

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL DE MUITOS CORPOS**

**APLICADA AO SILÍCIO DIAMANTE**

**IGNEZ MARONE**

**ORIENTADOR:**

**PROF. DR. R. E. BRUNS (INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP)**

**COORIENTADORES:**

**PROF. DR. M. M. SHUKLA (DEPARTAMENTO DE FÍSICA - UNESP FC, BAURU)**

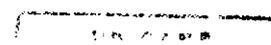
**PROF. DR. J. N. MURRELL (SCHOOL OF CHEMISTRY AND MOLECULAR  
SCIENCES, UNIVERSITY OF SUSSEX, FALMER,  
BRIGHTON, INGLATERRA)**

**TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA  
DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS,  
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS.**

**CAMPINAS  
- 1997 -**



M347E



em.001129080

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	
V.	Ex
F.º	34062
PROJ.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/05/98
N.º CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

M347f Marone, Ignez  
Função energia potencial de muitos corpos aplicada ao silício diamante / Ignez Marone - - Campinas, [SP : s.d.], 1997.

Orientador: Roy Edward Bruns  
Co-orientadores: Madan Moham Shukla  
John Norman Murrell

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química.

I. Empirica. 2. Semi-empirica. I. Bruns, Roy Edward. II. Shukla, Madan Moham. III. Murrell, John Norman. IV. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. V. Título.

Função energia potencial de muitos corpos aplicada ao silício diamante  
Ignez Marone  
1997

(34062/98)

## **AGRADECIMENTOS**

*Muitos foram os que colaboraram para este trabalho. Dentro do mesmo grau de importância, emprestaram-me seus conhecimentos através de proveitosas sugestões, juntamente com sua amizade. Lembro-me de todos e de quando vieram em meu auxílio.*

*Com vistas a uma tese, um projeto de pesquisa envolve pelo menos duas pessoas, orientador e orientado, ligados por um interesse comum. Alguém mais que colabore na investigação de modo direto, recebe a denominação de coorientador. No meu caso, além do orientador, Prof. Dr. R. E. Bruns, duas outras pessoas intervieram efetivamente: o Prof. Dr. M. M. Shukla e o Prof. Dr. J. N. Murrell. Tenho todos os três como orientadores de fato, mormente pelo muito que lhes devo e, dentro da área de atuação de cada um, pelo muito que me influenciaram.*

*Ao Prof. Dr. R. E. Bruns (IQ-UNICAMP), meu orientador no Instituto de Química da UNICAMP, devo meu vínculo a esse Instituto. Concordando em se responsabilizar por minha matrícula, entendeu meus anseios, honrando-me com sua confiança.*

*Embora já tivesse me voltado para a área de Estado Sólido, porém com o rumo ainda mal definido, devo ao Prof. Dr. M. M. Shukla (Departamento de Física, UNESP FC, Bauru), pela sugestão do tema, a oportunidade de ingressar no campo dos potenciais empíricos para semicondutores. Sua preciosa orientação nos primeiros*

*estudos teóricos, deu-me o conhecimento e a segurança para desenvolver a parte formal do trabalho. Além de orientador, sua lealdade faz-me tê-lo como amigo.*

*Esses dois professores, juntamente com o Prof. Milton Damato (IME-USP), foram os responsáveis pela minha ida à University of Sussex, Inglaterra, uma das fases mais felizes da minha vida profissional. Para lá fui, com a finalidade de completar o projeto de pesquisa.*

*Trabalhando naquela universidade, na School of Chemistry and Molecular Sciences - Mols, sob a segura supervisão do Prof. Dr. J. N. Murrell, devo a esse pesquisador a complementação do projeto de pesquisa. Sem o seu modelo de potencial, não teria finalizado este trabalho. Além do seu conhecimento, o Prof. Murrell presenteou-me com sua afeição, tratando-me com extrema gentileza, demonstrando-me sua confiança principalmente nos momentos difíceis.*

*Membros do seu grupo de pesquisa também me auxiliaram. Muito desta tese é fruto de sugestões das pessoas desse grupo. Dele faziam parte, naquela época:*

*o Dr. R. L. Johnston, atualmente na School of Chemistry, University of Birmingham, Inglaterra, cujos elegantes programas computacionais serviram-me como modelo de conduta. Suas valiosas sugestões, bem como nossas longas e, para mim, profícuas discussões, foram decisivas para minha compreensão do modelo,*

*o Dr. F. Y. Naumkin, atualmente no Dep. of Chemistry, University of Waterloo, Canadá, que revelou-se um grande amigo. Além do sincero companheirismo, suas sugestões relativas aos programas computacionais foram de inegável utilidade, poupando-me grandes aborrecimentos devidos à minha pouca experiência no assunto,*

*a minha querida Catherine Griffiths, que como eu empenhava-se em um projeto de pesquisa. Nossa convivência foi também preenchida por horas de calorosas discussões e por minhas indagações sem fim,*

*o meu caríssimo Alvaro Mombro, hoje no Laboratorio de Cristalografia, Facultad de Química, Universidad de la Republica, Uruguai, um ombro amigo que sempre me ouviu nos períodos de desalento,*

*e o Dr. B. R. Eggen, que no começo me emprestou seus programas computacionais para que eu pudesse me iniciar no projeto, além das inúmeras sugestões bibliográficas, tudo de grande valor.*

*Esse grupo hoje está desfeito. Certamente um outro existe agora, mas eu tive muita sorte e fui parte daquele feliz momento.*

*Agradeço também aos meus familiares pelo seu apoio, sobretudo à minha irmã, Yvone Tiberio Marone, que assumiu minhas responsabilidades no Brasil para que eu pudesse estudar no exterior.*

*Estendo meus agradecimentos ao Prof. Nelson de Freitas Marcondes, meu amigo desde a infância, cujas sugestões para o português sem dúvida tornaram o assunto deste trabalho mais compreensível, e*

*à Maria Cristina Andrezza Costa, pela companhia durante os anos de UNICAMP.*

*No exterior, esta tese foi parcialmente patrocinada pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, a quem externo minha profunda gratidão.*

## ÍNDICE

RESUMO		VI
ABSTRACT		VII
PREFÁCIO		VIII
CAPÍTULO 1 -	FUNÇÕES ENERGIA POTENCIAL	1
	1.1 Introdução	1
	1.2 Breve Revisão de Funções Energia Potencial	6
	1.3 O Modelo de Murrell	19
	1.4 Referências	24
CAPÍTULO 2 -	MODOS VIBRACIONAIS DA REDE CRISTALINA	27
	2.1 Introdução	27
	2.2 Teoria de Born-von Kármán	28
	2.3 A Estrutura Diamante	34
	2.4 Constantes de Força e Matriz Dinâmica para Diamante	39
	2.5 Solução da Equação Secular para a Estrutura Diamante	44
	2.6 Referências	51
CAPÍTULO 3 -	CONSTANTES ELÁSTICAS	52
	3.1 Introdução	52
	3.2 Tensão e Deformação	53
	3.3 Constantes Elásticas e a Lei de Hook	56
	3.4 Equações Dinâmicas do Som	60
	3.5 Método das Ondas Longas e as Constantes Elásticas para a Estrutura Diamante	64
	3.6 Referências	72
CAPÍTULO 4 -	CONSTANTES DE FORÇA COM UM POTENCIAL DE MUITOS CORPOS	73
	4.1 Introdução	73
	4.2 Constantes de Força para o Termo de Dois Corpos	75

	4.3	Constantes de Força para o Termo de Três Corpos	77
	4.4	Constantes de Força para o Termo de Quatro Corpos	82
	4.5	Constantes de Força para a Estrutura Diamante	91
	4.6	Referências	112
CAPÍTULO 5 -		ESTRATÉGIAS E METODOLOGIAS	113
	5.1	Introdução	113
	5.2	Metodologias	119
	5.2.1	Metodologia Dinâmica	120
	5.2.2	Metodologia de Seleção	130
	5.3	Referências	133
CAPÍTULO 6 -		RESULTADOS E DISCUSSÃO	136
	6.1	Introdução	136
	6.2	Otimização em relação a Frequências e Constantes Elásticas	139
	6.3	Outros Decaimentos	162
	6.4	Defeitos Pontuais e Energia de Formação de Vacância	173
	6.5	Conclusão	191
	6.6	Referências	196
APÊNDICE A		RELAÇÃO ENTRE A VELOCIDADE DO SOM E AS CONSTANTES ELÁSTICAS DE UM CRISTAL CÚBICO	198
APÊNDICE B		CONSTANTES DE FORÇA PARA UM POTENCIAL DE MUITOS CORPOS	203
	B-1	Derivadas do Termo de Três Corpos com o Modelo de Murrell	203
	B-2	Derivadas do Termo de Quatro Corpos com o Modelo de Murrell	205
	B-3	Produtos Matriciais Utilizados na Obtenção de Certas Derivadas do Termo de Quatro Corpos	209

## RESUMO

Investiga-se um modelo empírico de função energia potencial de muitos corpos, o modelo de Murrell, aplicado ao silício cristalino, sob alguns aspectos. O modelo, que se estende até quatro corpos, produziu funções que estabilizaram a estrutura diamante frente a outras estruturas cúbicas, conduzindo a constantes elásticas, curva de dispersão de fonons e energia de formação de vacância, com boa concordância com os valores experimentais.

Pesquisou-se o termo de três e de quartos corpos, ajustando-os a dois conjuntos de grandezas: {frequências de fonons, constantes elásticas e energia de formação de vacância} e {constantes de força e energia de formação de vacância}. Com o primeiro conjunto foi possível obter muitas funções satisfatórias. O segundo mostrou pouca flexibilidade. Investigou-se também o efeito de diferentes funções decaimento, no termo de três corpos. Essas, que se constituíram nas funções secante e tangente hiperbólica, além da exponencial, mostram-se mais ou menos equivalentes. Contudo, as hiperbólicas se sobrepõem em qualidade às exponenciais. O termo de quatro corpos, pelo menos com a metodologia adotada, teve pouca influência, a não ser no processo de otimização.

## ABSTRACT

An empirical many-body energy potential function - Murrell's model - applied to crystalline silicon was investigated. Several aspects were taken into account and the function was extended until the four body term. The model was able to generate a set of energy potential functions which stabilises the diamond phase of silicon, when compared to other cubic structures. With these functions, elastic constants, vacancy formation energy, and phonon dispersion curves were calculated, in good agreement with experimental values. In order to fit the three and four body terms, two sets of values were used: {phonon frequencies, elastic constants and vacancy formation energy} and {force constants and vacancy formation energy}. It was possible to generate many functions with the first set. The second one is less flexible. We also investigated the effect on the potential function, of several decay functions in the three body term. These were the exponential and hyperbolic functions, secant and tangent, which are more or less equivalent, though the hyperbolics are the best in quality. The only influence of the four body term was in the optimisation process, at least with regard to the methodology used in this work.

## PREFÁCIO

Certas investigações em física, química e ciência dos materiais requerem o conhecimento da energia total do sistema de átomos, como função das coordenadas atômicas. Os estudos da difusão e migração de defeitos, reconstrução de superfícies, determinação das coordenadas de uma reação, dispersão e interação de fonons, determinação de propriedades mecânicas e térmicas, são alguns exemplos.

Em alguns casos obteve-se um considerável progresso com cálculos quântico-mecânicos, particularmente o uso da teoria do funcional densidade local, que tem predito com sucesso as propriedades de certas estruturas.

