangle + \text{sen } \theta \text{ sen } \phi |p_z \rangle]$$

E-25

c)  $|p_1 \text{ III} \rangle = \frac{\beta \rho}{\xi - \eta} [-\text{sen } \theta \cos \phi |p_x \rangle - (1 + \cos \theta) |p_y \rangle + \text{sen } \theta \text{ sen } \phi |p_z \rangle]$

E-26

d)  $|l \text{ III} \rangle \parallel -\vec{d}_2 \times \vec{d}_3$

$$\Rightarrow |l \text{ III} \rangle = -\text{sen } \phi |p_x \rangle - \cos \phi |p_z \rangle$$

E-27

APÊNDICE - F

CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO TIPO  $\langle \mu_i / \chi_k \chi_m / \mu_j \rangle$   
E  $\langle \mu_i / \chi_k / \mu_j \rangle$

Queremos calcular os elementos de matriz do tipo  $\langle \mu_i / \chi_k \chi_m / \mu_j \rangle$  e  $\langle \mu_i / \chi_k / \mu_j \rangle$  onde  $\mu_j = |s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$  e  $\chi_k = x, y, z$ .

Utilizando as coordenadas esféricas

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad \text{F-1a}$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{F-1b}$$

$$z = r \cos \theta \quad \text{F-1c}$$

e

$$|s\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}} R_{n0} \quad \text{F-2a}$$

$$|p_z\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R_{n1} \cos \theta \quad \text{F-2b}$$

$$|p_x\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R_{n1} \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad \text{F-2c}$$

$$|p_y\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R_{n1} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{F-2d}$$

onde  $R_{n0}$  e  $R_{n1}$  são as soluções normalizadas "s" e "p" da parte radial da equação eletrônica de Schrödinger.

Para estes valores utilizaremos os valores tabelados por Herman-Skillman (19) para o átomo neutro (na verdade os valores tabelados são proporcionais a  $r R_{n0}$  e  $r R_{n1}$ ).

Utilizando as simetrias existentes e lembrando que funções ímpares anulam-se, obtemos:

$$\langle S | x^2 | S \rangle = \langle S | y^2 | S \rangle = \langle S | z^2 | S \rangle = \frac{I_{ns}}{3} \quad \text{F-3a}$$

$$\begin{aligned} \langle p_x | x^2 | p_x \rangle &= \langle p_y | y^2 | p_y \rangle = \langle p_z | z^2 | p_z \rangle = \\ &= \frac{3}{5} I_{np} \end{aligned} \quad \text{F-3b}$$

$$\begin{aligned} \langle p_x | y^2 | p_x \rangle &= \langle p_y | z^2 | p_y \rangle = \langle p_z | x^2 | p_z \rangle = \\ &= \frac{3}{5} I_{np} \end{aligned} \quad \text{F-3c}$$

$$\begin{aligned} \langle p_x | z^2 | p_x \rangle &= \langle p_y | x^2 | p_y \rangle = \langle p_z | y^2 | p_z \rangle = \\ &= \frac{3}{5} I_{np} \end{aligned} \quad \text{F-3d}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x_i} | x_j^2 | p_{x_k} \rangle &= 0 \\ i \neq k \quad \text{e} \quad x_j &= x, y, z \end{aligned} \quad \text{F-3e}$$

$$\langle S | xy | S \rangle = \langle S | zx | S \rangle = \langle S | zy | S \rangle = 0 \quad \text{F-4a}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x_i} | x_k x_l | p_{x_j} \rangle &= \frac{I_{np}}{5} \\ k=i \quad \text{e} \quad l=j \quad \text{ou} \quad k=j \quad \text{e} \quad l=i \end{aligned} \quad \text{F-4b}$$

os demais termos são nulos, bem como os termos cruzados em  $|S\rangle$  e  $|p\rangle$ .

$I_{ns}$  e  $I_{np}$  são definidos pelas expressões abaixo:

$$I_{ns} = \int_0^{\infty} |R_{n0}|^2 r^4 dr \quad \text{F-5}$$

$$I_{np} = \int_0^{\infty} |R_{n1}|^2 r^4 dr \quad \text{F-6}$$

Para os termos lineares temos

$$\langle s|x|s \rangle = \langle s|y|s \rangle = \langle s|z|s \rangle = 0 \quad \text{F-7a}$$

$$\langle s|x_i|p_{x_j} \rangle = -\delta_{ij} \frac{\sqrt{3}}{3} I_{nps} \quad \text{F-7b}$$

onde  $x_j = x, y, z$

$$\langle p_{x_j}|x_k|p_{x_i} \rangle = 0 \quad \text{F-7c}$$

para qualquer combinação de  $x, y, z$ .

O valor de  $I_{nps}$  é

$$I_{nps} = \int_0^{\infty} R_{n0} R_{n1} r^3 dr \quad \text{F-8}$$



APÊNDICE - G

DETALHES DO CÁLCULO PARA  $Z_{||}$  DO Se(Te) - 1ª APROXIMAÇÃO

Para o caso paralelo o vetor unitário de polarização é

$$\hat{\epsilon}_{||} = \frac{\vec{c}}{c} = \frac{d}{c} [ \text{sen } \theta (1 - \cos \phi) \hat{i} + (1 - 2 \cos \theta) \hat{j} + \text{sen } \theta \text{ sen } \phi \hat{k} ] \quad \text{G-1}$$

i.ê.,

$$\epsilon_{x||} = \frac{d}{c} \text{sen } \theta (1 - \cos \phi) \quad \text{G-2a}$$

$$\epsilon_{y||} = \frac{d}{c} (1 - 2 \cos \theta) \quad \text{G-2b}$$

$$\epsilon_{z||} = \frac{d}{c} \text{sen } \theta \text{ sen } \phi \quad \text{G-2c}$$

Utilizando os resultados do apêndice F obtivemos os elementos de matriz quadráticos e lineares:

$$\langle s | (\hat{\epsilon}_{||} \cdot \vec{r})^2 | s \rangle = \frac{I_{ns}}{3} \quad \text{G-3a}$$

$$\begin{aligned} \langle s | (\hat{\epsilon}_{||} \cdot \vec{r})^2 | p_x \rangle &= \langle s | (\hat{\epsilon}_{||} \cdot \vec{r})^2 | p_y \rangle = \\ &= \langle s | (\hat{\epsilon}_{||} \cdot \vec{r})^2 | p_z \rangle = 0 \end{aligned} \quad \text{G-3b}$$

$$\begin{aligned} \langle p_x | (\hat{\epsilon}_{||} \cdot \vec{r})^2 | p_j \rangle &= \frac{2}{5} I_{np} \epsilon_{||i} \epsilon_{||j} S_{ij} + \\ &+ (2 \epsilon_{||i}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5} (1 - S_{ij}) \end{aligned} \quad \text{G-3c}$$

$$i, j = x, y, z$$

$$\langle s | \hat{E}_{||} \cdot \vec{r} | s \rangle = 0 \quad \text{G-3d}$$

$$\langle s | \hat{E}_{||} \cdot \vec{r} | p_i \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{3} E_{||i} I_{nps} \quad i = x, y, z \quad \text{G-3e}$$

$$\langle p_i | \hat{E}_{||} \cdot \vec{r} | p_j \rangle = 0 \quad i, j = x, y, z \quad \text{G-3f}$$

O cálculo independe da origem a qual foi escolhida de forma a simplificar os cálculos. Para as funções ligantes tomamos a origem no meio da ligação e para as funções não-ligantes no átomo.

Devemos observar ainda que para o caso paralelo as três ligações da célula unitária fazem o mesmo ângulo com o eixo cristalino  $\vec{C}$ . Utilizando esta simetria calculamos os elementos de matriz das interações que os orbitais não-ligantes do átomo I e o orbital ligante  $|b_{\vec{r}, \pi}\rangle$  fazem com os demais e multiplicamos o resultado por um fator 3.

$$\begin{aligned} \text{a) } \langle h_s I | (\hat{E}_{||} \cdot \vec{r})^2 | h_s I \rangle &= \alpha^2 \langle s | (\hat{E}_{||} \cdot \vec{r})^2 | s \rangle + \\ &+ \langle p_x I | (\hat{E}_{||} \cdot \vec{r})^2 | p_x I \rangle \end{aligned}$$

onde

$$\langle p_x I | (\hat{E}_{||} \cdot \vec{r})^2 | p_x I \rangle = \frac{2}{5} \beta^2 I_{np}$$

de modo que

$$\langle h_s I | (\hat{E}_{||} \cdot \vec{r})^2 | h_s I \rangle = \alpha^2 \frac{I_{ns}}{3} + \frac{2}{5} \beta^2 I_{np} \quad \text{G-4}$$

$$\text{b) } \langle h_s I | \hat{E}_{||} \cdot \vec{r} | h_s I \rangle = 0 \quad \text{G-5}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } |\langle h_s I | \hat{E}_{||} \cdot \vec{r} | l I \rangle|^2 &= \alpha^2 |\langle s | \hat{E}_{||} \cdot \vec{r} | l I \rangle|^2 = \\ &= \alpha^2 E_{||z}^2 \frac{I_{nps}^2}{3} \end{aligned} \quad \text{G-6}$$

$$d) |\langle h_5 I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{I,II} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+s)} |\langle h_5 I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_2 I \rangle| =$$

$$= \frac{1}{2(1+s)} [\alpha \langle s I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | p_3 I \rangle + \epsilon \langle s I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | p_1 I \rangle]^2$$

$$\langle s I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | p_3 I \rangle = -\rho \epsilon_{II} \gamma \frac{\sqrt{3}}{3} I_{np s}$$

$$\langle s I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | p_1 I \rangle = 0$$

$$|\langle h_5 I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l I \rangle|^2 = \frac{\alpha^2 \rho^2 \epsilon_{II}^2 I_{np s}^2}{6(1+s)} \quad G-7$$

$$e) \langle l I | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l I \rangle = \frac{I_{np}}{5} (2 \epsilon_{II}^2 + 1) \quad G-8$$

$$f) |\langle l I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l I \rangle|^2 = 0 \quad G-9$$

$$g) |\langle l I | \hat{E} \cdot \vec{r} | b_{I,II} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+s)} |\langle l I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_2 I \rangle|^2 =$$

$$= \frac{\epsilon^2 \epsilon_2^2}{6(1+s)} I_{np s}^2 \quad G-10$$

$$h) \langle b_{I,II} | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II} \rangle = \frac{1}{2(1+s)} [\langle h_2 I | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle_{d/2} +$$

$$+ \langle h_1 II | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_1 II \rangle_{d/2}]$$

o índice no "bracket" indica a origem na qual ele é calculado.