Para sistemas com muitos átomos, é vantajoso usar potenciais interatômicos empíricos, com os quais se determinam energias e propriedades estruturais. Potenciais empíricos, construídos através de uma função matemática explícita, fornecem a energia total de um conjunto de átomos. Se a função for suficientemente fácil de calcular, é possível usá-la em sistemas reais relativamente complexos, porém com certa perda de exatidão nos resultados, quando comparados aos obtidos pelos métodos *ab initio*.

De um modo geral, as funções potenciais empíricas podem ser colocadas entre dois extremos: as simples ou par aditivas, como a função exponencial de Morse, o potencial '6-12' de Lennard-Jones e o potencial de Rydberg entre outras. Essas têm sido usadas para estudar sistemas constituídos por gases raros, metais simples e sistemas iônicos. Entretanto, semicondutores, cerâmicas e polímeros, que exibem ligação covalente, não são bem descritos com as funções potenciais tradicionais.

No outro extremo da classificação estão as funções complicadas, onde é difícil encontrar-se alguma função analítica útil. Entre esses dois extremos muitas outras funções têm sido pesquisadas, e a investigação de uma delas é a motivação deste trabalho.

A importância tecnológica dos semicondutores, nos dias atuais, fez crescer o interesse pelo estudo e compreensão de propriedades estruturais dos elementos do grupo 14, principalmente silício e germânio, que cristalizam em uma estrutura conhecida como diamante, na qual átomos vizinhos têm uma simetria tetraédrica. Muita atenção vem sendo dada ao estudo de defeitos pontuais em semicondutores, devido à relação direta de processos como a migração e a reação de dopantes, com a construção de dispositivos microeletrônicos. Também há interesse na estrutura de *microclusters* de semicondutores, estimulado pelo desejo de se estudar processos de crescimento.

Potenciais clássicos mostram-se inadequados para esse tipo de pesquisa, daí o intenso empenho em se desenvolver modelos de potenciais interatômicos para semicondutores, particularmente os potenciais de muitos corpos. Estes *estabilizam a estrutura diamante* e não pertencem a nenhum dos extremos da classificação anteriormente mencionada. Potenciais puramente par aditivos não se têm mostrado eficientes, já que favorecem as estruturas compactas, estabilizando-as. Não favorecem as estruturas abertas, como a tetraédrica do silício. Há evidências de que mesmo para sólidos compactados, potenciais par aditivos superestimam a temperatura de fusão, não conseguem reproduzir corretamente a reconstrução de superfícies e predizem, em contradição com os valores experimentais, o mesmo valor, tanto para a energia de formação de uma vacância quanto para a energia de coesão. Para as estruturas cúbicas, a relação de Cauchy entre as constantes elásticas  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , dada por  $C_{12} = C_{44}$ , que deveria valer para potenciais par aditivos, nem sempre é obedecida.

O objetivo desta tese é o estudo de um desses potenciais empíricos de muitos corpos, o potencial de Murrell, e sua aplicação ao silício cristalino. Pretendeu-se com este trabalho explorar o modelo, através diferentes metodologias, de modo a se obter funções potenciais suficientemente globais, utilizáveis em simulações, cálculos de propriedades estruturais e energia de defeitos. Além disso, estuda-se pela primeira vez o efeito do termo de quatro corpos na função potencial total.

No Capítulo 1, juntamente com uma breve revisão de funções para a energia potencial, descrevemos o modelo de Murrell em estudo.

Aplicando a teoria de Born-von Kármán discorremos, no Capítulo 2, sobre os modos vibracionais dos átomos em um cristal, expondo todo o formalismo matemático envolvido. Dá-se especial atenção à construção da matriz dinâmica  $D$  para a estrutura diamante, considerando-se o vetor de onda  $q$  ao longo de certas direções de alta simetria. Para essa mesma estrutura, e nessas mesmas direções, também se dá atenção às soluções da equação secular  $|D - \omega^2 I| = 0$ .

O Capítulo 3 trata das propriedades elásticas de um cristal cúbico, visto como um meio contínuo, homogêneo, através do qual ondas acústicas planas se propagam. Enfatiza-se a aproximação denominada ‘Método das Ondas Longas’ aplicando-a a estrutura diamante, a fim de se obter a expressão de cada constante elástica. Particularmente, a seção final do capítulo expõe os detalhes matemáticos do método.

É no Capítulo 4 que são deduzidas as equações para as constantes de força de um sistema de átomos, cuja posição se constitui no conjunto  $\{r\}$  dos vetores posição. Para tanto, considera-se um potencial empírico  $V(\{r\})$ , de muitos corpos, com o qual a energia total do sistema é obtida. O formalismo desenvolvido, que se estende até quatro corpos, é posteriormente aplicado ao modelo de Murrell.

Metodologias e estratégias para o cálculo de propriedades do silício na estrutura diamante são relatadas no Capítulo 5 onde, de forma resumida, também se descrevem os programas computacionais especialmente desenvolvidos.

O Capítulo 6, último deste trabalho, é o dos resultados. Lá, os resultados expostos são simultaneamente discutidos e comparados. Algumas estratégias, que por razões didáticas não foram descritas no Capítulo 5 são agora relatadas, de forma que os dois últimos capítulos se complementam. Na seção *Conclusão* do Capítulo 6, procura-se sintetizar todo o trabalho, incluindo resultados e conclusões, a que a investigação conduziu.

O trabalho contém também dois apêndices. O Apêndice A, que complementa o Capítulo 3, trata das constantes elásticas de estruturas cúbicas. Utilizando-se determinadas direções de propagação e de polarização de uma onda acústica no cristal, concluem-se relevantes propriedades, todas relacionadas às constantes elásticas.

O Apêndice B completa o Capítulo 4, aplicando as equações desenvolvidas naquele capítulo ao modelo de Murrell. Elas se relacionam diretamente com os elementos das matrizes de constantes de força, para uma função energia potencial de quatro corpos. Alguns detalhes matemáticos, úteis quando da utilização de programas computacionais algébricos, foram também inseridos no apêndice.

Finalmente, gostaríamos de justificar a necessidade de incluir pormenores matemáticos, particularmente os do Capítulo 3, Capítulo 4 e Apêndices, dizendo que a literatura não se apresenta muito farta nesse aspecto. Percebemos essa falta de informação quando tivemos que escrever os programas computacionais e testar equações específicas. Mesmo na literatura diretamente relacionada, conseguem-se apenas informações generalizadas. Como se verá durante a leitura da tese, trabalha-se com equações não muito convencionais, que precisaram ser deduzidas.

## Capítulo 1

### FUNÇÕES ENERGIA POTENCIAL

#### 1.1 INTRODUÇÃO

A energia  $E$  de um sistema de átomos ou de moléculas é uma importante observável da mecânica quântica, introduzida como o autovalor da equação de Schrödinger,  $\hat{H}\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ .  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{x}$  constituem-se em conjuntos, cujos elementos são os vetores posição dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema. Desprezando-se as interações spin-órbita e relativísticas, tal operador tem a forma

$$\hat{H} = \sum_n \hat{T}_n(\mathbf{X}) + \sum_e \hat{T}_e(\mathbf{x}) + \hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (1.1)$$

$\hat{T}_n$  é o operador energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  o operador energia cinética dos elétrons e

$$\hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_e \hat{V}_{ee}(\mathbf{x}) + \sum_{e,n} \hat{V}_{en}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + \sum_n \hat{V}_{nn}(\mathbf{X}), \quad (1.2)$$

representa o operador energia potencial do sistema, devido as interações elétron-elétron,  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{x})$ , elétron-núcleo,  $\hat{V}_{en}(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ , e núcleo-núcleo,  $\hat{V}_{nn}(\mathbf{X})$ .

A pequena massa dos elétrons, comparada à massa dos núcleos [1], permite considerar parados os núcleos, enquanto os elétrons executam seus rápidos movimentos. Tal aproximação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática, torna possível obter energias e funções de onda dos elétrons, omitindo-se em (1.1) o termo que representa a energia cinética dos núcleos. Com a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger é escrita como

$$\left[ \sum_e \hat{T}_e(\mathbf{x}) + \hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}') \right] \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}') = E'(\mathbf{X}') \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}'). \quad (1.3)$$

A função de onda  $\psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}')$  é eletrônica e  $E'(\mathbf{X}')$  é o correspondente autovalor da energia eletrônica, quando os núcleos estão em uma posição  $\mathbf{X} = \mathbf{X}'$ . Se os núcleos forem fixados em posições  $\mathbf{X}''$ , a energia potencial em (1.2) será alterada para  $\hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}'')$ , obtendo-se um outro conjunto eletrônico de autofunções e de autovalores.

Matematicamente, a condição anterior equivale a assumir que, para um determinado conjunto  $\mathbf{X}$ , a função  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$  possa ser escrita como o produto

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi_n(\mathbf{X}), \quad (1.4)$$

que substituído na equação de Schrödinger levará a

$$\left[ \sum_n \hat{T}_n(\mathbf{X}) + \sum_e \hat{T}_e(\mathbf{x}) + \hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \right] \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi_n(\mathbf{X}) = E \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi_n(\mathbf{X}). \quad (1.5)$$

Rearranjando-se os termos da equação anterior, chega-se a

$$\psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \sum_n \hat{T}_n(\mathbf{X}) \psi_n(\mathbf{X}) + \underbrace{\left[ \sum_e \hat{T}_e(\mathbf{x}) + \hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \right]}_{(*)} \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi_n(\mathbf{X}) = E \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi_n(\mathbf{X}). \quad (1.6)$$

Em vista de (1.3), o termo indicado por (\*) em (1.6), é igual a  $E'(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ , e em consequência

$$\left[ \sum_n \hat{T}_n(\mathbf{X}) + E'(\mathbf{X}) \right] \psi_n(\mathbf{X}) = E \psi_n(\mathbf{X}). \quad (1.7)$$

A equação (1.7) é um resultado importante, pois significa que a função de onda para o movimento nuclear é calculada em um potencial efetivo  $E'(\mathbf{X})$ , obtido a partir dos autovalores da energia de um estado eletrônico particular, dependente da posição dos núcleos.

A função de onda total  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$  em (1.4), dada como o produto entre  $\psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X})$  e  $\psi_n(\mathbf{X})$ , indica que o movimento eletrônico e o movimento nuclear podem ser tratados separadamente. O movimento eletrônico pode ser visto ocorrendo em um campo criado por núcleos estacionários. Em tais condições, a função de onda eletrônica pode ser calculada com os núcleos na posição de equilíbrio. Pequenos deslocamentos do núcleo em torno da posição de equilíbrio terão pouco efeito sobre a função de onda. Os autovalores da energia de um estado eletrônico particular, como função da posição dos núcleos, fornecerão um potencial efetivo para o movimento nuclear, o qual será então resolvido como um problema separado.

A aproximação de Born-Oppenheimer, assume pois, que tanto a função de onda eletrônica  $\psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ , como a energia eletrônica  $E'(\mathbf{X})$ , mudam analiticamente durante o movimento nuclear, com a mudança nas coordenadas nucleares, quer o movimento

ocorra em estados ligados ou em estados contínuos. Não é o caso por exemplo, do efeito Jahn-Teller [2] e de colisões moleculares não adiabáticas.

Daqui em diante nesta tese,  $E(\mathbf{X})$  será escrita como  $V(\mathbf{r})$ . Na ausência de campos externos, o potencial do sistema tem que ser invariante sob translações e rotações, dependendo assim da posição relativa dos núcleos. Em vista disso e para facilidade nas equações, muitas vezes fazem-se mudanças no sistema de coordenadas. É freqüente usar-se distâncias interatômicas  $r_{ij}$ , deslocamentos  $\rho_i$ , ângulos das ligações  $\theta_{ijk}$  e coordenadas de simetria.

A energia potencial  $V(\mathbf{r})$  pode ser expressa através de uma função simples, a exemplo das usadas com moléculas diatômicas, ou através de uma função complicada dependente das coordenadas nucleares. Torna-se um grande desafio construir tal função, seja teoricamente ou diretamente de experimentos. Para potenciais analíticos é sempre possível escrever a energia de  $n$  átomos interagentes como

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n V_i^{(1)} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V_{ij}^{(2)} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n V_{ijk}^{(3)} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n \sum_{l>k}^n V_{ijkl}^{(4)} + \dots \sum_i^n \dots \sum_{n>m} V_{ij\dots mn}^{(n)} \quad (1.8)$$

A função  $V(\mathbf{r})$  é muitas vezes referida como *função energia potencial de muitos corpos*, ou ainda *função energia potencial expandida em muitos corpos*. Cada termo  $V^{(n)}$  é denominado *potencial de  $n$  corpos* ou *termo de  $n$  corpos*.

O primeiro termo de (1.8) representa a soma das energias para remover adiabaticamente cada átomo  $i$  do sistema para o infinito. Em geral, é tomado igual a zero, se for assumido que todos os átomos permanecem no estado fundamental. O segundo termo da expansão é o termo de dois corpos, também denominado potencial

par aditivo. O potencial de dois corpos, quando tomado sozinho na expansão, representa o modelo mais simples para se descrever a interação de um conjunto de átomos. Assume-se em alguns casos, o modelo da *força central*, simplificação na qual  $V^{(2)}$  depende somente da distância  $r_{ij}$  entre os átomos  $i$  e  $j$ , isto é,  $V_{ij}^{(2)} = V^{(2)}(r_{ij})$ .

O terceiro termo  $V_{ijk}^{(3)}$  é a energia de um sistema de três corpos, dependente das dimensões de um triângulo formado pelos átomos  $i, j, k$ .  $V_{ijkl}^{(4)}$  descreve a energia de um sistema de quatro corpos, dependente das dimensões de um tetraedro, formado com os quatro átomos  $i, j, k, l$ . O último termo da série é o enésimo, para um aglomerado de  $n$  átomos. Qualquer termo da expansão terá contribuição nula, se algum átomo do termo for removido para o infinito.

Para aplicar (1.8) escolhe-se uma função para cada  $V^{(n)}$ , que conterà alguns poucos parâmetros ajustáveis. Os parâmetros são selecionados de modo a fornecerem a melhor representação das interações atômicas, ajustando-se as energias e valores estruturais calculados, aos dados experimentais disponíveis. As funções energia potencial assim construídas, são pois semi-empíricas.

Quando dois ou mais diferentes átomos interagirem, serão necessários diferentes  $V^{(n)}$  para cada possível combinação. Para esses casos, em geral conserva-se a mesma função, escolhendo-se diferentes valores para os parâmetros.

Nas próximas seções exporemos alguns tipos de funções potenciais comumente usadas para sólidos e aglomerados atômicos (*clusters*), salientando o modelo de Murrell, usado nesta tese.

## 1.2 BREVE REVISÃO DE FUNÇÕES ENERGIA POTENCIAL

Há uma grande variedade de funções energia potencial usadas para estudar moléculas diatômicas e aglomerados de átomos. Entre as mais antigas citam-se as seguintes:

$$\text{Lennard-Jones [3]: } V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.9)$$

$$\text{Morse [4]: } V(r) = D \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2D \exp[-\alpha(r - r_0)], \quad (1.10)$$

$$\text{Rydberg [5]: } V(r) = -D \{ [1 + \alpha(r - r_0)] \exp[-\alpha(r - r_0)] \}, \quad (1.11)$$

$$\text{Born-Mayer [6]: } V(r) = \frac{-e^2}{r} + A \exp(-br). \quad (1.12)$$

Todas essas funções são dependentes da distância interatômica  $r$  e têm parâmetros relacionados ao mínimo  $D$ , ou  $\varepsilon$  da função, à distância de equilíbrio  $r_0$  e à curvatura  $\alpha$  ao redor do mínimo. Para estados repulsivos, muitas vezes usa-se o segundo termo de (1.12), que é a parte repulsiva do potencial de Born-Mayer. Nesta última expressão,  $e$  representa a carga eletrônica e  $A$  e  $b$  são constantes. A partir desses protótipos derivaram-se muitos outros potenciais, nos quais se introduziram mais parâmetros, a fim de melhor ajustar resultados calculados e experimentais. Indicamos abaixo alguns exemplos, tais como o potencial de Buckingham ou Lennard-

Jones 6-exp,  $V(r) = A \exp(-kr) - \frac{C_6}{r^6}$ , o potencial de Mie,

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \frac{m}{n-m} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad \text{o de Hulbert-Hirschfelder,}$$

$V(\rho) = D \left[ \left( 1 + g\rho^3 + h\rho^4 \right) \exp(-2\alpha\rho) - 2\exp(-\alpha\rho) \right]$ , o potencial de Rydberg estendido

$V(\rho) = -D \left( 1 + \sum_{k=1}^n a_k \rho^k \right) \exp(-\gamma\rho)$ , havendo ainda muitos outros. Nas duas últimas

funções,  $V$  depende do deslocamento  $\rho = (r - r_0)$ . Para a discussão detalhada desses modelos recomendam-se as referências [7-9]. A literatura é abundante em publicações que usam tais potenciais, ou similares, principalmente no estudo de *clusters* de gases raros.

Um dos primeiros passos na direção de funções potenciais de muitos corpos encontra-se no trabalho de Axilrod e Teller [10], que aplicaram a teoria da perturbação até a terceira ordem, ao estudo da interação de átomos neutros. Tal procedimento resultou na interação tripolo-dipolo, cuja energia é expressa por

$$V^{(3)} = \frac{C(1 + 3 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}. \quad (1.13)$$

Em (1.13) os  $\theta_i$  representam os ângulos entre os lados de um triângulo formado por três átomos  $i, j$  e  $k$ , distantes entre si por  $r_{ij}, r_{ik}$  e  $r_{jk}$ .  $C$  é uma constante cujo valor depende do sistema em estudo. A expressão (1.13), em conjunção com o potencial de Lennard-Jones foi usada como potencial de muitos corpos [11], no estudo da geometria de equilíbrio e propriedades dinâmicas de pequenos *clusters*, desde os constituídos por compostos inorgânicos aos *clusters* de gases inertes. Para tais casos a função potencial usada tem a forma,

$$V = 4\varepsilon \sum_{i < j} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + Z \sum_{i < j < k} \left[ \frac{1 + 3 \cos\theta_{ij} \cos\theta_{ik} \cos\theta_{jk}}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3} \right],$$

com  $Z$  especificando a magnitude do potencial de três corpos.

Um método interessante, devido a Girifalco e Weizer [12], aplica o potencial de Morse a alguns metais cúbicos de corpo e de face centrados. Para cada metal, as três constantes da função de Morse,  $D$ ,  $\alpha$  e  $r_0$  são determinadas através dos valores experimentais da energia de coesão, do parâmetro da rede e do coeficiente de compressibilidade.

A função de Morse para o cristal, tomada como a soma da interação de todos os pares de átomos, é dada por  $V = \frac{ND}{2} \sum_j \exp[-2\alpha(r_j - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r_j - r_0)]$ , onde  $N$  é o número total dos átomos considerados.

Definindo-se as quantidades  $L = ND/2$ ,  $\beta = \exp(\alpha r_0)$  e  $r_j^2 = (m_j^2 + n_j^2 + l_j^2)a^2$ , de modo que  $M_j = (m_j^2 + n_j^2 + l_j^2)^{1/2}$  sendo  $a$  o parâmetro da rede, a função potencial adquire a forma  $V(a) = L\beta^2 \sum_j \exp(-2\alpha a M_j) - 2L\beta \sum_j \exp(-\alpha a M_j)$ . A energia de coesão  $V(a)$  e suas derivadas, primeira e segunda, fornecem três condições com as quais se determinam as constantes da função de Morse. Para tanto, (i) a função  $V(a_0)$  no zero absoluto de temperatura, é tomada como energia de sublimação, se  $a_0$  for o valor para o qual a rede está em equilíbrio, (ii)  $\left(\frac{dV}{da}\right)_{a=a_0} = 0$  e

(iii)  $\left(\frac{d^2V}{da^2}\right)_{a=a_0}$  é relacionada ao coeficiente de compressibilidade.

Formalmente, as duas primeiras condições fazem  $V(a_0) = U_0(a_0)$ , sendo  $U_0(a_0)$  a energia de sublimação no zero absoluto de temperatura e à pressão nula. Nessas condições, o coeficiente de compressibilidade  $1/K$  é escrito na forma

$\frac{1}{K_{00}} = v_{00} \left(\frac{d^2V}{dv_0^2}\right)_{a=a_0}$ , onde  $v_0$  é o volume do cristal no zero absoluto de temperatura.

$K_{00}$  e  $v_{00}$  são, respectivamente, o módulo de compressibilidade e o volume no zero absoluto de temperatura à pressão zero.

Com uma notação condensada, Girifalco relaciona as expressões de  $1/K_{00}$  e de  $U_0(a_0)$  obtendo  $\frac{9\nu_{00}}{K_{00}U_0(a_0)} = \underbrace{\alpha^2 a_0^2 F(\alpha a_0)}_{=G(\alpha a_0)}$ . O lado direito da igualdade constitui-se

na função  $G$ , dependente de  $\alpha a_0$ . O valor de  $G(\alpha a_0)$  é então determinado para diferentes  $\alpha a_0$ , através de uma equação *apropriada* exposta no artigo, fazendo-se a seguir o gráfico  $\alpha a_0 \times G(\alpha a_0)$ . Por sua vez, o lado esquerdo da igualdade contém, para um metal em particular, quantidades experimentais conhecidas, conduzindo assim ao valor experimental de  $G(\alpha a_0)$ . Lendo-se no gráfico esse valor experimental, o correspondente  $\alpha a_0$  (e por conseguinte  $\alpha$ ), fica determinado. Conhecido  $\alpha$ , são calculados  $\beta$  (e por sua vez  $r_0$ ) e  $L$  (e por sua vez  $D$ ), a partir de equações específicas, discutidas no artigo.

O modelo negligencia completamente as forças provenientes do gás de elétrons livres, o que o limita, tendo em vista a contribuição significativa do gás de elétrons a muitas propriedades dos metais. Os parâmetros no potencial de Morse se referem a uma rede cristalina perfeita, refletindo sua distribuição eletrônica. A presença de defeitos e impurezas altera a distribuição eletrônica, afetando assim as constantes da função de Morse, relativamente aos átomos da vizinhança do defeito.

Mislstein [13a] também usa o potencial de Morse em metais cúbicos de face e de corpo centrados. As constantes na função de Morse são obtidas a partir de valores experimentais das constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{12}$ , e do parâmetro da rede  $a_0$ .

A função de Morse, considerada por Milstein como um caso especial da função

$$V_m(r_{ij}) = \frac{D}{m-1} \left\{ \exp[-m\alpha(r_{ij} - r_0)] - m \exp[-\alpha(r_{ij} - r_0)] \right\}, \text{ quando } m = 2, \text{ é estudada}$$

com diversos valores de  $m$ . Assim, para diferentes metais e diferentes  $m$  chega-se a uma família de potenciais de Morse.