Fazendo a translação destes elementos de matriz do centro da ligação para o átomo I(II), temos:

$$\langle h_2 I | (\hat{E} \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle_{d/2} = \langle h_2 I | [\hat{E}_{II} \cdot (\vec{r} - \frac{\vec{d}_1}{2})]^2 | h_2 I \rangle =$$

$$= \langle h_2 I | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle - \hat{E} \cdot \vec{d}_1 \langle h_2 I | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_2 I \rangle + (\hat{E}_{II} \cdot \frac{\vec{d}_1}{2})^2$$

e

$$\langle h_{sII} | (\hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_{sII} \rangle_{d/2} = \langle h_{sII} | (\hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_{sII} \rangle + \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{d}_1 \times$$

$$\times \langle h_{sII} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sII} \rangle + \left( \hat{\epsilon}_{II} \cdot \frac{\vec{d}_1}{2} \right)^2$$

$$\langle h_{2I} | (\hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_{2I} \rangle = \langle h_{sII} | (\hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r})^2 | h_{sII} \rangle = \rho^2 (2\epsilon_{II}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5}$$

$$\langle h_{2I} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | h_{2I} \rangle = -\langle h_{sII} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sII} \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{3} \rho \epsilon_y I_{np}$$

$$\Rightarrow \langle b_{I,II} | (\hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II} \rangle = \frac{1}{1+s} \left[ \epsilon^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 (2\epsilon_{II}^2 + 1) \times$$

$$\times \frac{I_{np}}{5} + \frac{2\sqrt{3}}{3} \epsilon \rho \epsilon_y^2 d I_{np} + \frac{\epsilon_y^2 d^2}{4} \right] \quad G-11$$

$$i) \langle b_{I,II} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | b_{I,II} \rangle = 0 \quad G-12$$

$$j) |\langle b_{I,II} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sII} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+s)} |\langle h_{sII} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sII} \rangle|^2 =$$

$$= \frac{\rho^2 \epsilon_y^2 I_{np}^2}{6(1+s)} \quad G-13$$

$$k) |\langle b_{I,II} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | l_{II} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+s)} |\langle h_{sII} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | l_{II} \rangle|^2 =$$

$$= \frac{\epsilon^2 \epsilon_y^2 I_{np}^2}{6(1+s)} \quad G-14$$

$$l) |\langle b_{I,II} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | b_{II,III} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+s)} |\langle h_{sII} | \hat{\epsilon}_{II} \cdot \vec{r} | h_{2II} \rangle|^2 =$$

$$= 0$$

G-15

Com estes resultados e algumas simplificações obtivemos a expressão da p. 26.

APÊNDICE-H

DELTALHES DO CÁLCULO PARA  $Z_{\perp}$  DO Se(Te) - 1ª APROXIMAÇÃO

Neste apêndice seguimos o mesmo esquema do anterior. Como o vetor unitário de polarização pode tomar qualquer valor perpendicular ao eixo  $\vec{C}$  escolhemos uma direção paralela ao plano  $xy$  para simplificar os cálculos.

$$\hat{E}_{\perp} = a\hat{i} + b\hat{j} \quad \text{H-1}$$

Os coeficientes "a" e "b" obtivemos utilizando as duas equações abaixo:

$$\hat{E}_{\perp} \cdot \vec{C} = 0 \quad \text{H-2}$$

$$\hat{E}_{\perp} \cdot \hat{E}_{\perp} = 1 \quad \text{H-3}$$

resultando que

$$\hat{E}_{\perp} = \sigma [\text{sen } \theta \hat{i} - (1 - \cos \theta) \hat{j}] \quad \text{H-4}$$

onde  $\sigma = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \cos \theta)}}$  H-5

Com os resultados do apêndice F, temos os elementos de matriz

$$\langle S | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{F} | S \rangle = \frac{I_{ns}}{3} \quad \text{H-6}$$

$$\langle p_i | (\hat{E}_{\perp} \cdot \vec{F})^2 | p_j \rangle = (2\epsilon_{\perp i}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5} \delta_{ij} + 2\epsilon_{\perp i} \epsilon_{\perp j} \frac{I_{np}}{5} (1 - \delta_{ij}) \quad \text{H-7}$$

$$\langle S | (\hat{E}_{\perp} \cdot \vec{F})^2 | p_i \rangle = 0 \quad \text{H-8}$$

onde  $i, j = x, y, z$

$$\langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | s \rangle = 0 \quad \text{H-9}$$

$$\langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_i \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{3} \epsilon_{\perp i} I_{np s} \quad \text{H-10}$$

$$i = x, y$$

$$\langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_z \rangle = 0 \quad \text{H-11}$$

$$\langle p_i | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_j \rangle = 0 \quad i, j = x, y, z \quad \text{H-12}$$

Para calcular os elementos de matriz da eq.2.22 utilizamos as mesmas origens do caso paralelo. No entanto, calculamos todos os elementos de matriz uma vez que agora não temos a simetria entre as direções das ligações e a direção de polarização. As interações entre orbitais de átomos diferentes foram desprezadas, como no caso paralelo.

$$\text{a) } \langle h_s I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s I \rangle = \alpha^2 \langle s | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | s \rangle + \langle p_1 I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | p_1 I \rangle$$

mas

$$\langle p_1 I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | p_1 I \rangle = 3\beta^2 \frac{I_{np}}{5}$$

$$\Rightarrow \langle h_s I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_s I \rangle = \alpha^2 \frac{I_{ns}}{3} + \frac{3}{5} \beta^2 I_{np} \quad \text{H-13}$$

$$\text{b) } |\langle h_s I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s I \rangle|^2 = 4\alpha^2 |\langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_1 I \rangle|^2 =$$

$$= \frac{2}{3} \beta^2 \alpha^2 I_{np s}^2 \quad \text{H-14}$$

$$\text{c) } |\langle h_s I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l I \rangle|^2 = \alpha^2 |\langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l I \rangle|^2 =$$

$$= \frac{\alpha^2 \epsilon_{\perp x}^2 \text{Sen}^2 \phi I_{np s}^2}{3} = \frac{\alpha^2 (1 - \cos \phi) I_{np s}^2}{6} \quad \text{H-15}$$

$$\text{d) } |\langle h_s I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{I, II} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+s)} [|\langle h_s I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_2 I \rangle|^2 =$$

$$= \frac{1}{2(1+s)} [\alpha \langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_3 I \rangle + \epsilon \langle s | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_1 I \rangle]^2 \quad \text{H-16}$$

$$= \frac{(3\beta^2 - 1)^2}{12(1+s)} I_{np s}$$

$$e) \langle l_I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | l_I \rangle = (2 - \cos \phi) \frac{I_{np}}{5} \quad \text{H-17}$$

$$f) \langle l_I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_I \rangle = 0 \quad \text{H-18}$$

$$g) |\langle l_I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{I,II} \rangle|^2 = \frac{\epsilon^2}{2(1+s)} |\langle l_I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | s \rangle|^2 =$$

$$= \frac{\beta^2 (1+\beta^2)}{12(1+s)} I_{nps}^2 \quad \text{H-19}$$

$$h) \langle b_{I,II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II} \rangle = \frac{1}{2(1+s)} [\langle h_2 I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle_{d/2} +$$

$$+ \langle h_2 II | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 II \rangle_{d/2}]$$

$$\langle h_2 I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle_{d/2} = \langle h_2 I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle -$$

$$- \hat{E}_\perp \cdot \vec{d}_1 \langle h_2 I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_2 I \rangle + \left( \hat{E}_\perp \cdot \frac{\vec{d}_1}{2} \right)^2$$

$$\langle h_2 II | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 II \rangle_{d/2} = \langle h_2 II | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 II \rangle +$$

$$+ \hat{E}_\perp \cdot \vec{d}_1 \langle h_2 II | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_2 II \rangle + \left( \hat{E}_\perp \cdot \frac{\vec{d}_1}{2} \right)^2$$

$$\langle h_2 I | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 I \rangle = \langle h_2 II | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_2 II \rangle =$$

$$= \epsilon^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 (2 \epsilon_{1y}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5}$$

$$\langle h_2 I | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_2 I \rangle = - \langle h_2 II | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_2 II \rangle =$$

$$= 2 \epsilon \rho \frac{\sqrt{3}}{3} \epsilon_{1y} I_{nps}$$

$$\Rightarrow \langle b_{I,II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II} \rangle = \frac{1}{2(1+s)} \left[ \epsilon^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 \times$$

$$\times (2 \epsilon_{1y}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5} + \frac{2\sqrt{3}}{3} \epsilon \rho \epsilon_{1y}^2 d I_{nps} + \frac{\epsilon_{1y}^2 d^2}{4} \right] \quad \text{H-20}$$



i)  $\langle b_{I,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{I,II} \rangle = 0$  H-21

j)  $|\langle b_{I,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{S,II} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+S)} |\langle h_{I,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{S,II} \rangle|^2 =$   
 $= \frac{(4\beta^2 - 1)^2}{12(1+S)} I_{npS}^2$  H-22

l)  $|\langle b_{I,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{II} \rangle|^2 = 0$  H-23

m)  $|\langle b_{I,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{II,III} \rangle|^2 = \frac{1}{4(1+S)^2} |\langle h_{I,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{2,II} \rangle|^2 =$   
 $= \frac{\epsilon^2 \alpha^2}{6(1+S)^2} I_{npS}^2$  H-24

n)  $\langle h_{S,II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{S,II} \rangle = \alpha^2 \frac{I_{ns}}{3} + \frac{6}{5} \beta^2 I_{np}$  H-25

o)  $|\langle h_{S,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{S,II} \rangle|^2 = \frac{8}{3} \alpha^2 \beta^2 I_{npS}^2$  H-26

p)  $|\langle h_{S,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{II} \rangle|^2 = 0$  H-27

q)  $|\langle h_{S,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{II,III} \rangle|^2 = \frac{1}{2(1+S)} [\alpha \langle S | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_{3,II} \rangle +$   
 $+ \epsilon \langle S | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | p_{1,II} \rangle] = \frac{(2\alpha^2 - 1)^2}{12(1+S)} I_{npS}^2$  H-28

r)  $\langle l_{II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | l_{II} \rangle = \frac{I_{np}}{5}$  H-29

s)  $|\langle l_{II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{II} \rangle|^2 = 0$  H-30

t)  $|\langle l_{II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{II,III} \rangle|^2 = 0$  H-31

u)  $\langle b_{II,III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | b_{II,III} \rangle = \frac{1}{2(1+S)} [\langle h_{2,II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{2,II} \rangle d_{/2} +$   
 $+ \langle h_{2,III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{2,III} \rangle d_{/2}]$

$\langle h_{2,II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{2,II} \rangle d_{/2} = \langle h_{2,II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{2,II} \rangle -$   
 $- \hat{E}_\perp \cdot \vec{d}_2 \langle h_{2,II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{2,II} \rangle + \left( \hat{E}_\perp \cdot \frac{\vec{d}_2}{2} \right)^2$

$$\langle h_{s, III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{s, III} \rangle_{d/2} = \langle h_{s, III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{s, III} \rangle + \hat{E}_\perp \cdot \vec{d}_2 \langle h_{s, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{d}_2 | h_{s, III} \rangle + \left( \hat{E}_\perp \cdot \frac{\vec{d}_2}{2} \right)^2$$

$$\langle h_{s, III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{s, III} \rangle = \langle h_{2, II} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{2, II} \rangle = \\ = \alpha^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 (2 \epsilon_{1y}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5}$$

$$\langle h_{2, II} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{2, II} \rangle = - \langle h_{s, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{s, III} \rangle = \\ = - 2 \epsilon \rho \epsilon_{1y} \frac{\sqrt{3}}{3} I_{nps}$$

$$\Rightarrow \langle b_{II, III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | b_{II, III} \rangle = \frac{1}{(1+s)} \left[ \alpha^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 (2 \epsilon_{1y}^2 + 1) \frac{I_{np}}{5} + 2 \alpha \rho \epsilon_{1y} \frac{\sqrt{3}}{3} d I_{nps} + \epsilon_\perp^2 \frac{d^2}{4} \right]$$

H-32

$$v) \langle b_{II, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{II, III} \rangle = 0$$

H-33

$$x) |\langle b_{II, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{s, III} \rangle|^2 = \frac{(3\beta^2 - 1)^2}{12(1+s)} I_{nps}^2$$

H-34

$$y) |\langle b_{II, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{III} \rangle|^2 = \frac{\beta^2 (1 + \beta^2)}{12(1+s)} I_{nps}^2$$