Para um  $m$  fixo e para a estrutura cúbica de face ou de corpo centrados, as constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{12}$ , determinadas considerando-se o cristal em equilíbrio, têm por expressão

$$\frac{C_{11}a_0^3}{D} = \frac{nm}{8(m-1)} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} l_1^4 \mu_m(l; \alpha a_0) \quad , \quad \frac{C_{12}a_0^3}{D} = \frac{nm}{8(m-1)} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} l_1^2 l_2^2 \mu_m(l; \alpha a_0) ,$$

onde  $D$  é a energia de dissociação e  $n$  o número de átomos por célula unitária (4 para a estrutura cúbica de face centrada e 2 para a de corpo centrado).  $\mu_m(l; \alpha a_0)$  é uma função que para uma dada tripla  $(l_1, l_2, l_3)$  tem por expressão

$$\mu_m(l; \alpha a_0) = \frac{\alpha a_0}{l^2} \left[ \begin{array}{l} \exp(m\alpha r_0) \exp\left(-\frac{m\alpha a_0 l}{2}\right) \left(\frac{2}{l} + m\alpha a_0\right) + \\ -\exp(\alpha r_0) \exp\left(-\frac{m\alpha a_0 l}{2}\right) \left(\frac{2}{l} + \alpha a_0\right) \end{array} \right] , \text{ na qual}$$

$l = (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{1/2}$  com  $l_1, l_2$  e  $l_3$  relacionados às coordenadas do átomo envolvido, pela expressão  $r = \frac{1}{2} a_0 l$ .

Com as três últimas expressões obtém-se a relação  $\frac{C_{11}}{C_{12}}$ . Com as constantes

elásticas experimentais, o gráfico  $\alpha a_0 X \frac{C_{11}}{C_{12}}$  permite obter o valor de  $\alpha a_0$  e, sendo

$a_0$  conhecido,  $\alpha$  fica automaticamente determinado. Durante o desenvolvimento algébrico também se estabelece uma expressão matemática para  $\alpha r_0$ , a qual depende de

$m, \alpha, a_0, l_1$  e  $l$ . É com essa expressão que se determina  $r_0$ . O gráfico  $\alpha a_0 X \frac{C_{11}a_0^3}{D}$  ou

$\alpha a_0 X \frac{C_{12}a_0^3}{D}$  permite obter o valor de  $D$ .

O método mostrou-se eficiente para metais com estrutura cúbica de face centrada, entre os quais se destacou o níquel. No entanto, é totalmente inadequado para os metais cúbicos de corpo centrado.

Posteriormente, Mohamed, Shukla, Milstein e Merz [13b] estudaram a vibração da rede e outras propriedades térmicas de seis metais cúbicos de face centrada, usando o potencial de Morse com as constantes  $\alpha$ ,  $r_0$  e  $D$ , determinadas como descrito em [13a], considerando porém o efeito dos elétrons de condução.

Este efeito é levado em conta pela interação entre os átomos metálicos, interagindo, através do potencial de Morse como se fossem íons, com a rede iônica "imersa em um mar de elétrons livres". O procedimento envolve quatro parâmetros, uma vez que aos três da função de Morse se acrescenta o módulo de compressibilidade  $k_e$  do gás de elétrons livres. Tal grandeza é determinada pela diferença entre as constantes elásticas,  $k_e = C_{12} - C_{44}$ , subtraindo-se a parte eletrônica das constantes elásticas,  $C_{11}^e$  e  $C_{12}^e$ , do seu valor experimental.  $k_e$  também é considerado na matriz dinâmica da rede cristalina. Esta última contém um termo que trata da parte iônica e outro responsável pela parte eletrônica. A soma desses dois termos leva à matriz dinâmica final. A parte eletrônica é baseada no modelo de Krebs [14], que a descreve por meio de um potencial coulombiano blindado, de longo alcance.

O modelo semi-empírico denominado *embedded atom method* devido a Daw e Basques [15-18], para metais e impurezas, é uma outra aproximação que leva em conta a contribuição eletrônica.

O modelo trata cada átomo do sistema como impureza, embutida em uma rede hospedeira, constituída pelos outros átomos. Em tal condição, a energia relativa à impureza é dada por um funcional  $\mathcal{J}$  da densidade eletrônica do hospedeiro. O funcional é aproximado a uma função  $F$ , a *embedding function*, dependente da densidade eletrônica do local da impureza.

A energia total do sistema de átomos é então dada, aproximadamente, pela

expressão 
$$V = \sum_i \left[ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right],$$
 onde  $F_i$  é a energia do átomo  $i$  embutido

em um local de densidade  $\bar{\rho}_i$ , que é a densidade eletrônica do hospedeiro, excluído o átomo  $i$ .  $\phi_{ij}$  é um potencial par, descrevendo a interação entre o átomo  $i$  separado do

átomo  $j$  por  $R_{ij}$ , sendo a energia total a soma das contribuições individuais de todos os átomos.

Inicialmente as funções  $F$  e  $\phi$  foram estabelecidas empiricamente, a partir de propriedades do sólido, tais como o parâmetro da rede, constantes elásticas, energia de formação de vacância e energia de sublimação. Mais tarde [18] estabeleceu-se uma forma analítica para  $F$ , tal que  $F_i(\rho) = A_i E_i^0 \rho \ln \rho$  onde  $A_i$  é um parâmetro de escala de valor próximo a 1, e  $E_i^0$  a energia de sublimação. Por sua vez,  $\rho_i$  foi tomado como a superposição linear, dentro de uma esfera de raio  $r$ , das densidades eletrônicas dos átomos constituintes do sistema. Posteriormente, fez-se uma correção que incluiu uma dependência angular.

Basques [18] aplicou o método do átomo embutido a 26 elementos, entre os quais se incluem metais, semicondutores e gases diatômicos. Foram calculadas propriedades desses materiais que incluem energias estruturais, constantes da rede e defeitos simples, além da equação de estado.

Um potencial assim descrito é um potencial de  $n$  corpos, no sentido que a força exercida por um átomo sobre outro depende da disposição de todos os vizinhos, em relação ao par de átomos.

Finnis e Sinclair [19] usam um modelo semelhante ao anterior. Trata-se de um potencial empírico, ajustado a valores experimentais, usado para representar interações em metais de transição, cristalizados no sistema cúbico de corpo centrado. No modelo, o termo atrativo (coesivo), somado sobre todos os átomos vizinhos, é dado pela raiz quadrada da densidade eletrônica local  $\rho_i$ . O termo repulsivo está na forma de um potencial par aditivo. Em tal modelo, a função potencial tem por expressão

$$V_{tot} = -Af\left(\sum_{i \neq 0} \phi(R_i)\right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq 0} V(R_i) \quad \text{na qual } \rho = \sum_{i \neq 0} \phi(R_i), \text{ tomando-se } f(\rho) = \sqrt{\rho}.$$

Na mesma linha do potencial de Finnis e Sinclair há o potencial de Sutton-Chen [20], que difere do primeiro na maneira pela qual a repulsão e a densidade local

são calculadas, além de ser de longo alcance. Na aproximação de Sutton Chen a

energia total é dada por  $V_{tot} = \varepsilon \sum_{i=1} \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sqrt{\rho_i} \right]$ , com  $\rho_i = \sum_{j \neq i} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m$ . Na

expressão de  $V_{tot}$ ,  $r_{ij}$  é a separação entre os átomos  $i$  e  $j$ , sendo  $a$ ,  $c$  e  $\varepsilon$  parâmetros. O parâmetro  $a$  tem dimensão de comprimento,  $c$  é adimensional e sempre positivo, e  $\varepsilon$  tem dimensão de energia.  $m$  e  $n$  são inteiros positivos com  $n > m$ . Os parâmetros  $a$  e  $\varepsilon$  meramente definem escalas de comprimento e energia.

Os autores encontraram que cobre e níquel são descritos por funções energia potencial nas quais  $(m, n) = (6, 9)$ , enquanto que platina e ouro são descritos por funções com  $(m, n) = (8, 10)$ . Informam que, simplesmente reescalando-se as unidades de comprimento e energia, uma simulação com o potencial para cobre, translada-se diretamente para uma simulação com o potencial para níquel. O modelo foi largamente empregado para metais [21-22].

Uma outra forma de potencial de muitos corpos é o modelo denominado *glue model* [23], desenvolvido por Ercolessi, Parrinello e Tosatti, que foi aplicado com sucesso ao ouro, seja em simulações, no estudo de propriedades estruturais, ou na reconstrução de superfícies desse metal. Nesse modelo a energia potencial de um

sistema de  $N$  átomos é escrita como  $V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N U(n_i)$ . A primeira parte da

expressão corresponde ao termo de dois corpos, com  $\phi(r_{ij})$  constituindo-se em uma das funções energia potencial padrão, como a de Lennard-Jones ou a de Morse. A *glue function*,  $U(n_i)$ , com  $n_i$  sendo a medida da coordenação do átomo  $i$ , introduz uma contribuição local de muitos corpos, originada do *gluing effect* dos elétrons de condução.

Para se usar tal potencial em simulações, é preciso definir  $n_i$  para cada átomo  $i$  do sistema. A escolha mais simples é construir  $n_i$  como uma superposição de

contribuições dos átomos vizinhos, na forma da expressão  $n_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \rho(r_{ij})$ , onde  $\rho(r)$  é

uma função de curto alcance e monotonicamente decrescente, dependente da distância. As funções  $\phi(r)$ ,  $U(n)$  e  $\rho(r)$ , definindo a função energia potencial, podem ser ajustadas a quantidades experimentais.

Os potenciais até agora mencionados são basicamente usados com metais. Para semicondutores como silício e germânio, um outro problema se apresenta com relação à construção de funções potenciais. Na forma cristalina, silício e germânio têm número de coordenação 4. No entanto, durante a fusão há um colapso parcial da estrutura, e o número de coordenação aumenta substancialmente. Em consequência, propriedades elétricas são fortemente afetadas, devido a mudança estrutural. A previsão de detalhes da mudança da ordem local torna-se um desafio especial na proposição de funções potenciais, tendo suscitado um grande número de trabalhos. Eles se encontram reunidos em uma interessante coletânea [24] de potenciais para semicondutores.

Uma função energia potencial não aditiva, composta por dois e três corpos, foi introduzida por Stillinger e Weber [25], para simular a ordem local de fases condensadas do silício. Para o termo de dois corpos foi usada a função

$$V^{(2)}(r) = \varepsilon A \left( \frac{B}{r^p} - \frac{1}{r^q} \right) \exp\left( \frac{1}{r-a} \right) \quad r < a, \quad (1.14)$$

(de Lennard-Jones), com um total de cinco parâmetros e  $V^{(2)} = 0$  para  $r \geq a$ ;  $\varepsilon$  é um parâmetro com unidade de energia e  $r$  escalonado de modo que  $V^{(2)}(2^{1/6})$  seja nulo. O termo de três corpos é dado por

$$V^{(3)}(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon \left[ h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \right], \quad (1.15)$$

onde  $\theta_{jik}$  é o ângulo entre  $r_{ij}$  e  $r_{ik}$ , subentendendo-se o vértice  $i$ . A função  $h$  contém dois parâmetros  $(\lambda, \gamma)$ , sendo definida por

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp \gamma \left( \frac{1}{r_{ij} - 1} + \frac{1}{r_{ik} - 1} \right) \left( \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (1.16)$$

para  $r_{ij}$  e  $r_{ik} < a$ , anulando-se em caso contrário. Contém ainda um fator que favorece estruturas tetraédricas. O ângulo tetraédrico *ideal*  $\theta_t$  é tal que  $\cos \theta_t = -1/3$ , de modo que a parte trigonométrica de (1.16) favorece ligações pares, provenientes do vértice  $i$  ( $\theta_t = 109.47^\circ$ ). Os sete parâmetros  $A, B, p, q, a, \lambda$  e  $\gamma$ , nas expressões (1.14) a (1.16), são todos positivos. Com um conjunto apropriado de parâmetros, a função energia potencial conduziu a uma representação qualitativa das fases condensadas do silício, mostrando contudo uma deficiência quantitativa.