H-35

$$z) |\langle b_{II, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{III, IV} \rangle|^2 = \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)^2} I_{nps}^2$$

H-36

$$z.1) \langle h_{s, III} | (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 | h_{s, III} \rangle = \alpha^2 \frac{I_{ns}}{3} + \frac{3}{5} \beta^2 I_{np}$$

H-37

$$z.2) |\langle h_{s, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_{s, III} \rangle|^2 = \frac{2}{3} \alpha^2 \beta^2 I_{nps}^2$$

H-38

$$z.3) |\langle h_{s, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{III} \rangle|^2 = \frac{\alpha^2}{6} (1 - \cos \phi) I_{nps}^2$$

H-39

$$z.4) |\langle h_{s, III} | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{III, IV} \rangle|^2 = \frac{\beta^4}{12(1+s)} I_{nps}^2$$

H-40

$$z.5) \langle l_{III} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | l_{III} \rangle = (2 - \cos \phi) \frac{I_{np}}{5} \quad H-41$$

$$z.6) |\langle l_{III} | \hat{e}_L \cdot \vec{r} | l_{III} \rangle| = 0 \quad H-42$$

$$z.7) |\langle l_{III} | \hat{e}_L \cdot \vec{r} | b_{III,IV} \rangle|^2 = \frac{\beta^2}{12(1+S)} (1 - \cos \phi) I_{np}^2 \quad H-43$$

$$z.8) \langle b_{III,IV} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | b_{III,IV} \rangle = \frac{1}{2(1+S)} \left[ \langle h_{2III} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2III} \rangle \alpha_{1/2} + \langle h_{2IV} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2IV} \rangle \alpha_{1/2} \right]$$

$$\langle h_{2III} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2III} \rangle \alpha_{1/2} = \langle h_{2III} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2III} \rangle$$

$$\langle h_{2IV} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2IV} \rangle \alpha_{1/2} = \langle h_{2IV} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2IV} \rangle$$

$$\langle h_{2III} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2III} \rangle = \langle h_{2IV} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | h_{2IV} \rangle = \epsilon^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 \frac{I_{np}}{5}$$

$$\Rightarrow \langle b_{III,IV} | (\hat{e}_L \cdot \vec{r})^2 | b_{III,IV} \rangle = \frac{1}{2(1+S)} \left[ \epsilon^2 \frac{I_{ns}}{3} + \rho^2 \frac{I_{np}}{5} \right] \quad H-44$$

$$z.9) \langle b_{III,IV} | \hat{e}_L \cdot \vec{r} | b_{III,IV} \rangle = 0 \quad H-45$$

$$z.10) |\langle b_{III,IV} | \hat{e}_L \cdot \vec{r} | h_{2IV} \rangle|^2 = \frac{\beta^4}{12(1+S)} I_{np}^2 \quad H-46$$

$$z.11) |\langle b_{III,IV} | \hat{e}_L \cdot \vec{r} | l_{IV} \rangle|^2 = \frac{\beta^2 (1 - \cos \phi) I_{np}^2}{12(1+S)} \quad H-47$$

$$z.12) |\langle b_{III,IV} | \hat{e}_L \cdot \vec{r} | b_{IV,V} \rangle| = \frac{\epsilon^2 \rho^2 \epsilon_L y^2 I_{np}^2}{12(1+S)} \quad H-48$$

Utilizando estes resultados e após algumas simplificações obtivemos a expressão da p. 27.

APÊNDICE - I

CÁLCULO DA INTERAÇÃO ENTRE CADEIAS

Utilizando o modelo unidimensional da fig. 6b, o Hamiltoniano de Hall-Weaire (1) para a perturbação é

$$\begin{aligned}
 H_{ep} = H_1 - V_{ep} \sum_i [ |l(i-1)\rangle \langle p(\vec{R}_i - \vec{d}/2)| + \\
 + ip(\vec{R}_i - \vec{d}/2) \rangle \langle l(i-1)| + |p(\vec{R}_i - \vec{d}/2)\rangle \cdot \\
 \cdot \langle l(i)| + |l(i)\rangle \langle p(\vec{R}_i + \vec{d}/2) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{I-1}$$

Os elementos de matriz do Hamiltoniano total são

$$H_{j'j}^{aa} = E_a \delta_{j'j}
 \tag{I-2a}$$

$$H_{j'j}^{bb} = E_b \delta_{j'j}
 \tag{I-2b}$$

$$H_{j'j}^{ll} = E_l \delta_{j'j}
 \tag{I-2c}$$

$$H_{j'j}^{ab} = H_{j'j}^{ba} = 0
 \tag{I-2d}$$

$$H_{j'j}^{la} = H_{j'j}^{al} = \frac{V_{lp}}{\sqrt{2}} [ \delta_{j',j+1} - \delta_{j',j} ]
 \tag{I-2e}$$

$$H_{j'j}^{lb} = H_{j'j}^{bl} = \frac{V_{lp}}{\sqrt{2}} [ \delta_{j',j+1} + \delta_{j',j} ]
 \tag{I-2f}$$

onde os valores  $E_a$ ,  $E_b$  e  $E_l$  estão relacionados com valores médios da energia das respectivas bandas.

Trabalhando no espaço recíproco,

$$|\Psi_n(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |\Psi_n(l_j)\rangle
 \tag{I-3}$$

os elementos de matriz são

$$H_{kk'}^{aa} = E_a \delta_{kk'}
 \tag{I-4a}$$

$$H_{KK'}^{bb} = E_b \delta_{KK'} \quad \text{I-4b}$$

$$H_{KK'}^{ll} = E_l \delta_{KK'} \quad \text{I-4c}$$

$$H_{KK'}^{ab} = H_{KK'}^{ba} = 0 \quad \text{I-4d}$$

$$H_{KK'}^{al} = H_{KK'}^{la*} = \frac{V_{lp}}{\sqrt{2}} [e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}} - 1] \delta_{K'K} \quad \text{I-4e}$$

$$H_{KK'}^{bl} = H_{KK'}^{lb*} = \frac{V_{lp}}{\sqrt{2}} [e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}} + 1] \delta_{K'K} \quad \text{I-4f}$$

onde  $\vec{a}$  está representado na fig. 6b e é a distância entre o centro da ligação de uma cadeia e o átomo da cadeia vizinha mais próxima.

APÊNDICE - J

DETALHES DO CÁLCULO DE  $\bar{I}(S)$  PARA A RESPOSTA PARALELA

Da mesma forma que no apêndice G, para a resposta paralela nos valem da simetria das direções das ligações em relação ao eixo  $\vec{C}$  e calculamos apenas as contribuições dos orbitais de um átomo e de uma ligação e multiplicamos por três. Como  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são pequenos desprezamos contribuições de ordem superior a 2 destes parâmetros. Desta forma temos as aproximações

$$\frac{1}{\sqrt{1 + 2\gamma_1^2}} \approx 1 - 2\gamma_1^2 \quad \text{J-1a}$$

$$\text{e } \frac{1}{\sqrt{1 + 2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2}} \approx 1 - 2\gamma_1^2 - 2\gamma_2^2 \quad \text{J-1b}$$

Escrevemos a nova expressão para  $I(S)$  da forma

$$\bar{I}(S, \gamma_1, \gamma_2) = I(S) + \Delta(\gamma_1, \gamma_2, S)$$

onde  $I(S)$  é o valor obtido na 1ª aproximação. Calculamos agora o valor de  $\Delta(\gamma_1, \gamma_2, S)$ .

Lembrando que o índice "j" refere-se à fig. 6b, e mantendo as mesmas origens que na 1ª aproximação, temos:

$$1) \langle \bar{b}_{I,II}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | \bar{b}_{I,II}(j) \rangle_{d/2} = \frac{1}{\sqrt{1 + \gamma_1^2}} \left\{ \langle b_{I,II}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II}(j) \rangle_{d/2} + \gamma_1^2 \left[ \langle l_{III}(j-1) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l_{III}(j-1) \rangle_{d/2} + \langle l_{III}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l_{III}(j) \rangle_{d/2} \right] \right\}$$

Transladando as origens dos elementos de matriz para o átomo que as funções descrevem, temos

$$\langle l_{III}(j-1) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l_{III}(j-1) \rangle_{d/2} \quad \vec{r} \rightarrow \vec{r} - \frac{d_1}{2} - b\vec{e}_1$$

$$=$$

$$= \langle l_{III} | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l_{III} \rangle_{III} - 2 \hat{E}_{II} \cdot \left( \frac{d_1}{2} + b\vec{e}_1 \right) \cdot x$$

$$\begin{aligned}
 & \times \langle \lambda_{III} | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \lambda_{III} \rangle_{III} + \left[ \hat{E}_{II} \cdot \left( \frac{\vec{d}_I}{2} + b \vec{e}_I \right) \right]^2 \\
 & \langle \lambda_{III}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | \lambda_{III}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} \cdot \vec{r} + \frac{\vec{d}_I}{2} + b \vec{e}_I \langle \lambda_{III} | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | \lambda_{III} \rangle_{III} + \\
 & + 2 \hat{E}_{II} \cdot \left( \frac{\vec{d}_I}{2} + b \vec{e}_I \right) \langle \lambda_{III} | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \lambda_{III} \rangle_{III} + \left[ \hat{E}_{II} \cdot \left( \frac{\vec{d}_I}{2} + b \vec{e}_I \right) \right]^2 \\
 \Rightarrow & \langle \bar{b}_{I,II}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | \bar{b}_{I,II}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} = (1 - 2\gamma_1^2) \times \\
 & \times \left\{ \langle b_{I,II}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} + 2\gamma_1^2 \times \right. \\
 & \left. \times \left[ \langle \lambda_{III} | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | \lambda_{III} \rangle_{III} + \left[ \hat{E}_{II} \cdot \left( \frac{\vec{d}_I}{2} + b \vec{e}_I \right) \right]^2 \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Os termos que acrescentamos no valor de  $\mathcal{I}(S)$  são

$$\begin{aligned}
 \Delta_1 = & 2\gamma_1^2 \left[ \langle \lambda_{III} | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | \lambda_{III} \rangle_{III} + \epsilon_{II,Y}^2 \left( \frac{d}{2} + b \right)^2 - \right. \\
 & \left. - \langle b_{I,II}(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{I,II}(j) \rangle \right] \quad \text{J-2}
 \end{aligned}$$

onde "b" é a distância entre as cadeias e o índice III indica que foi calculado com origem neste átomo.

$$2) \langle \bar{b}_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{I,II}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} = \langle b_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{I,II}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} =$$

$$= \langle b_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{I,II}(j-1) \rangle = O(\gamma_1^4) \quad \text{J-3}$$

$$\begin{aligned}
 3) \left| \langle \bar{b}_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{h}_{S,III}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} \right|^2 &= \left| \langle b_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{S,III}(j-1) \rangle_{\frac{d}{2}} \right|^2 = \\
 &= \gamma_1^2 \left| \langle \lambda_{III} | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{S,III} \rangle_{III} \right|^2 \quad \text{J-4}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4) \left| \langle \bar{b}_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{\lambda}_{III}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} \right|^2 &= \left| -\gamma_2 \langle b_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | a_{I,II}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} + \right. \\
 & \left. + \gamma_1 \left| \langle \lambda_{III}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \lambda_{III}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} \right|^2 \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle b_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | a_{I,II}(j) \rangle_{\frac{d}{2}} &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left[ \langle h_{2I} | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{2I} \rangle_{\frac{d}{2}} - \right. \\
 & \left. - \langle h_{2II} | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{2II} \rangle_{\frac{d}{2}} \right]
 \end{aligned}$$

com as translações para os átomos I e II, temos

$$\langle b_{I,II}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | a_{I,II}(j) \rangle_{\alpha} = \frac{-2 \epsilon_{\rho} \epsilon_{II} \gamma I_{nps}}{\sqrt{3(1-s)}} - \frac{\epsilon_{II} d}{2\sqrt{1-s^2}}$$

e  $\langle l_{III}(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{III}(j) \rangle_{\alpha} \xrightarrow{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \frac{\alpha \vec{I}}{2} + b \vec{e}_I} \epsilon_{II} \gamma \left( \frac{\alpha}{2} + b \right)$

$$\Rightarrow |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{III}^-(j) \rangle_{\alpha}|^2 = \left[ \gamma_2 \frac{2 \epsilon_{\rho} \epsilon_{II} \gamma I_{nps}}{\sqrt{3(1-s^2)}} + \gamma_2 \epsilon_{II} \gamma \left( \frac{\alpha}{2} + b \right) + \gamma_2 \frac{\epsilon_{II} \gamma d}{2\sqrt{1-s^2}} \right] \quad J-5$$

5)  $|\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{III}^-(j-1) \rangle_{\alpha}|^2 = |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{III}^-(j) \rangle_{\alpha}|^2 \quad J-6$

6)  $|\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{III,III}^-(j-1) \rangle|^2 = |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{III,III}^-(j) \rangle|^2 =$

$$= |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{III,III}^-(j) \rangle|^2 =$$

$$= |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | b_{III,III}^-(j-1) \rangle|^2 =$$

$$= \frac{\gamma_1^2 \epsilon^2 \epsilon_{II}^2 I_{nps}}{6(1+s)} \quad J-7$$

7)  $|\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{I}^-(j) \rangle_{\alpha}|^2 = |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{I}^-(j-1) \rangle_{\alpha}|^2 =$

$$= |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sI}^-(j) \rangle_{\alpha}|^2 =$$

$$= |\langle b_{I,II}^-(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sI}^-(j-1) \rangle_{\alpha}|^2 = 0 \quad J-8$$

8)  $\langle l_I^-(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l_I^-(j) \rangle_I = \frac{1}{1 + 2\gamma_1 + 2\gamma_2^2} \left\{ \langle l_I^-(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | l_I^-(j) \rangle_I + \right.$

$$+ \gamma_1^2 \left[ \langle b_{III,III}^-(j+1) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{III,III}^-(j+1) \rangle_I + \right.$$

$$\left. + \langle b_{III,III}^-(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | b_{III,III}^-(j) \rangle_I \right] +$$

$$+ \gamma_2^2 \left[ \langle a_{III,III}^-(j+1) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | a_{III,III}^-(j+1) \rangle_I + \right.$$

$$\left. + \langle a_{III,III}^-(j) | (\hat{E}_{II} \cdot \vec{r})^2 | a_{III,III}^-(j) \rangle_I \right] -$$



$$- 2\gamma_1 \gamma_2 \left[ \langle b_{II,III}(j+1) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | a_{II,III}(j+1) \rangle_I - \langle b_{II,III}(j) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | a_{II,III}(j) \rangle_I \right]$$

$$\langle b_{II,III}(j+1) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | b_{II,III}(j+1) \rangle_I = \langle b_{II,III}(j) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | b_{II,III}(j) \rangle_I = \\ = \langle b_{II,III} | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | b_{II,III} \rangle_{\frac{\alpha}{2}} + \left[ \epsilon_{II,IV} \left( \frac{d}{2} + b \right) \right]^2$$

$$\langle a_{II,III}(j+1) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | a_{II,III}(j+1) \rangle_I = \langle a_{II,III}(j) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | a_{II,III}(j) \rangle_I = \\ = \frac{1+s}{1-s} \langle b_{II,III} | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | b_{II,III} \rangle_{\frac{\alpha}{2}} + \left[ \epsilon_{II,IV} \left( \frac{d}{2} + b \right) \right]^2$$

$$\langle b_{II,III}(j) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | a_{II,III}(j) \rangle_I = -2 \hat{E}_{II} \cdot \left( \frac{d_1}{2} + b \hat{e}_I \right) \times \\ \times \langle b_{II,III}(j) | \hat{E}_{II}, \vec{r} | a_{II,III}(j) \rangle_{\frac{\alpha}{2}}$$

juntando os termos

$$\Delta_2 = - (2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \langle l_I | \hat{E}_{II}, \vec{r} | l_I \rangle + \\ + \left( 2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 \frac{1+s}{1-s} \right) \langle b_{II,III} | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | b_{II,III} \rangle + \\ + (2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \epsilon_{II,IV}^2 \left( \frac{d}{2} + b \right)^2 + 8\gamma_1 \gamma_2 \times \\ \times \left[ \frac{2 \epsilon_{\rho} \text{Imps}}{\sqrt{3(1-s^2)}} + \frac{d}{2\sqrt{1-s^2}} \right] \epsilon_{II,IV}^2 \left( \frac{d}{2} + b \right) \quad \text{J-9}$$

$$9) \langle \bar{l}_I(j) | (\hat{E}_{II}, \vec{r})^2 | \bar{l}_I(j) \rangle = O(\gamma_1^4, \gamma_2^4) \quad \text{J-10}$$

$$10) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II}, \vec{r} | h_{sII}(j+1) \rangle_I|^2 = \\ = \left[ -\gamma_1 \langle b_{II,III} | \hat{E}_{II}, \vec{r} | h_{sII} \rangle + \gamma_2 \langle a_{II,III} | \hat{E}_{II}, \vec{r} | h_{sII} \rangle \right]^2 =$$

$$= \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} - \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\alpha^2 \rho^2 \epsilon_{II,IV}^2 \text{Imps}^2}{6} \quad \text{J-11}$$

$$11) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II}, \vec{r} | h_{sII}(j) \rangle_I|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\alpha^2 \rho^2 \epsilon_{II,IV}^2 \text{Imps}^2}{6} \quad \text{J-12}$$

$$12) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{I,II}(j) \rangle|^2 = |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{I,II}(j+1) \rangle|^2 = 0 \quad \text{J-13}$$

$$13) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{l}_{II}(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-S}} - \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+S}} \right)^2 \frac{\epsilon^2 \epsilon_{II}^2 \text{Inps}^2}{6} \quad \text{J-14}$$

$$14) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{l}_{II}(j) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-S}} + \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+S}} \right)^2 \frac{\epsilon^2 \epsilon_{II}^2 \text{Inps}^2}{6} \quad \text{J-15}$$

$$15) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,III}(j) \rangle_I = -\gamma_1 \langle \bar{b}_{II,III}(j+1) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,III}(j+1) \rangle_I + \gamma_2 \langle \bar{a}_{II,III}(j+1) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,III}(j+1) \rangle_I ]^2 = \left[ \gamma_2 \epsilon_{II} \gamma \left( \frac{d}{2} + b \right) + \frac{2\gamma_2 \epsilon \rho \epsilon_{II} \gamma \text{Inps}}{\sqrt{3}(1-S^2)} + \frac{\gamma_2 \epsilon_{II} \gamma d}{2\sqrt{1-S^2}} \right]^2 \quad \text{J-16}$$

$$16) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,III}(j) \rangle_I|^2 = |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,III}(j+1) \rangle_I|^2 \quad \text{J-17}$$

$$17) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sIII}(j+1) \rangle_I|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+S}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-S}} \right)^2 \frac{\alpha^2 \rho^2 \epsilon_{II}^2 \text{Inps}^2}{6} \quad \text{J-18}$$

$$18) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sIII}(j) \rangle_I|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+S}} - \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-S}} \right)^2 \frac{\alpha^2 \rho^2 \epsilon_{II}^2 \text{Inps}^2}{6} \quad \text{J-19}$$

$$19) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | l_{III}(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+S}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-S}} \right)^2 \frac{\epsilon^2 \epsilon_{II}^2 \text{Inps}^2}{6} \quad \text{J-20}$$

$$20) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,II}(j+1) \rangle_I|^2 = |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | \bar{b}_{II,II}(j) \rangle_I|^2 = 0 \quad \text{J-21}$$

$$21) |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sI}(j+1) \rangle|^2 = |\langle \bar{l}_I(j) | \hat{E}_{II} \cdot \vec{r} | h_{sI}(j) \rangle|^2 = 0 \quad \text{J-22}$$

A função de Wannier do orbital típico-s não se altera. Os únicos termos novos que se acrescentam envolvendo o orbital  $|h_{sI}\rangle$  são idênticos aos já calculados acima, os quais envolviam  $|h_{sIII}\rangle$ . Devido a simetria nas direções das ligações em relação ao eixo  $\vec{c}$ , os resultados para a contribuição paralela são idênticos, bastando incluí-los mais uma vez.

Com estes resultados obtivemos a expressão da p. 33, onde já utilizamos o valor do "overlap", S, como sendo 0,5.

APÊNDICE - L

DETALHES DO CÁLCULO PARA  $\Delta(\gamma_1, \gamma_2, \delta)$  NA RESPOSTA PERPENDICULAR

Seguimos o mesmo método que no apêndice anterior, com as mesmas aproximações, lembrando que agora não temos mais a simetria na direção das ligações em relação a direção de polarização. Apresentamos apenas os resultados para não tornar muito enfadonho:

$$\begin{aligned}
 1) \quad & \langle l_I^-(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_I^-(j) \rangle - \langle l_I(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_I(j) \rangle = \\
 & = (-2\gamma_1^2 - 2\gamma_2^2) \langle l_I(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_I(j) \rangle + \\
 & + \left( 2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 \frac{1+\delta}{1-\delta} \right) \langle b_{II,III} / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / b_{II,III} \rangle \frac{d}{2} + \\
 & + (2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \epsilon_{\perp y}^2 \left( b + \frac{d}{2} \right) + \frac{\beta \gamma_1 \gamma_2}{\sqrt{1-\delta^2}} \times \\
 & \times \left[ 2\epsilon_p \text{Inps} \frac{\sqrt{3}}{3} + \frac{d}{2} \right] \epsilon_{\perp y}^2 \left( b + \frac{d}{2} \right) \quad \text{L-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2) \quad & \langle b_{I,II}^-(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / b_{I,II}^-(j) \rangle - \langle b_{I,II}(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / b_{I,II}(j) \rangle = \\
 & = -2\gamma_1^2 \langle b_{I,II}(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / b_{I,II}(j) \rangle \frac{d}{2} + \\
 & + 2\gamma_2^2 \langle l_{II}(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_{III}(j) \rangle + 2\gamma_1^2 \epsilon_{\perp y}^2 \left( b + \frac{d}{2} \right)^2 \quad \text{L-2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 3) \quad & \langle l_{II}^-(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_{II}^-(j) \rangle - \langle l_{II}(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_{II}(j) \rangle = \\
 & = -(2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \langle l_{II}(j) / (\hat{E}_\perp \cdot \vec{r})^2 / l_{II}(j) \rangle +
 \end{aligned}$$

$$+ \left( 2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 \frac{1+s}{1-s} \right) \langle b_{III,IV} | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{III,IV} \rangle \frac{d}{2} \quad L-3$$

$$4) \langle b_{II,III}^-(j) | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{II,III}^-(j) \rangle \frac{d}{2} = \langle b_{II,III}(j) | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{II,III}(j) \rangle \frac{d}{2} =$$

$$= -2\gamma_1^2 \langle b_{II,III} | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{II,III} \rangle \frac{d}{2} + 2\gamma_1 \times$$

$$\times \left[ \langle l_I | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / l_I \rangle + \epsilon_{LY}^2 \left( b + \frac{\alpha}{2} \right) \right] \quad L-4$$