Biswas e Haman [26] usaram para o silício um modelo de função potencial de dois e de três corpos, no qual o termo de três corpos é expresso como soma de produtos de potenciais de dois corpos. O modelo leva em conta a influência do ambiente local sobre a ligação dos dois átomos, através de uma expansão em polinômios de Legendre. O potencial de três corpos é então ajustado a dados estruturais do silício, frequências de fonons, módulo de compressibilidade e pressões para transições a fases metálicas, obtidos por cálculos quanto-mecânicos, que usaram a teoria do funcional densidade. A

expressão do potencial é  $V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V^{(2)}(i, j) + \sum_i \sum_{j>ik>j} V^{(3)}(i, j, k)$ , com  $V^{(2)}$  do

tipo Morse dado por  $V^{(2)}(i, j) = A_1 \exp(-\lambda_1 r_{ij}) + A_2 \exp(-\lambda_2 r_{ij})$ , e o potencial de três

corpos definido por  $V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} C_l F_l(r_{ij}, r_{ik}) P_l(\cos \theta_i)$ .

$V^{(3)}$  é simetrizado sobre todos os três átomos  $i, j$  e  $k$ , com  $\theta_i$  sendo o ângulo entre as duas distâncias  $r_{ij}$  e  $r_{ik}$ . A dependência angular da função  $V^{(3)}$  é expandida nos polinômios de Legendre  $P_l$ , até algum número máximo  $l_{max}$ . Assume-se também que as funções  $F_l$  são separáveis em produtos simétricos de funções  $\phi_l$ , que por sua vez dependem do comprimento da ligação, o que leva  $V^{(3)}$  a adquirir a forma

$$V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} C_l \phi_l(r_{ij}) \phi_l(r_{ik}) P_l(\cos \theta_i). \text{ A introdução do teorema da adição}$$

para os harmônicos esféricos reduz a energia devida a três corpos a um produto escalar de vetores  $\Phi_{lm}$ , simples somas de termos de dois corpos, isto é,

$$\sum_{j,k} V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} C_l \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \sum_{m=-l}^l \Phi_{lm,i}^* \Phi_{lm,i}, \text{ com os } \Phi_{lm,i} \text{ definidos por}$$

$$\Phi_{lm,i} = \sum_j \phi_l(r_{ij}) Y_{lm}(\hat{r}_{ij}). \text{ Os } \Phi_{lm,i} \text{ vetores representam os momentos da estrutura ao}$$

redor do átomo  $i$ , e descrevem seu ambiente local.

O potencial forneceu energias para diversas estruturas e defeitos do silício, próximos dos resultados quanto-mecânicos. No entanto, falha ao simular pequenos *clusters* de silício.

O potencial de Axilrod-Teller [10] também foi usado com semicondutores por Pearson, Takai, Halicionglu e Tiller [27], que o utilizaram como termo de três corpos, para descrever silício e carbeto de silício. Como termo de dois corpos foi usada a função de Mie. A função potencial tem por expressão

$$V = \frac{\varepsilon}{m-n} \sum_{i<j} \left[ n \left( \frac{R_0}{r_{ij}} \right)^m - m \left( \frac{R_0}{r_{ij}} \right)^n \right] + Z \sum_{i<j<k} \left[ \frac{1 + 3 \cos \theta_{ij} \cos \theta_{ik} \cos \theta_{jk}}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right]. \quad (1.17)$$

Os parâmetros de energia ( $\varepsilon, Z$ ) e os de estrutura ( $m, n, R_0$ ) foram determinados de modo a dar o melhor ajuste aos dados estruturais e termodinâmicos experimentais. O

potencial foi usado na reconstrução de superfícies e na determinação da energia de formação de vacâncias e geometrias de equilíbrio, para silício e superfícies de carvão de silício.

Uma outra aproximação, devida a Tersoff [28], usa somente o termo de dois corpos como função potencial, porém dependente do ambiente da ligação atômica. O potencial que tem a forma da função de Morse é dado por

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_c(r_{ij}) \left[ A \exp\left(\frac{1}{\lambda_1 r_{ij}}\right) - B_{ij} \exp\left(\frac{1}{\lambda_2 r_{ij}}\right) \right], \quad (1.18)$$

com  $B_{ij} = B_0 \exp(-Z_{ij}/b)$ .  $Z_{ij}$  se relaciona com seis parâmetros,  $A$ ,  $B_0$ ,  $\lambda_1$  ( $\lambda_1 = 2\lambda_2$ ),  $b$ ,  $c$ ,  $d$  através de complicadas funções. Os parâmetros foram ajustados ao parâmetro da rede, módulo de compressibilidade do silício na fase diamante, à energia de coesão do silício cristalizado, tanto como diamante, como no sistema cúbico simples e de face centrada, e também ao dímero de silício. Para tanto, foram tomados valores experimentais e valores obtidos por Yin e Cohen [29], através da teoria do funcional densidade. Por sua vez,  $f_c(r_{ij})$  é o termo responsável pelo *cut-off*.

O potencial descreve razoavelmente certas propriedades elásticas do silício, determinando a energia de defeitos e trabalhando bem na reconstrução de superfícies. Porém, Dodson [30] verificou que a estrutura cristalina do silício com mais baixa energia, obtida com esse potencial, não é a diamante, mas a cúbica de face centrada. Tal condição limita a aplicabilidade do potencial. Por exemplo, o potencial não conduz à fase diamante, quando usado para simular a recristalização do silício por resfriamento da fase fundida. Também não pode ser usado na simulação de crescimento e em cálculos que envolvam estabilidade.

Dodson modificou o potencial de Tersoff. Na nova versão o potencial conserva basicamente a mesma forma analítica, mas a restrição  $\lambda_1 = 2\lambda_2$  foi removida. Sem tal restrição há 11 parâmetros a ajustar, porém o potencial fornece a fase diamante como a

mais estável. Para detalhes e comparação entre resultados obtidos com o potencial de Dodson e o de Tersoff, vejam-se as referências [30-31].

Um importante cálculo *ab initio* para silício e germânio, usando um pseudo potencial dentro do formalismo da teoria do funcional densidade local, foi feito por Yin e Cohen [29]. Usando como *input* o número atômico desses elementos e um conjunto de estruturas cristalinas entre diamante, hexagonal, simples cúbica, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada, foram calculadas propriedades estáticas estruturais, tais como constante da rede, energia de coesão e módulo de compressibilidade. Com esse potencial, diamante é a fase mais estável para ambos os elementos. O trabalho também expõe propriedades de fases do silício, fases induzidas por altas pressões.

Chelikowsky e Phillips [32] desenvolveram uma função potencial de dois corpos, na qual a interação de muitos corpos é introduzida através do fator  $g_{ij}$  na

expressão do potencial, que é dado por  $V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} A \frac{\exp(-\beta_1 R_{ij}^2)}{R_{ij}^2} - g_{ij} \frac{\exp(-\beta_2 R_{ij}^2)}{R_{ij}}$ . O

fator  $g_{ij}$ , considerado de um modo exaustivo, é relacionado a várias outras expressões algébricas, que compiladas são

$$g_{ij} = g_0 + g_1 S_{ij} S_{ji} \quad , \quad S_{ij} = 1 + \langle \cos(3\theta_{ijk}) \rangle \quad , \quad \langle f(\theta_{ijk}) \rangle = [f]_{[1]} \quad ,$$

$$[f(\theta_{ijk})] = \sum_{\substack{k \\ i \neq k \neq j}} f(\theta_{ijk}) \exp(-\lambda_1 \theta_{ijk}^4) \exp(-\lambda_2 R_{ijk}^4) \quad , \quad R_{ijk} = \frac{R_{ij} + R_{ik}}{2} \quad .$$

(1.19)

Os parâmetros  $A$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $g_0$ , e  $g_1$  são determinados ajustando-se a equação de estado em  $T = 0$  K para o silício, cristalizado tanto na forma diamante como na cúbica

simples e cúbica de corpo e de face centrados, usando-se para tanto os resultados obtidos por Yin e Cohen [29]. O potencial foi usado para gerar equações de estado para o silício cristalino e obter energias e estruturas de *clusters* de silício na fase vapor.

Por aqui finalizamos a descrição dos modelos de funções potenciais. Embora no Capítulo 5 mencionemos mais algumas, fica evidente que as referências indicadas são um modesto resumo, dada a grande variedade de modelos que a literatura oferece. A construção de um potencial universal é uma questão em aberto. Particularmente, para semicondutores como silício e germânio, os modelos têm um sucesso limitado. Nenhum dos modelos já propostos pôde reproduzir propriedades estruturais ou dinâmicas de todas as fases do silício, seja amorfo ou líquido, superfícies, *clusters*, sem que haja necessidade de mudanças em seus parâmetros.

O propósito desta tese é a investigação de mais um desses modelos de potencial, o potencial de muitos corpos de Murrell, especificamente aplicado ao silício. Pela primeira vez esse potencial é estudado, com o termo de quatro corpos introduzido na função  $V$  total. Como se verá no decorrer da leitura do trabalho, conseguimos derivar algumas funções potenciais, que *passaram pelos testes*. O teste final das funções selecionadas será a viabilidade de sua aplicação em simulações.

A seção seguinte é dedicada à explanação do modelo de Murrell.

### 1.3 O MODELO DE MURRELL

O potencial de sólidos constituídos por átomos idênticos deve ser invariante por troca de átomos. Em conseqüência, cada função  $V^{(n)}$  da expansão (1.8) deve também ser invariante por troca de átomos ou, equivamente, a função energia potencial contém somente combinações totalmente simétricas das três coordenadas dos átomos.

O modelo de Murrell, descrito em vários artigos [7, 33-35] foi desenvolvido até o termo de quatro corpos, segundo a série

$$V(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n V_{ijk}^{(3)}(Q_1, Q_2, Q_3) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n \sum_{l>k}^n V_{ijkl}^{(4)}(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6), \quad (1.20)$$

na qual  $r_{ij}$  é a distância entre dois átomos  $i$  e  $j$ ; os  $Q_i$  e os  $S_i$  são coordenadas de simetria. O potencial é expresso em unidades reduzidas de comprimento e energia, tomando-se o valor da energia de dissociação  $D$ , de dois corpos, como unidade de energia, e a correspondente distância de equilíbrio  $r_e$  como unidade de comprimento.

Como potencial de dois corpos mostrou-se conveniente empregar o potencial de Rydberg [33], que em unidades reduzidas de comprimento e energia fica dado por

$$\frac{V_{ij}^{(2)}}{D} = - \left[ 1 + a_2 \frac{(r_{ij} - r_e)}{r_e} \right] \exp \left[ -a_2 \frac{(r_{ij} - r_e)}{r_e} \right] \text{ ou, escrito em uma forma condensada,}$$

$$\frac{V_{ij}^{(2)}}{D} = - \left( 1 + a_2 \rho_{ij} \right) \exp \left( -a_2 \rho_{ij} \right), \quad (1.21)$$

com

$$\rho_{ij} = \frac{(r_{ij} - r_e)}{r_e}. \quad (1.22)$$

Nas mesmas unidades reduzidas de comprimento e energia, o termo de três corpos  $V_{ijk}^{(3)}(Q_1, Q_2, Q_3)$ , sendo simétrico por troca de átomos, é construído através de uma base de integridade [36], para três variáveis. Isso é feito primeiramente formando-se uma representação irredutível do grupo de permutação  $S_3$ , a saber,

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3^{-1/2} & 3^{-1/2} & 3^{-1/2} \\ 0 & 2^{-1/2} & -2^{-1/2} \\ 2 \cdot 6^{-1/2} & -6^{-1/2} & -6^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{jk} \\ \rho_{ij} \\ \rho_{ik} \end{pmatrix}, \quad (1.23)$$

com os  $\rho_{ij}$  expressos por (1.22).