$$5) \langle l_{III}^-(j) | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / l_{III}^-(j) \rangle - \langle l_{III}(j) | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / l_{III}(j) \rangle =$$

$$= (-2\gamma_1^2 - 2\gamma_2^2) \langle l_{III} | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / l_{III} \rangle +$$

$$+ \left( 2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 \frac{1+s}{1-s} \right) \langle b_{I,II} | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{I,II} \rangle \frac{d}{2} +$$

$$+ (2\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \epsilon_{LY}^2 \left( b + \frac{\alpha}{2} \right)^2 + \frac{\rho \gamma_1 \gamma_2}{\sqrt{1-s^2}} \times$$

$$\times \left[ 2\epsilon_{\rho} \frac{\sqrt{3}}{3} \text{Inps} + \frac{d}{2} \right] \epsilon_{LY}^2 \left( b + \frac{\alpha}{2} \right) \quad L-5$$

$$6) \langle b_{III,IV}^-(j) | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{III,IV}^-(j) \rangle \frac{d}{2} - \langle b_{III,IV}(j) | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 /$$

$$| b_{III,IV}(j) \rangle \frac{d}{2} = -2\gamma_2^2 \langle b_{III,IV} | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / b_{III,IV} \rangle \frac{d}{2} +$$

$$+ 2\gamma_1^2 \langle l_{II} | (\hat{E}_L \cdot \vec{r})^2 / l_{II} \rangle \quad L-6$$

$$7) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_L \cdot \vec{r} / b_{I,II}^-(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\sqrt{1+s} \sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\beta^2 \alpha^2 \text{Inps}^2}{6(1+s)} \quad L-7$$

$$8) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_L \cdot \vec{r} / b_{I,II}^-(j) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\sqrt{1+s} \sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\beta^2 \alpha^2 \text{Inps}^2}{6(1+s)} \quad L-8$$

$$9) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_L \cdot \vec{r} / h_{s,II}(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\sqrt{1+s} \sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{(2\alpha^2 - 1) \text{Inps}^2}{12} \quad L-9$$

$$10) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s II(j) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{(2\alpha^2-1)^2}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-10}$$

$$11) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{II,III}(j+1) \rangle|^2 = |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{II,III}(j) \rangle|^2 = \\ = \left\{ \gamma_1 \epsilon_{1Y} \left( b + \frac{d}{2} \right) + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s^2}} \left[ 2 \epsilon_{1Y} \epsilon_{1Y} \frac{\sqrt{3}}{3} \text{Inps} + \epsilon_{1Y} \frac{d}{2} \right] \right\} \quad \text{L-11}$$

$$12) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s III(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{(3\beta^2-1)^2}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-12}$$

$$13) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s III(j) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} - \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{(3\beta^2-1)^2}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-13}$$

$$14) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{III}(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\beta^2(1-\cos\phi)}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-14}$$

$$15) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_{III}(j) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} - \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\beta^2(1-\cos\phi)}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-15}$$

$$16) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{III,IV}(j+1) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} \text{Inps}^2 \quad \text{L-16}$$

$$17) |\langle l_I^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{III,IV}(j) \rangle|^2 = \left( \frac{\gamma_1}{\sqrt{1+s}} - \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s}} \right)^2 \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} \text{Inps}^2 \quad \text{L-17}$$

$$18) |\langle l_{II}^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s I(j+1) \rangle|^2 = \frac{A^+ \beta^4}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-18}$$

$$19) |\langle l_{II}^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | h_s I(j) \rangle|^2 = \frac{A^- \beta^4}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-19}$$

$$20) |\langle l_{II}^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_I^-(j+1) \rangle|^2 = \frac{A^+ \beta^2(1-\cos\phi)}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-20}$$

$$21) |\langle l_{II}^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | l_I^-(j) \rangle|^2 = \frac{A^- \beta^2(1-\cos\phi)}{12} \text{Inps}^2 \quad \text{L-21}$$

$$22) |\langle l_{II}^-(j) | \hat{E}_\perp \cdot \vec{r} | b_{I,II}(j+1) \rangle|^2 = \frac{A^+ \beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} \text{Inps}^2 \quad \text{L-22}$$

$$23) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | b_{I, II}(j) \rangle|^2 = A^- \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} I_{npS}^2 \quad L-23$$

$$24) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | b_{II, III}(j+1) \rangle|^2 = A^- \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} I_{npS}^2 \quad L-24$$

$$25) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | b_{II, III}(j) \rangle|^2 = A^+ \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} I_{npS}^2 \quad L-25$$

$$26) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | h_{sIII}(j+1) \rangle|^2 = A^- \frac{\beta^4}{12} I_{npS}^2 \quad L-26$$

$$27) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | h_{sIII}(j) \rangle|^2 = A^+ \frac{\beta^4}{12} I_{npS}^2 \quad L-27$$

$$28) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | \lambda_{III}(j+1) \rangle|^2 = A^- \frac{\beta^2 (1 - \cos \phi)}{12} I_{npS}^2 \quad L-28$$

$$29) |\langle \lambda_{II}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | \lambda_{III}(j) \rangle|^2 = A^+ \frac{\beta^2 (1 - \cos \phi)}{12} I_{npS}^2 \quad L-29$$

$$30) |\langle \lambda_{III}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | h_{sI}(j+1) \rangle|^2 = A^- \frac{(3\beta^2 - 1)^2}{12} I_{npS}^2 \quad L-30$$

$$31) |\langle \lambda_{III}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | h_{sI}(j) \rangle|^2 = A^+ \frac{(3\beta^2 - 1)^2}{12} I_{npS}^2 \quad L-31$$

$$32) |\langle \lambda_{III}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | \lambda_I(j+1) \rangle|^2 = A^{(\mp)} \frac{\beta^2 (1 - \cos \phi)}{12} I_{npS}^2 \quad L-32$$

$$33) |\langle \lambda_{III}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | b_{I, II}(j+1) \rangle|^2 = \left\{ \gamma_1 \epsilon_{1y} \left( \frac{b+d}{2} \right) + \frac{\gamma_2}{\sqrt{1-s^2}} \left[ 2\epsilon \rho \frac{\sqrt{3}}{3} I_{npS} + \frac{d}{2} \right] \epsilon_{1y} \right\}^2 \quad L-31$$

$$34) |\langle \lambda_{III}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | h_s(j+1) \rangle|^2 = A^{(\pm)} \frac{(4\beta^2 - 1)^2}{12} I_{npS}^2 \quad L-34$$

$$35) |\langle \lambda_{III}^-(j) | \hat{E}_{\perp, \vec{r}} | b_{II, III}(j+1) \rangle|^2 = A^{(\pm)} \frac{\beta^2 \alpha^2}{6(1+s)} I_{npS}^2 \quad L-35$$

$$36) |\langle l_{III}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | b_{III, II}(j_{j+1}^+) \rangle|^2 = A^{(+)} \frac{\beta^2 \alpha^2}{24(1+s)} I_{nps}^2 \quad L-36$$

$$37) |\langle b_{I, II}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | b_{II, III}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \frac{\gamma_1^2}{12(1+s)} \beta^2 (1-\cos\phi) I_{nps}^2 \quad L-37$$

$$38) |\langle b_{I, II}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | h_{s, III}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \gamma_1^2 \frac{\alpha^2}{6} (1-\cos\phi) I_{nps}^2 \quad L-38$$

$$39) |\langle b_{I, II}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | l_{II}(j-1) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = |\langle b_{I, II}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | l_{II}(j) \rangle|^2 =$$

$$= \left\{ \frac{\gamma_2 \epsilon_{\perp} \gamma}{2\sqrt{1-s^2}} \left[ 2\epsilon\rho \frac{\sqrt{3}}{3} I_{nps} + \frac{d}{2} \right] + \gamma_2 \epsilon_{\perp} \gamma \left( b_{I, II} \frac{d}{2} \right) \right\}^2 \quad L-39$$

$$40) |\langle b_{I, II}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | b_{III, II}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \frac{\gamma_1^2 \beta^2 (1-\cos\phi)}{12(1+s)} I_{nps}^2 \quad L-40$$

$$41) |\langle b_{II, III}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | h_{s, I}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \gamma_1^2 \frac{\alpha^2}{6} (1-\cos\phi) I_{nps}^2 \quad L-41$$

$$42) |\langle b_{II, III}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | l_{I}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \left\{ \frac{\gamma_2 \epsilon_{\perp} \gamma}{2\sqrt{1-s^2}} \times \right.$$

$$\left. \times \left[ 2\epsilon\rho \frac{\sqrt{3}}{3} I_{nps} + \frac{d}{2} \right] + \gamma_2 \epsilon_{\perp} \gamma \left( b + \frac{d}{2} \right) \right\}^2 \quad L-42$$

$$43) |\langle b_{II, III}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | b_{I, II}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \gamma_1^2 \frac{\beta^2 (1-\cos\phi)}{12(1+s)} I_{nps}^2 \quad L-43$$

$$44) |\langle b_{II, III}(j) | \hat{E}_{\perp} \cdot \vec{r} | b_{III, II}(j_{j-1}^-) \rangle_{\frac{d}{2}}|^2 = \frac{\gamma_1^2 \beta^2 (1-\cos\phi)}{12(1+s)} I_{nps}^2 \quad L-44$$

as demais interações são nulas.

Como no caso paralelo, para incluirmos as contribuições devido a  $|hs_i\rangle$  somamos mais uma vez os elementos de matriz que envolvem este orbital.

Reunindo estes resultados, após algumas simplificações, obtivemos a expressão para  $\Delta_{\perp}(s, \gamma_1, \gamma_2)$  que aparece na p. 33 .

REFERÊNCIAS

- (1) D. Weaire e M. F. Thorpe, Phys. Rev. B4, 2508 (1971).
- (2) W. A. Harrison, Phys. Rev. B8, 4487 (1973).
- (3) W. A. Harrison e S. Ciraci, Phys. Rev. B10, 1516 (1974).
- (4) J. C. Phillips. Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press, New York, 1973.
- (5) J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- (6) Michael D'Keeffe e Alexandra Navrotsky. Structure and Bonding in Crystals - I, Academic Press, New York (1981).
- (7) R. N. Nucho, J.G. Ramos e P.A. Wolff, Phys. Rev. B17(4), 1843 (1978).
- (8) R. N. Nucho, J. G. Ramos e P. A. Wolff, Phys. Rev. B17(4), 4835 (1978).
- (9) R. N. Nucho, Tese de PhD, apresentada em 1977 no MIT.
- (10) J. A. van Vechten, Phys. Rev. 182, 891 (1969).
- (11) G. G. Hall, Philos. Mag. 3, 429 (1958).
- (12) C. A. Coulson, L. R. Redei e D. Stocker, Proc. Roy. Soc. 270, 377 (1962).
- (13) L. Landau e E. Lifchitz. Electrodynamique des Milieux Continus, ed. MIR, Moscou (1969).
- (14) J. D. Jackson. Classical Electrodynamics, John Wiley e Sons, New York, 2ª ed. (1975).
- (15) P. Roman. Advanced Quantum Theory, Addison-Wesley Publishing Company (1965), apêndice 4.



- (16) D. Brust, Phys. Rev. 134, A1337 (1964).
- (17) Notas de aula do curso ministrado por P. A. Wolff no MIT em 1973 .
- (18) N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
- (19) F. Herman e S. Skillman. Atomic Structure Calculations, Prentice-Hal Inc., New York (1963).
- (20) J. D. Joannopoulos e Kastner, Sol. State Comm. 17, 221 (1975).
- (21) P. Bammes et al, Phys. Stat. Sol. (b) 49, 561 (1972).
- (22) J. D. Joannopoulos et al, Phys. Rev. B11, 2186 (1975).
- (23) J. L. Powell e B. Crasemann. Quantum Mechanics, Addison-Wesley Publishing Company.
- (24) P. M. Platzman e P. A. Wolff. Waves and Interactions in Solid State Plasmas, Academic Press, New York (1973).
- (25) J. M. Luttinger e W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955), apêndice B.
- (26) K. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 27, 1475 (1969).
- (27) K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466 (1972).
- (28) H. R. Philipp e H. Ehrenreich, Phys. Rev. 129, 1550 (1963).
- (29) J. Pankove. Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, New York (1971).

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Espectros de  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  e de  $\text{Im } \epsilon^{-1}$  do Si e do GaAs (28).
- Figura 2 - Os dois átomos da célula primitiva do C com os oito híbridos envolvendo-os e apontando para a direção de seus vizinhos mais próximos, juntamente com os parâmetros de Hall-Weaire (9).
- Figura 3 - Estrutura hexagonal do Se(Te).
- Figura 4 - a) Representação esquemática dos orbitais híbridos tipo-s, tipo-p e orbital isolado l; b) interações intra-cadeia destes orbitais na cadeia helicoidal do Se(Te), utilizando o modelo "tight-binding" (22).
- Figura 5 - a) Célula unitária trigonal do Se e Te; b) estrutura cúbica simples do Se e Te derivada da estrutura trigonal por pequenas distorções (22).
- Figura 6 - a) Arranjo dos orbitais p e l na rede cúbica simples do Se(Te); b) modelo unidimensional de interação inter-cadeias para o Se(Te) (22).
- Figura 7 - Interações possíveis das funções p entre vizinhos mais próximos numa rede cúbica simples (22).
- Figura 8 - Estrutura do C (1).
- Figura 9 - Função Generalizada de Wannier para estruturas tetraédricas ao longo da ligação j (9).
- Figura 10- As duas Funções Generalizadas de Wannier para estruturas tetraédricas ao longo das ligações j e j' (8,9).
- Figura 11- Gráficos de  $N_{ef}$  versus  $\omega$  para o Se e o Te nas direções paralela e perpendicular ao eixo cristalino c.

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores experimentais de  $\epsilon_1(0)$ , Z e G, valores teóricos do parâmetro  $\gamma$  e do "gap"  $\hbar\bar{\omega}$ , valores calculados para P, Q e R e valores  $\gamma$  obtidos por Nucho et al (7,9) para os semicondutores do grupo IV.
- Tabela 2 - Valores de  $\gamma$  para os semicondutores do grupo IV, calculados através dos parâmetros  $V_1$  e  $V_2$  obtidos da literatura(7).
- Tabela 3 - Valores experimentais de  $\epsilon_1(0)$ , Z e G, valores teóricos do parâmetro  $\gamma$  e do "gap"  $\hbar\bar{\omega}$ , valores calculados para P, Q e R e valores de  $\gamma$  obtidos por Nucho et al (7,9) para os semicondutores III-V (estrutura "zinc-blend").
- Tabela 4 - Valores experimentais de  $\epsilon_1(0)$ , valor de D obtido através da fórmula empírica de van Vechten (10), e valores de  $\gamma$  obtidos utilizando o "exchange" de Slater com e sem o parâmetro  $\alpha$ .
- Tabela 5 - Parâmetros intra-cadeia e inter-cadeias obtidos por Joanopoulos et al(22) utilizando modelo "tight-binding".
- Tabela 6 - Valores experimentais de  $\epsilon_1(0)$  e Z, valores de D obtidos pela fórmula empírica de van Vechten (10) e através dos gráficos experimentais e respectivos valores teóricos de Z obtidos considerando apenas as interações intra-cadeia no Se(e Te).
- Tabela 7 - Valores dos parâmetros  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  e dos "gaps" entre bandas,  $\Delta_{al}$  e  $\Delta_{bl}$ , do Se e do Te, obtidos utilizando o fator D obtido dos gráficos experimentais e da fórmula empírica de van Vechten (10).

Tabela 8 - Valores de  $\gamma_2$  e do "gap" entre as bandas a e l obtidos para o Se e o Te, desprezando a contribuição de  $\gamma_1$ , considerando o fator D de van Vechten (10) e o calculado através dos gráficos experimentais.