A base de integridade consiste dos três termos  $\{ Q_1, Q_2^2 + Q_3^2, Q_3^3 - 3Q_3Q_2^2 \}$ , com os quais qualquer função analítica simétrica em três variáveis pode ser formada, através das somas e dos produtos desses termos. Assim, o termo de três corpos é dado por

$$\frac{V_{ijk}^{(3)}}{D} = P_3(Q_1, Q_2, Q_3) \exp(-a_3 Q_1), \quad (1.24)$$

onde  $P_3$  é um polinômio totalmente simétrico por troca das coordenadas  $Q_i$ , tal que

$$\begin{aligned} P_3(Q_1, Q_2, Q_3) = & c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_1^2 + c_3 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_4 Q_1^3 + \\ & c_5 Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_6 (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) + c_7 Q_1^4 + c_8 Q_1^2 (Q_2^2 + Q_3^2) + \\ & c_9 (Q_2^2 + Q_3^2)^2 + c_{10} Q_1 (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2). \end{aligned} \quad (1.25)$$

O próximo termo da expansão (1.20) é  $V_{ijkl}^{(4)}(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6)$ , de quatro corpos. Analogamente ao termo de três corpos, os deslocamentos  $\rho_{ij}$ , em relação à posição de equilíbrio, ou as distâncias internucleares  $r_{ij}$  ( $ij = 1, 2, 3 \dots 6$ ), formam o conjunto de variáveis internas mais conveniente, para o qual  $V_{ijkl}^{(4)}$  é totalmente simétrico. É possível encontrar combinações lineares que se transformam como representações irredutíveis do grupo de permutação  $S_4$ , isomorfo ao grupo de simetria  $T_d$ . Pode-se então construir funções potenciais com polinômios  $S_i$  do conjunto, escolhidos de modo a serem totalmente simétricos por permutação dos átomos.

Em [37] encontram-se enunciados os teoremas básicos da teoria da invariância, que relacionam variáveis independentes, no caso as distâncias  $r_{ij}$ , com um grupo finito. Os deslocamentos  $\rho_{ij}$ , tomados como coordenadas internas, transformam-se como as permutações do grupo  $G_6$ . Como representação irredutível do grupo  $Td$ , tomam-se os  $S_i$  definidos em [37], pela seguinte transformação:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} \\ 2^{-1/2} & 0 & 0 & -2^{-1/2} & 0 & 0 \\ 0 & 2^{-1/2} & 0 & 0 & -2^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 2^{-1/2} & 0 & 0 & -2^{-1/2} \\ 0 & 2^{-1} & -2^{-1} & 0 & 2^{-1} & -2^{-1} \\ 3^{-1/2} & -12^{-1/2} & -12^{-1/2} & 3^{-1/2} & -12^{-1/2} & -12^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{ij} \\ \rho_{jk} \\ \rho_{ik} \\ \rho_{kl} \\ \rho_{il} \\ \rho_{jl} \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

Como no modelo de três corpos,  $\rho_{ij}$  tem a mesma expressão (1.22). O termo totalmente simétrico é  $S_1$  e os termos quadráticos são  $\{ S_1^2, S_2^2+S_3^2+S_4^2, S_5^2+S_6^2 \}$ . Os termos cúbicos, que não podem ser obtidos com combinações de ordem mais baixa, são [7]  $\{ S_2S_3S_4, S_6^3-3S_6S_5^2, S_6(2S_2^2-S_3^2-S_4^2)+3^{1/2}S_5(S_3^2-S_4^2) \}$ . Expressões para termos de ordem mais elevada encontram-se derivadas em [37]. A base de integridade compõe-se de seis termos, de modo que o termo de quatro corpos é então escrito como

$$\frac{V_{ijkl}^{(4)}}{D} = P_4(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6) \exp(-a_4 S_1), \quad (1.27)$$

com o polinômio  $P_4$  totalmente simétrico dado por

$$\begin{aligned} P_4(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6) = & b_0 + b_1 S_1 + b_2 S_1^2 + b_3 (S_2^2 + S_3^2 + S_4^2) + b_4 (S_5^2 + S_6^2) + \\ & b_5 S_1^3 + b_6 S_1 (S_2^2 + S_3^2 + S_4^2) + b_7 S_1 (S_5^2 + S_6^2) + \\ & b_8 S_2 S_3 S_4 + b_9 (S_6^3 - 3S_6 S_5^2) + \\ & b_{10} [S_6 (2S_2^2 - S_3^2 - S_4^2) + 3^{1/2} S_5 (S_3^2 - S_4^2)]. \end{aligned} \quad (1.28)$$

A parte exponencial nas expressões (1.24) e (1.27) garante o comportamento assintótico correto, indo ao valor zero se qualquer átomo for removido para o infinito.

Resta informar que Murrell e Mottram [33] investigaram, além da função de Rydberg, outros potenciais para o termo de dois corpos a saber,

- Lennard-Jones (Z - 6): 
$$V^{(2)}(r) = D \left[ \frac{\delta}{(Z - \delta)} (r - r_e)^{-Z} - \frac{Z}{(Z - \delta)} (r - r_e)^{-6} \right], \quad (1.29)$$

- Lennard-Jones (EXP - 6):

$$V^{(2)}(r) = D \left\{ \frac{\delta}{(Z - \delta)} \exp[Z(1 - r - r_e)] - \frac{Z}{(Z - \delta)} (r - r_e)^{-6} \right\}, \quad (1.30)$$

incluindo-se ainda o potencial de Morse. No entanto, a função de Rydberg que se mostrou satisfatória para descrever várias moléculas diatômicas, foi usada como termo de dois corpos na função (1.20).

Também para estudar o silício cristalino, Liu [38] usou o modelo de Murrell modificado, introduzindo um fator  $\sigma$  que multiplica o termo  $V_{ijk}^{(3)}$ . O fator descreve efeitos angulares e tem por finalidade controlar o termo de três corpos.

Detalhes sobre a aplicação do modelo de Murrell ao silício, e a outros materiais, serão vistos no Capítulo 5 desta tese.

## 1.4 REFERÊNCIAS

- [1] M. WEISSBLUTH, *Atoms and Molecules*, 1978, Academic Press, New York.
- [2] R. ENGLMAN, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, 1972, John Wiley & Sons Ltd, London.
- [3] J. E. JONES, A. E. INGHAM, *Proc. Roy. Soc. A*, 1925, **107**, 636.
- [4] P. M. MORSE, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 57.
- [5] R. RYDBERG, *Z. Physik*, 1931, **73**, 376.
- [6] M. BORN, J. E. MAYER, *Z. Physik*, 1932, **75**, 1.
- [7] J. N. MURRELL, S. CARTER, S. C. FARANTOS, A. J. C. VARANDAS, *Molecular Potential Energy Functions*, 1984, A Wiley-Interscience Publication.
- [8] J. GOODISMAN, *Diatomic Interaction Potential Theory*, 1973, Vols.1 e 2, Academic Press, New York.
- [9] P. G. MEZEY, *Potential Energy Hypersurface*, 1987, Elsevier, Amsterdam.
- [10] B. M. AXILROD, E. TELLER, *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 299; B. M. AXILROD, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1349; 1951, **19**, 719.
- [11] D. J. WALES, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**, 3505.
- [12] L. A. GIRIFALCO, V. G. WEIZER, *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 687.  
Para detalhes de cálculo veja-se: *NASA report No. 5*, 1958.
- [13] (a) F. MILSTEIN, *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**, 3825;  
(b) K. MOHAMED, M. M. SHUKLA, F. MILSTEIN, J. L. MERZ, *Phys. Rev. B*, 1984, **29**, 3117.
- [14] K. KREBS, *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A 143.
- [15] M. S. DAW, M. I. BASKES, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**, 1285.
- [16] M. S. DAW, M. I. BASKES, *Phys. Rev. B*, 1984, **29**, 6443.
- [17] M. I. BASKES, *Phys. Rev. B*, 1987, **59**, 2666.

- [18] M. I. BASKES, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 2727.
- [19] M. W. FINNIS, J. E. SINCLAIR, *Phil. Mag. A*, 1984, **50**, 45.
- [20] A. P. SUTTON, J. CHEN, *Phil. Mag. Letters*, 1990, **61**, 139.
- [21] R. M. LYNDEN-BELL, *Surface Sciences*, 1991, **259**, 129.
- [22] J. UPPENBRINK, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Surface Sciences*, 1994, **304**, 223.
- [23] F. ERCOLESSI, M. PARRINELLO, E. TOSATTI, *Phil. Mag. A*, 1988, **58**, 213.
- [24] V. J. B. TORRES, A. M. STONEHAM, *Handbook of interatomic potentials III. Semiconductors*, 1985, Theoretical Physics Division, Harwell Laboratory, Oxfordshire.
- [25] F. H. STILLINGER, T. A. WEBER, *Phys. Rev. B*, 1985, **31**, 5262.
- [26] R. BISWAS, D. R. HAMANN, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2001;  
*Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 6434.
- [27] E. PEARSON, T. TAKAI, T. HALICIOGLU, W. A. TILLER, *J. Cryst. Growth*, 1984, **70**, 33.
- [28] J. TERSOFF, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 6991; **38**, 9902.
- [29] M. T. YIN, M. L. COHEN, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 3259.
- [30] B. W. DODSON, *Phys. Rev. B*, 1987, **35**, 2795.
- [31] T. HALICIOGLU, H. O. PAMUK, S. ERKOC, *Phys. Stat. Sol. B*, 1988, **149**, 81.
- [32] J. R. CHELIKOWSKY, J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 5735.
- [33] J. N. MURRELL, R. E. MOTTRAM, *Molec. Phys.*, 1990, **69**, 571.
- [34] J. N. MURRELL, J. A. RODRIGUEZ-RUIZ, *Molec. Phys.*, 1990, **71**, 823.
- [35] A. R. AL-DERZI, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL,  
J. A. RODRIGUEZ- RUIZ, *Molec. Phys.*, 1991, **73**, 265.
- [36] H. WEYL, *The Classical Theory of Groups*, 1946, Princeton University Press, Princeton.

- [37] A. SCHMELZER, J. N. MURRELL, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1985, **38**, 287.
- [38] X. LIU, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 1567.

## Capítulo 2

### MODOS VIBRACIONAIS DA REDE CRISTALINA

#### 2.1 INTRODUÇÃO

Os modos de vibração da rede cristalina, ou modos coletivos, são as vibrações do sólido cristalino como um todo. Para grandes comprimentos de onda as vibrações podem ser descritas pela teoria clássica da elasticidade, na qual o sólido é tratado como um meio contínuo com constantes elásticas macroscópicas. À medida que o comprimento de onda das vibrações diminui, aproximando-se da distância entre os átomos oscilantes, a estrutura microscópica do cristal e as forças entre os pares de átomos se tornam dominantes, na determinação da natureza dos modos de vibração.

A teoria clássica das vibrações moleculares está baseada no tratamento formulado por Born e von Kármán, discutida em detalhe no livro de Born e Huang [1]. Alguns aspectos essenciais da teoria serão descritos neste capítulo, dando-se especial ênfase à sua aplicação na estrutura diamante.