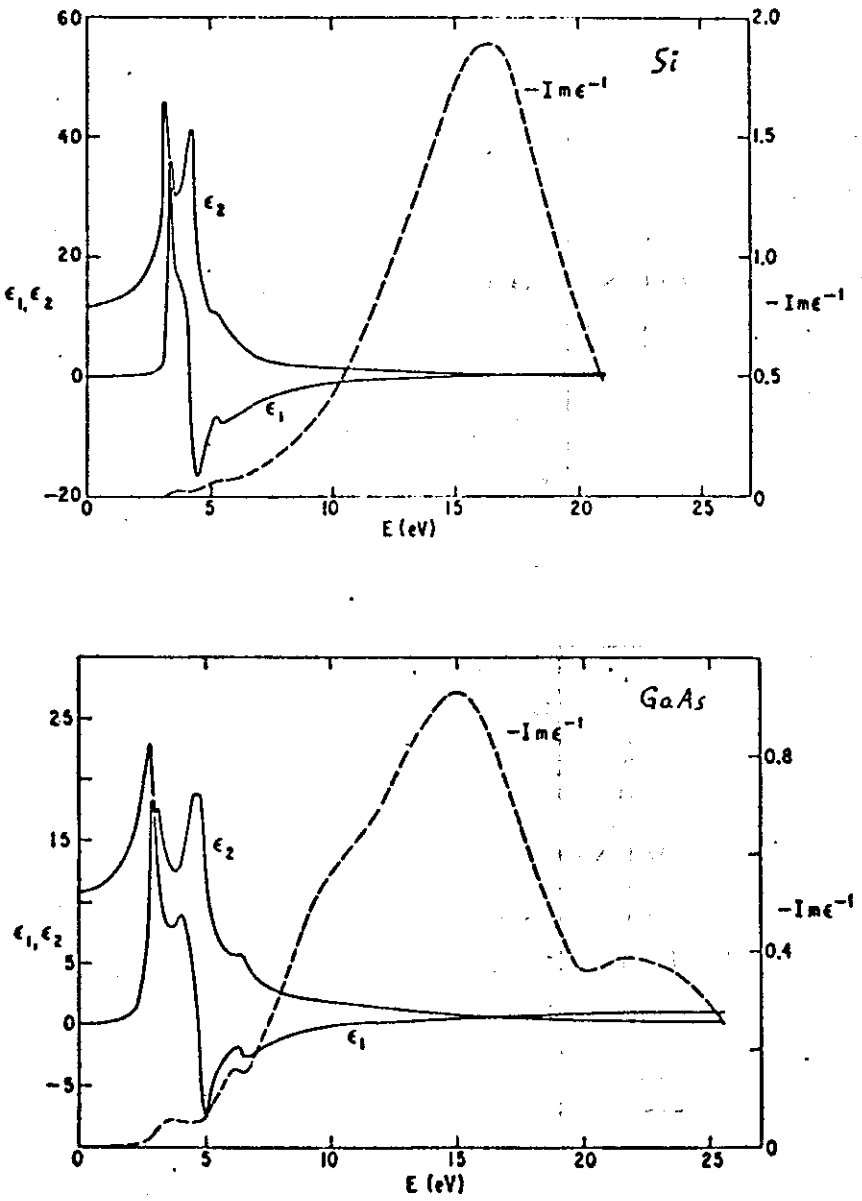


Fig. 1

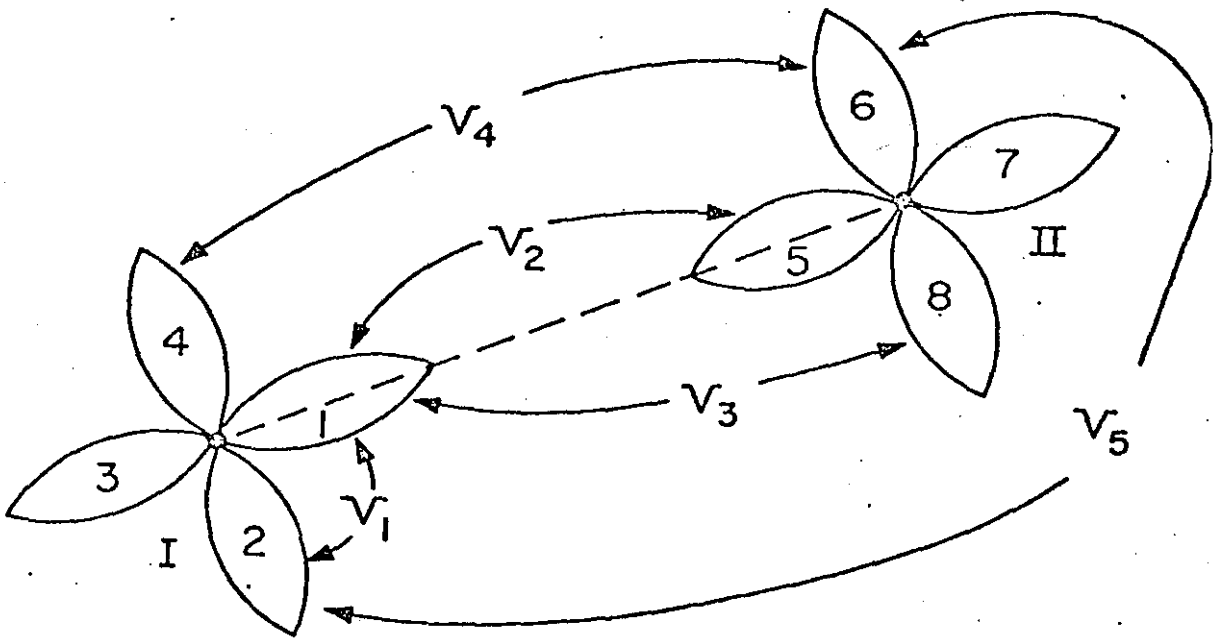


Fig. 2

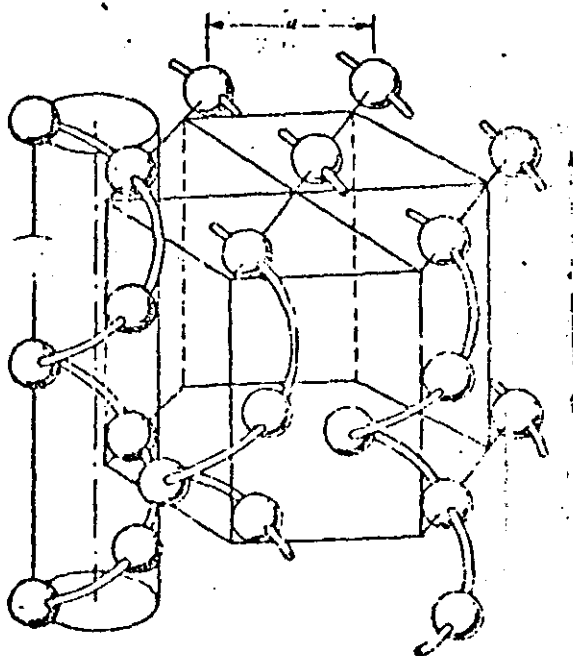


Fig. 3

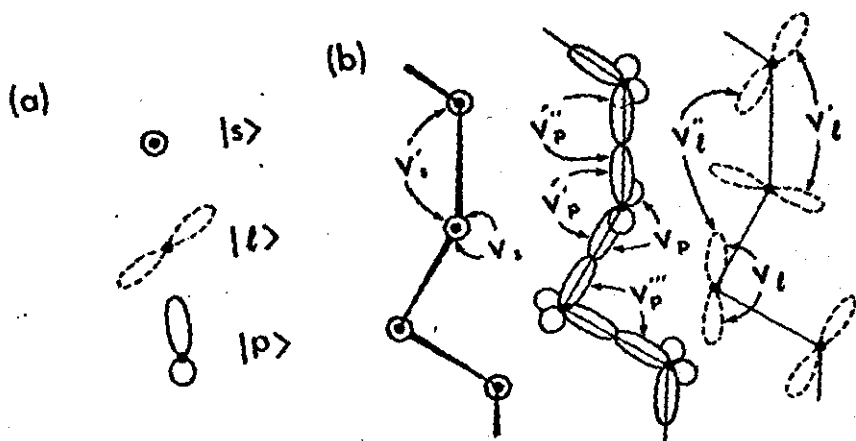


Fig. 4



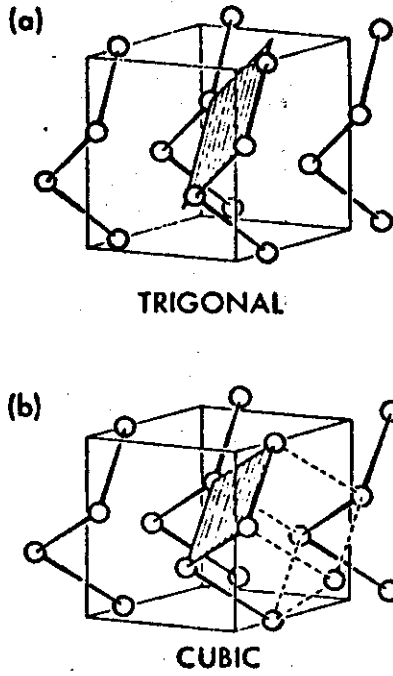
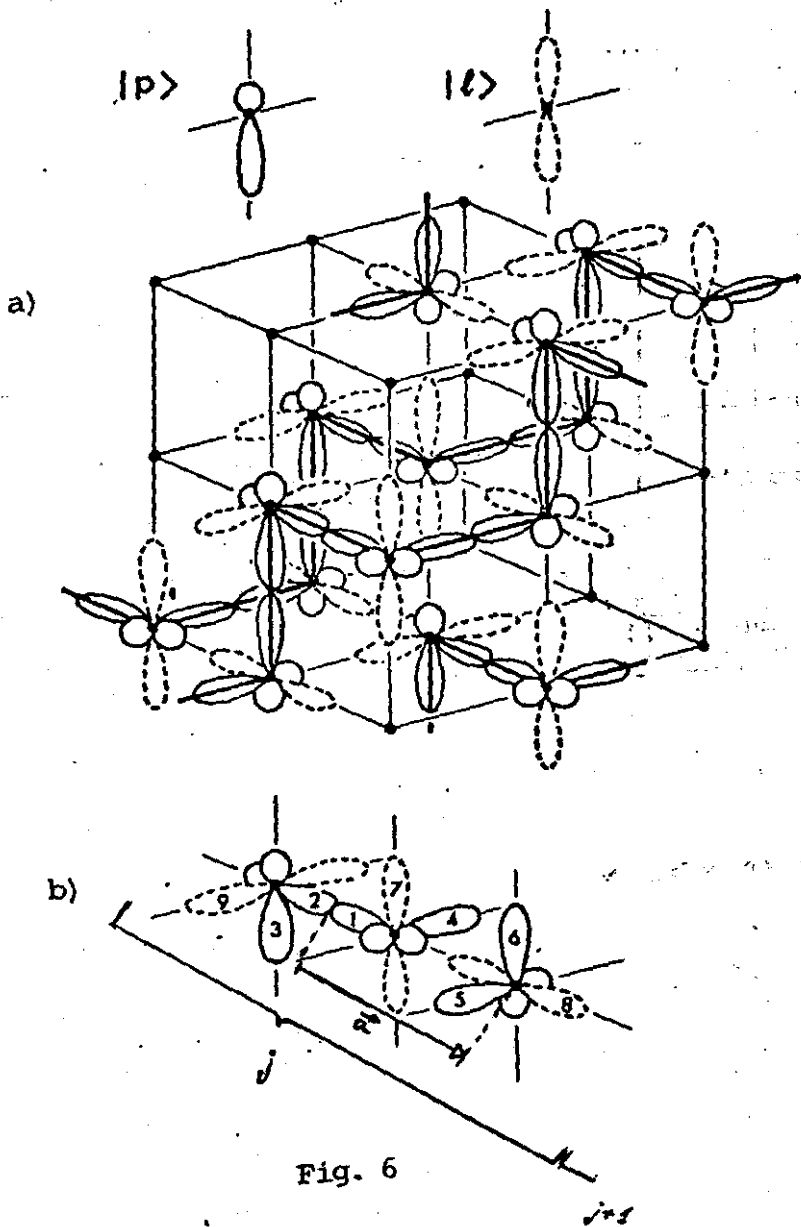