Antes de iniciar o capítulo propriamente dito, faz-se necessário definir o sistema de referência que será usado em todo o trabalho: a notação  $(x_1^i, x_2^i, x_3^i)$  e  $(x_1^j, x_2^j, x_3^j)$  representará as coordenadas de dois átomos  $i$  e  $j$ , relativas a um conjunto de eixos triortogonal denotado por  $1, 2$  e  $3$ , cuja origem é tomada sobre um átomo qualquer, com todo o sistema na posição de equilíbrio. Desse modo,  $x_\alpha^i$  e  $x_\beta^j$  para

$\alpha = (1, 2, 3)$  e  $\beta = (1, 2, 3)$  representam qualquer uma das três coordenadas cartesianas de  $i$  e de  $j$ ;  $v_\alpha$  ou  $v_\beta$  é qualquer componente do vetor  $v$ , relativamente ao sistema de referência considerado.

## 2.2 TEORIA DE BORN-von KÁRMÁN

A teoria de Born-von Kármán se aplica em princípio a qualquer cristal, tenha ele uma estrutura simples ou mais complicada, como por exemplo a estrutura da hemoglobina. Na prática, entretanto, a complexidade matemática aumenta muito rapidamente quanto maior o número de átomos na célula unitária. As idéias introduzidas por Born-von Kármán, de fundamental importância na teoria da dinâmica de redes, e em outras áreas da física do estado sólido, basicamente são:

- i. supor o cristal finito porém ilimitado, admissão conhecida como *Condição Periódica de Contorno* ou *Condição Cíclica*,
- ii. no cristal ilimitado as vibrações não são mais consideradas como modos estacionários, como o são no caso das moléculas, mas ondas viajadoras que se estendem por todo o cristal,
- iii. assumir a aproximação harmônica e a aproximação adiabática.

Nessas condições, em um sistema de  $n$  átomos, o movimento do átomo  $k$  em uma célula unitária  $l$ , submetido a uma onda viajadora, dependerá do vetor de onda  $q$  da onda. Seu deslocamento  $u$  da posição de equilíbrio  $r(kl)$ , será dado por

$$u(kl, t) = U(k|q) \exp[i(q \cdot r(kl) - \omega(q)t)], \quad (2.1)$$

com  $U(k|q)$  descrevendo a máxima amplitude e a direção do movimento do átomo  $kl$ , produzido pela onda viajadora de frequência angular  $\omega$ . A magnitude de  $q$  é  $2\pi$  vezes o

número de onda em unidade de comprimento, e sua direção é a direção de propagação da onda.

As forças que atuam entre os átomos são dependentes dos deslocamentos atômicos. Como se verá mais adiante, pode ser assumido que tal dependência seja apenas linear, de modo que a força sobre um átomo  $kl$ , devido à sua interação com outros átomos  $k'l'$ , pode ser descrita como

$$F(kl,t) = - \sum_{k'l'} \Phi \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} \mathbf{u}(k'l',t) \quad (2.2a)$$

ou

$$m(kl)\ddot{\mathbf{u}}(kl,t) = - \sum_{k'l'} \Phi \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} \mathbf{u}(k'l',t), \quad (2.2b)$$

onde para cada átomo  $k'l'$ ,  $\Phi$  é um tensor de segunda ordem ou a matriz de constantes de força.

Pode-se também introduzir a matriz de constantes de força, escrevendo-se a energia potencial  $V$  de todo o sistema de átomos, como uma expansão em série de Taylor nos deslocamentos atômicos, isto é,

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{kl\alpha} \left( \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(kl)} \right)_0 u_\alpha(kl) + \sum_{kl\alpha} \sum_{k'l'\beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(kl) \partial u_\beta(k'l')} \right)_0 u_\alpha(kl) u_\beta(k'l') + \dots \quad (2.3a)$$

O subscrito zero, fora do parênteses em (2.3a), indica que as derivadas são calculadas na posição de equilíbrio, quando a energia do sistema está, portanto, no seu menor valor. Por conseguinte, todas as derivadas primeiras são nulas. Assume-se a seguir a aproximação harmônica, o que equivale ignorar em (2.3a) todos os termos, além dos quadráticos no deslocamento, fazendo-se ainda a energia da configuração de equilíbrio  $V_0$  nula. Com essas aproximações a expressão (2.3a) fica dada por

$$2V = \sum_{kl\alpha} \sum_{k'l'\beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(kl) \partial u_\beta(k'l')} \right)_0 u_\alpha(kl) u_\beta(k'l'). \quad (2.3b)$$

Dentro da aproximação harmônica, o componente  $\alpha$  da força  $F$ , atuando sobre o átomo  $kl$  é escrito como  $F_\alpha(kl) = - \sum_{k'l'\beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(kl) \partial u_\beta(k'l')} \right)_0 u_\beta(k'l')$ .

A expressão  $F_\alpha(kl) = - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(kl) \partial u_\beta(k'l')} \right)_0 u_\beta(k'l')$ , sem a somatória da anterior, representa a interação de  $kl$  com um único átomo  $k'l'$ , de modo que  $\phi_{\alpha\beta}$  é um elemento da matriz de constantes de força.

Em (2.3b) identifica-se um elemento da matriz de constantes de força, isto é,

$$\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(kl) \partial u_\beta(k'l')} \right)_0. \text{ Sua substituição nessa mesma equação permitirá}$$

escrever (2.3b) como

$$2V = \sum_{kl\alpha} \sum_{k'l'\beta} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} u_\alpha(kl) u_\beta(k'l'). \quad (2.3c)$$

Assim,  $-\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}$  define a força na direção  $\alpha$  exercida sobre o átomo  $kl$ , quando o átomo  $k'l'$  sofre um deslocamento infinitesimal unitário na direção  $\beta$ . Por outro lado, a substituição de (2.1) na equação (2.2b) leva à expressão

$$\omega^2 m_k U(k|\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(kl)] = \sum_{k'l'} \Phi \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} U(k'|\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k'l')]. \quad (2.4)$$

Fica mais fácil tratar a equação (2.4) com notação matricial. Para tanto é preciso definir as matrizes  $m$ ,  $U_0$  e  $M_0$ , isto é:

$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} m(1) & & & \\ & m(2) & & \\ & & \ddots & \\ & & & m(n) \end{pmatrix}$ , que é uma matriz  $3n \times 3n$ , denominada *massa*

*ajustada*, formada quando a massa de cada átomo é repetida três vezes ao longo da diagonal, com os outros elementos todos nulos; a matriz  $\mathbf{U}_0(\mathbf{q})$ , cujos  $3n \times 1$  elementos

constituem-se nos componentes do vetor  $U(k|\mathbf{q})$ , definida por  $\mathbf{U}_0(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} U_1(1|\mathbf{q}) \\ U_2(1|\mathbf{q}) \\ U_3(1|\mathbf{q}) \\ U_1(2|\mathbf{q}) \\ \vdots \\ U_3(n|\mathbf{q}) \end{pmatrix}$  e

$\mathbf{M}_0$ , que contém todas as matrizes  $3 \times 3$  de constantes de força,  $\sum_{k'l'} \Phi \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}$ ,

reunidas em blocos  $3 \times 3$  de uma grande matriz  $3n \times 3n$ , simplificada escrita

como  $\mathbf{M}_0 = \begin{pmatrix} \Phi(11) & \Phi(12) & \dots \\ \Phi(21) & \Phi(22) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$ .

Com a substituição em (2.4) das matrizes  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{U}_0$  e  $\mathbf{M}_0$  chega-se à igualdade

$\omega^2 m_k \mathbf{U}_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(kl)] = \mathbf{M}_0 \mathbf{U}_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k'l')]$ , que multiplicada por  $m_k^{-1/2}$  levará, após rearranjo dos termos, a uma expressão adequada a notação condensada de matriz,

$$\omega^2 \underbrace{m_k^{1/2} \mathbf{U}_0}_{\mathbf{U}} = m_k^{-1/2} \underbrace{\mathbf{M}_0 \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k'l') - \mathbf{r}(kl)]\}}_{\mathbf{D}_0} m_k^{1/2} \underbrace{\mathbf{U}_0}_{\mathbf{U}}. \quad (2.5)$$

Por sua vez, (2.5) pode ainda ser mais condensada, se escrita como

$\omega^2 \mathbf{U} = \underbrace{m_k^{-1/2} \mathbf{D}_0 m_k^{-1/2}}_{\mathbf{D}} \mathbf{U}$ , conduzindo à notação matricial final

$$\mathbf{D}\mathbf{U} = \omega^2 \mathbf{U}. \quad (2.6)$$

A equação (2.6) é ainda reescrita como  $(D - \omega^2)U = 0$  correspondendo a um sistema de equações lineares e homogêneas, cuja solução não trivial ocorrerá se o determinante  $|D - \omega^2 I|$  for nulo.

Um elemento da matriz  $D_0$  é dado por

$$D_{0\alpha\beta}(kk'|q) = \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ 0 & l' \end{pmatrix} \exp\{iq \cdot [r(k'l') - r(k0)]\}, \quad (2.7a)$$

e em conseqüência um elemento da matriz dinâmica  $D$  adquire a expressão

$$D_{\alpha\beta}(kk'|q) = [m(k)m(k')]^{-1/2} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ 0 & l' \end{pmatrix} \exp\{iq \cdot [r(k'l') - r(k0)]\}. \quad (2.7b)$$

O elemento de matriz, em (2.7a) ou em (2.7b), é portanto obtido calculando-se matrizes  $3 \times 3$  de constantes de força. Cada um desses elementos provém da interação entre o átomo  $k$  de uma célula unitária (por exemplo  $l = 0$ ), com o átomo  $k'$  na mesma ou em outra célula  $l'$ . As matrizes são então multiplicadas pelo fator de fase

$$\exp\{iq \cdot [r(k'l') - r(k0)]\} \quad (2.8)$$

e somadas sobre  $l'$ . Esta última soma se estende por todas as células contendo o átomo  $k'$ , que venha a interagir com o átomo  $(k0)$ .

Há ainda a se considerar as automatrizes  $\Phi \begin{pmatrix} k & k \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ , que descrevem as forças sobre o átomo  $k$ , quando esse átomo é deslocado, mas todos os outros são mantidos estacionados. A força sobre qualquer átomo é igual e oposta à soma de todas as forças de interação de  $k$  com todos os outros átomos, de sorte que a automatriz é definida por

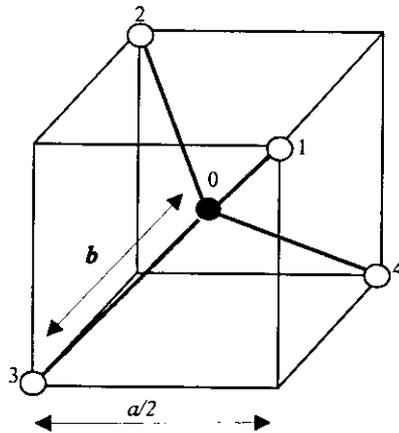
$$\Phi \begin{pmatrix} k & k \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = - \sum_{k'l'} \Phi \begin{pmatrix} k & k' \\ 0 & l' \end{pmatrix} \quad \text{com } k'l' \neq k0 \quad . \quad (2.9)$$

As vibrações da rede cristalina são quantizadas em quanta de energia  $\frac{h\omega}{2\pi}$ , denominados *fonons*. Pela teoria de Born-von Kármán, tais vibrações são classificadas em ramos longitudinais (L), se o deslocamento dos átomos for paralelo ao vetor de onda, e em ramos transversais (T) se o deslocamento for perpendicular. Em geral, as frequências longitudinais são maiores do que as transversais. Se o número de átomos na célula unitária for mais do que um, então as frequências longitudinais e transversais são classificadas em acústicas (A) e óticas (O). Fonons acústicos têm frequência tendendo a zero quando  $q$  vai a zero. Fonons óticos têm frequência tendendo a um valor finito, a chamada frequência Raman, quando  $q$  vai a zero. Se a célula unitária contiver um único átomo, haverá três modos acústicos, dos quais um será longitudinal (LA) e os outros dois serão transversais (TA), possivelmente degenerados. Este é o caso de metais que se cristalizam na estrutura cúbica de corpo e de face centrados. Em cristais com mais de um átomo na célula unitária há modos acústicos e óticos, tanto longitudinais como transversais, os modos transversais podendo ainda sofrer uma subdivisão. Se para a equação secular  $|D - \omega^2 I| = 0$ , houver  $3n$  soluções, então três ramos serão acústicos e  $3n - 3$  serão os ramos óticos. Como exemplo, cita-se a estrutura diamante onde  $n = 2$ , que leva a três ramos acústicos e a três ramos óticos. O conjunto de curvas  $q \times \omega(q)$ , dos ramos longitudinais e transversais, tem o nome de *relação de dispersão*. A velocidade de uma onda, independente da frequência, em um meio contínuo é, na rede cristalina, dependente da frequência, levando o sistema a exibir dispersão.