Fig. 5



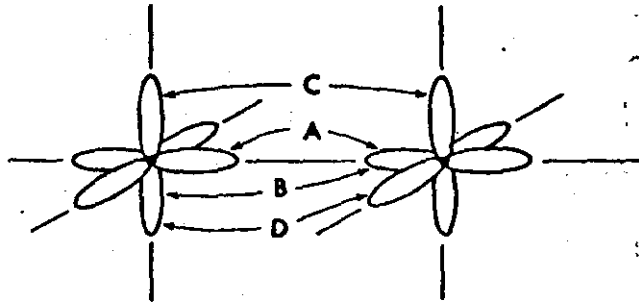


Fig. 7

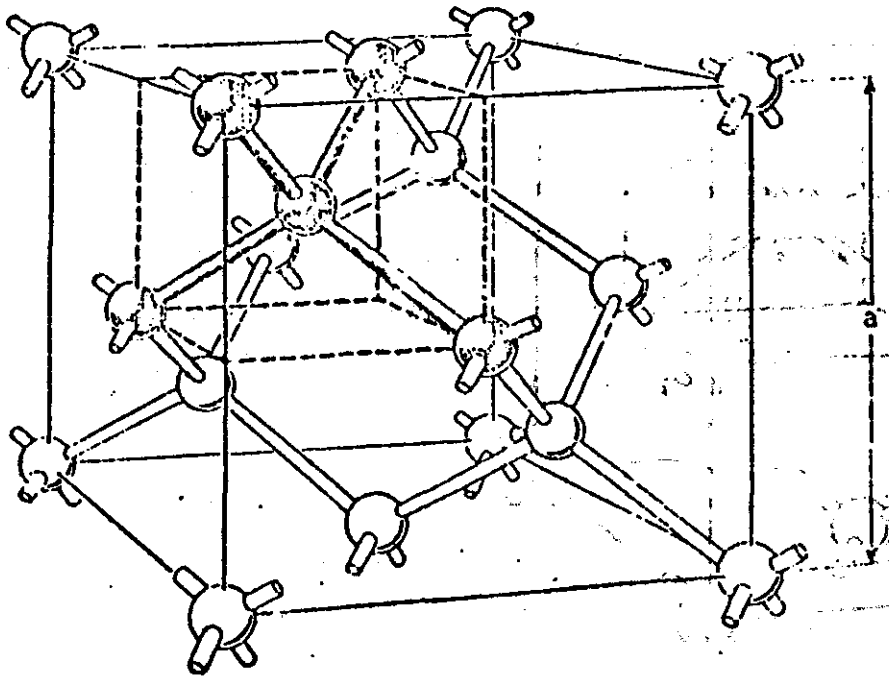


Fig. 8

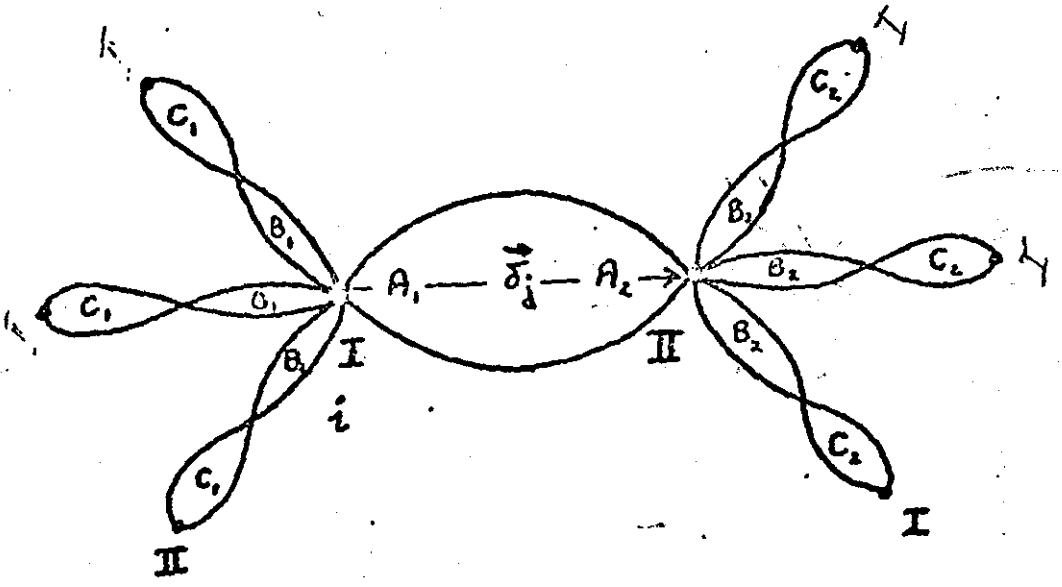


Fig. 9

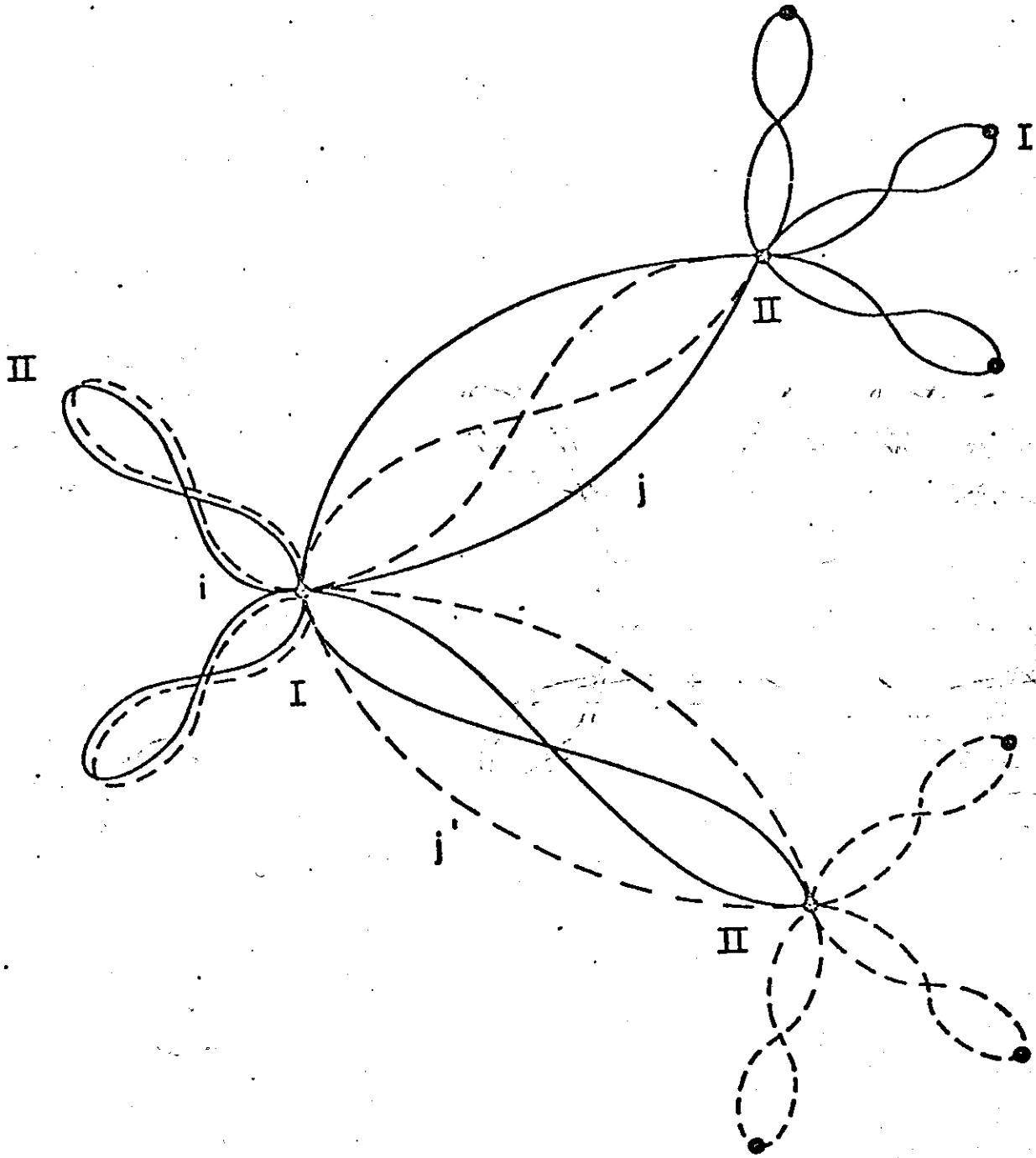


Fig. 10

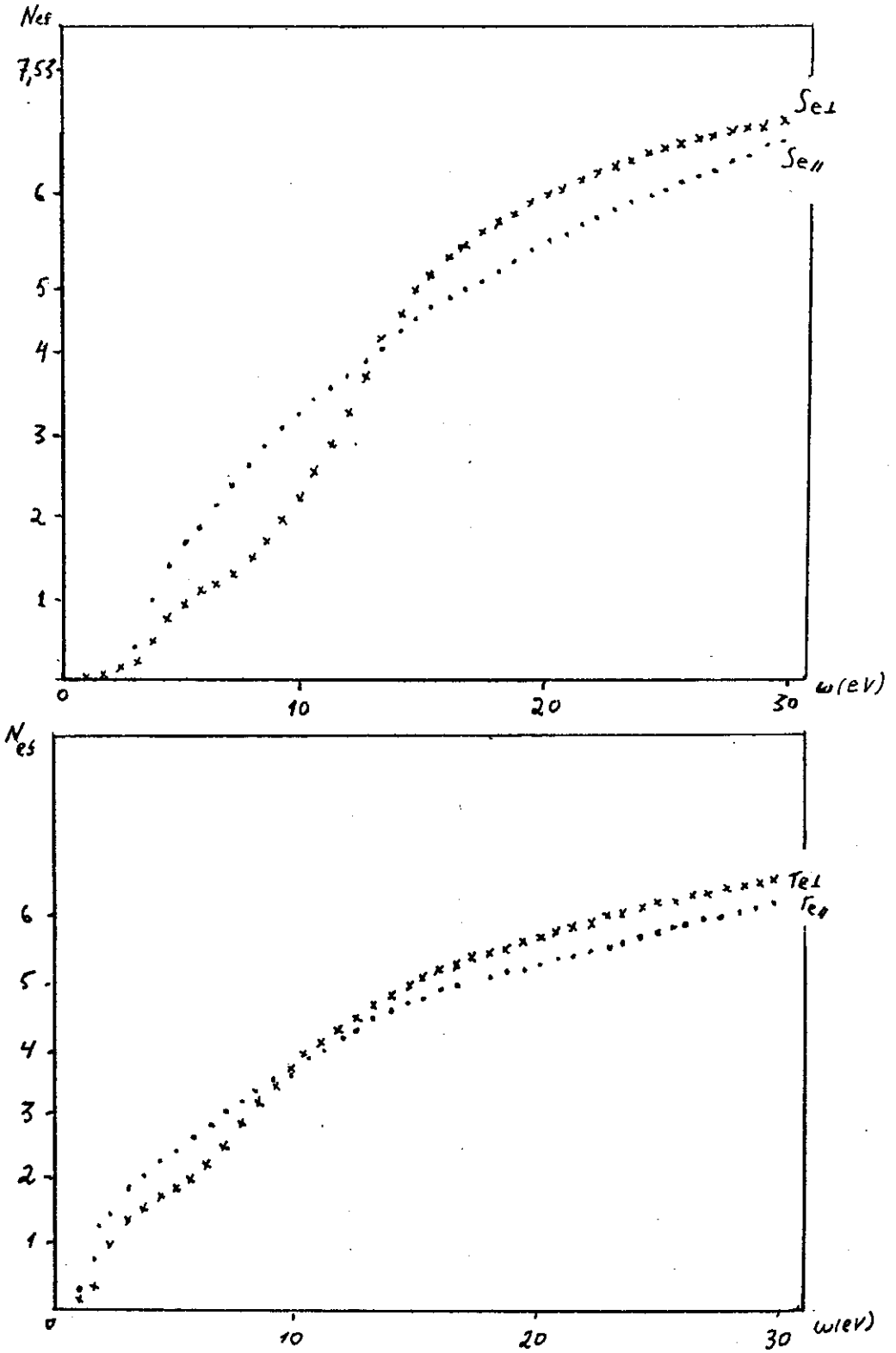


Fig. 11

TABELA - 1

	$\epsilon(0)_{\text{exp}}^{\dagger}$	$Z_{\text{exp}}^*$	$G_{\text{exp}}^*$	$\gamma$	$\gamma^{**}$	$P(10^{-16} \text{cm}^2)$	$Q(10^{-16} \text{cm}^2)$	$R(10^{-16} \text{cm}^2)$	$\hbar\bar{\omega}(\text{eV})$
C	5,7	4,50	0,20	0,127	0	1,018	2,088	17,730	15,4
Si	12,0	9,46	1,71	0,209	0,16	2,399	5,360	35,444	5,3
Ge	16,0	11,25	3,75	0,204	0,18	2,576	5,862	37,273	5,5

$\dagger$  referência 7

\* calculados através dos espectros da referência 28

\*\* valores obtidos por Nucho et al (7,9)



TABELA - 2

$\gamma_S \neq 0$

	C	Si	Ge
Pandey e Phillips		0,12	0,17
Chadi e Cohen	0,09	0,13	0,17
Harrison	0,09	0,25	0,17
Harrison e Ciraci	0,12	0,28	0,32
Weaire e Thorpe			0,16
Hirabayashi	0,12	0,18	0,23

Esta tabela foi extraída da referência 7.

TABELA - 3

	$\epsilon(0)^\dagger_{\text{exp}}$	$Z^*_{\text{exp}}$	$G^*_{\text{exp}}$	$\gamma$	$\gamma^{**}$	$P(10^{-16} \text{ cm}^2)$	$Q(10^{-16} \text{ cm}^2)$	$R(10^{-16} \text{ cm}^2)$	$\hbar\omega(\text{eV})$
GaP	9,1	6,26	1,84	0,121	0,150	2,01	5,08	54,14	7,2
GaAs	10,9	7,29	2,61	0,123	0,156	2,20	5,42	55,76	6,8
InAs	12,3	7,79	3,51	0,122	0,160	2,39	5,97	62,89	6,1
InSb	15,7	9,28	5,42	0,125	0,174	2,77	6,54	71,16	5,3

$\dagger$  referência 7

\* Calculados através dos espectros da referência 2\*

\*\* valores obtidos por Nucho et al (7,9)

TABELA - 4

	$\epsilon_{\frac{1}{2}}^{\dagger}(0)_{\text{exp}}$	D	$\gamma$	$\gamma^*$
ZnS	8,3	1,075	0,141	0,128
ZnSe	8,1	1,175	0,130	0,111
ZnTe	9,7	1,225	0,132	
CdTe	10,9	1,300	0,138	

$\dagger$  referência 29

\* cálculos feitos utilizando o parâmetro  $X_{\infty}$  no "exchange" de Slater

TABELA - 5

	Se	Te
$v_s$	-13,1	-10,6
$v'_s$	-1,1	-0,7
$v_p$	-0,2	-1,0
$v'_p$	0	0
$v''_p$	3,4	2,2
$v_{lp}$	0,7	1,0
$v'''_p$	0,4	0,2
$v_l$	-1,0	-1,2
$v'_l$	0,2	0,2
$v''_l$	0,1	0,1

Esta tabela foi extraída da ref. 22, na qual o parâmetro que chamamos de  $v_{lp}$  é chamado de  $U_{lp}$ . A unidade dos parâmetros é eV.

TABELA - 6

	$\epsilon_1^{\uparrow}(0)_{\text{exp}}$	$Z_{\text{exp}}^*$	D	Z	$D^{\text{VV}}$	$Z^{\text{VV}}$
Se <sub>2</sub>	13,3	7,4	1,10	2,71	1,25	3,1
Se <sub>1</sub>	8,0	4,2	1,14	2,8	1,25	3,1
Te <sub>2</sub>	36	16,1	1,03	3,6	1,46	5,1
Te <sub>1</sub>	23	9,9	1,09	3,8	1,46	5,1

$\uparrow$  referência 21

\* cálculo feito utilizando os espectros experimentais (21)

TABELA - 7

	Se	Te
$\gamma_1$	0,207	complexo
$\Delta_{bl} \text{ (eV)}$	0,61	complexo
$\gamma_2$	0,213	0,248
$\Delta_{al} \text{ (eV)}$	2,32	2,85
$\gamma_1^{vv}$	0,815	0,238
$\Delta_{bl}^{vv} \text{ (eV)}$	0,61	2,98
$\gamma_2^{vv}$	0,202	0,216
$\Delta_{al}^{vv} \text{ (eV)}$	2,46	3,28

$$\gamma_1(\text{Te}) = 0 \quad \Rightarrow \quad D^k = D^v = 1,389, \quad \gamma_2 = 0,219, \quad \Delta_{al} \text{ (eV)} = 3,23$$

o índice "vv" refere-se aos cálculos baseados no valor de D calculado através da fórmula empírica de van Vechten (10)

TABELA - 8

	D	$\gamma_2$	$\Delta_{al}$ (eV)	$\hbar\bar{\omega}$ (eV)	$D^{vv}$	$\gamma_2^{vv}$	$\Delta_{al}^{vv}$ (eV)	$\hbar\bar{\omega}$ (eV)
Se <sub>//</sub>	1,10	0,18	2,8	6,7	1,25	0,16	3,0	7,2
Se <sub>⊥</sub>	1,14	0,14	3,5	9,1	1,25	0,12	4,1	9,6
Te <sub>//</sub>	1,03	0,25	2,8	4,0	1,46	0,21	3,3	4,7
Te <sub>⊥</sub>	1,09	0,26	2,7	5,2	1,46	0,21	3,4	6,0

o índice "vv" refere-se aos cálculos baseados no valor de D calculado através da fórmula empírica de van Vechten(10)