Na próxima seção aplicaremos ao diamante a teoria até aqui desenvolvida, obtendo sua equação dinâmica, que permitirá construir a curva de dispersão de fonons para essa estrutura.

## 2.3 A ESTRUTURA DIAMANTE

O primeiro modelo da estrutura diamante foi desenvolvida por Born em 1914 [2], que a estudou considerando a interação do átomo zero com os primeiros vizinhos. Born incluiu no modelo duas constantes de força, uma associada com forças na direção radial e outra com forças angulares. Seu trabalho foi estendido em 1948 por Helen Smith [3], que incluiu os segundos vizinhos, estes interagindo com forças radiais apenas.



**Figura 2.1.** A estrutura diamante: o átomo zero e seus quatro vizinhos mais próximos. O vetor  $b$ , com a mesma direção da diagonal principal do cubo, é um vetor base, e sua magnitude é a menor distância entre dois átomos.

A rede denominada diamante pertence ao sistema cúbico, porém com simetria mais baixa que as estruturas cúbicas de corpo centrado (bcc) e de face centrada (fcc). Silício, germânio, carbono e  $\alpha$ -estanho (estanho cinza) cristalizam nessa estrutura. Nela, cada átomo é rodeado por quatro outros átomos denominados primeiros vizinhos [4-5].

A Figura 2.1 mostra um átomo típico da estrutura diamante, rotulado zero, e seus quatro primeiros vizinhos de números 1, 2, 3, 4, separados do átomo central pela distância  $b$ . A figura mostra também os cinco átomos inscritos em um cubo de aresta  $a/2$ , juntamente com o vetor de base  $b$ . Esse vetor tem a mesma direção da diagonal

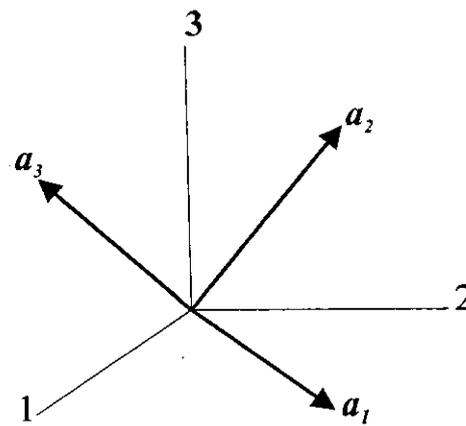
principal do cubo, e sua magnitude é a menor distância entre dois átomos vizinhos na estrutura diamante. Para melhor descrever a estrutura, é importante discorrer sobre certos aspectos genéricos da estrutura cúbica de face centrada.

Uma rede denominada rede de Bravais é representada tomando-se três vetores de translação, não coplanares  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , com os quais é possível se determinar a posição de qualquer átomo em uma rede cristalina, através da equação

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (2.10)$$

com  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  inteiros. Dois exemplos são as estruturas cúbicas de corpo e de face centrados.

Considere-se na estrutura fcc um cubo de aresta  $a$ , sobre o qual se toma o sistema de referência, com seus respectivos versores  $x$ ,  $y$  e  $z$ , na interseção das três arestas do cubo, como indicado na Figura 2.2. Os vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , apontando cada um para o átomo na respectiva face do cubo, são então dados por  $\mathbf{a}_1 = a/2\mathbf{x} + a/2\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{a}_2 = a/2\mathbf{y} + a/2\mathbf{z}$  e  $\mathbf{a}_3 = a/2\mathbf{x} + a/2\mathbf{z}$ .



**Figura 2.2.** Os eixos 1, 2 e 3 estão na direção das três arestas do cubo. Os vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  apontam para o átomo no centro da face.

Essas três igualdades, quando substituídas em (2.10), levam à equação

$$\mathbf{r} = (n_1 + n_3) \frac{a}{2} \mathbf{x} + (n_1 + n_2) \frac{a}{2} \mathbf{y} + (n_2 + n_3) \frac{a}{2} \mathbf{z}. \quad (2.11a)$$

A estrutura diamante é uma rede com uma base, que pode ser representada por duas estruturas cúbicas fcc, que se interpenetram, cada cubo tendo aresta  $a$ . Denominando *rede I* a estrutura fcc simples, onde está o átomo zero, qualquer átomo dessa rede será, por analogia com (2.11a), localizado pelo vetor

$$\mathbf{r}_I = (n_1 + n_3) \frac{a}{2} \mathbf{x} + (n_1 + n_2) \frac{a}{2} \mathbf{y} + (n_2 + n_3) \frac{a}{2} \mathbf{z}. \quad (2.11b)$$

Na rede I estão os doze primeiros vizinhos do átomo zero, os quais serão os segundos vizinhos na estrutura diamante completa.

A segunda estrutura fcc simples, a *rede II*, pode ser gerada deslocando-se a rede I segundo a direção do vetor  $\mathbf{b}$  a uma distância igual à sua magnitude. Somente quatro átomos da rede II são os primeiros vizinhos do átomo zero. Da Figura 2.1 observa-se que para o sistema de referência considerado

$$\mathbf{b} = \left( \frac{a}{4} \right) (\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z}), \quad (2.11c)$$

de maneira que a posição dos átomos na rede II fica determinada por  $\mathbf{r}_{II} = \mathbf{r}_I + \mathbf{b}$ , ou seja,

$$\mathbf{r}_{II} = \frac{a}{2} \left[ \left( n_1 + n_3 + \frac{1}{2} \right) \mathbf{x} + \left( n_1 + n_2 + \frac{1}{2} \right) \mathbf{y} + \left( n_2 + n_3 + \frac{1}{2} \right) \mathbf{z} \right]. \quad (2.11d)$$

Com (2.11c) verifica-se que a magnitude de  $\mathbf{b}$  é igual a  $\frac{a}{4} \sqrt{3}$ , exatos  $\frac{1}{4}$  do comprimento da diagonal principal de um cubo de aresta  $a$ . Em outras palavras, a estrutura diamante é gerada por duas redes fcc que se interpenetram, deslocadas uma

da outra por uma distância  $\frac{a}{4}\sqrt{3}$ , segundo a direção  $b$ , ou segundo a diagonal principal do cubo, possuindo assim dois átomos por célula unitária.

Em sistemas cúbicos, átomos situados a uma mesma distância do átomo zero são muitas vezes referidos como pertencentes a uma dada camada. Fazendo-se uso dessa terminologia e das quatro equações (2.11), verifica-se, para o total de seis camadas, que na rede I estão os átomos das camadas de número par 2, 4 e 6, enquanto que na II estão os das camadas de número ímpar, 1, 3 e 5.

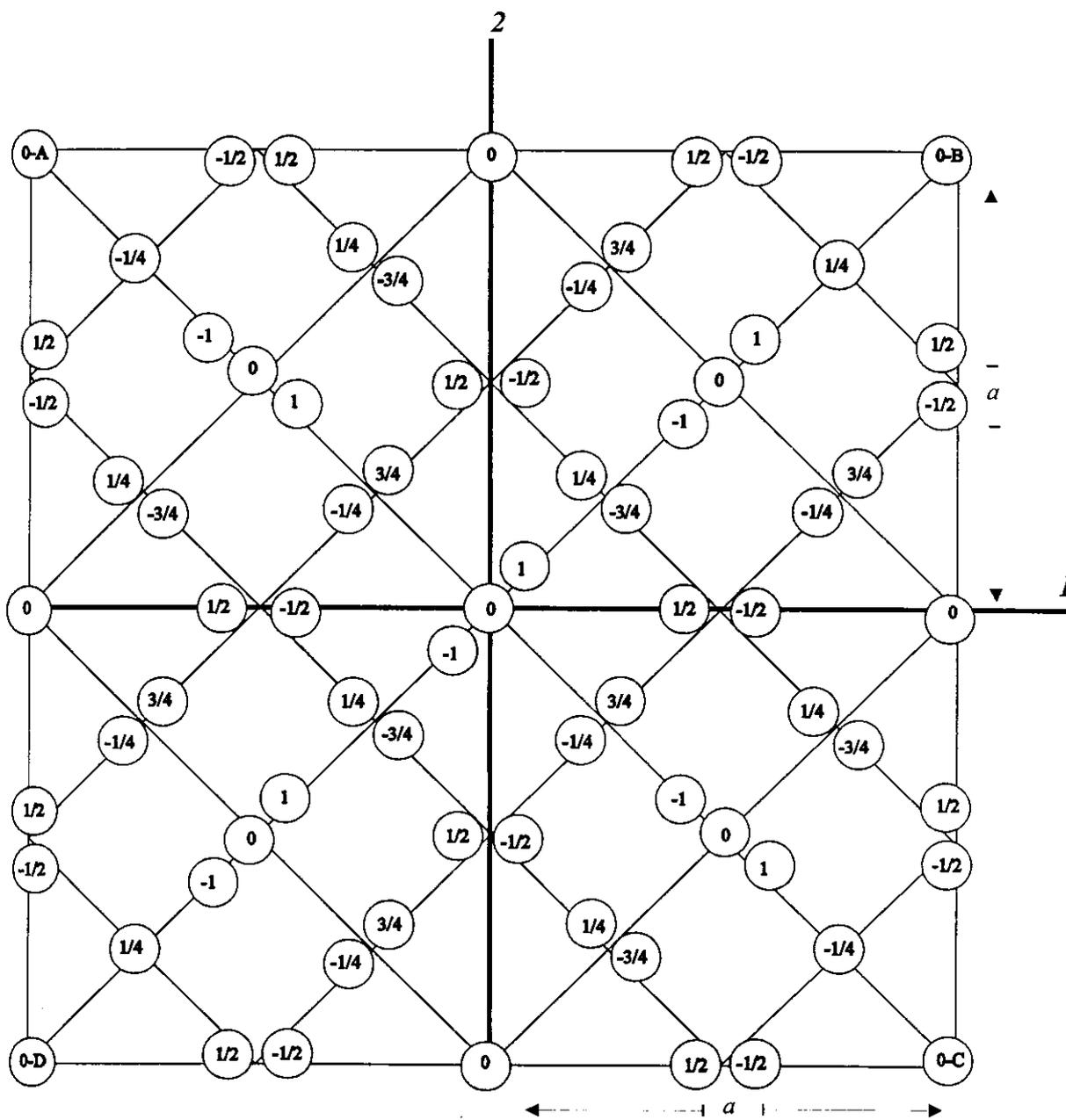
A Figura 2.3 mostra a projeção dos átomos, em número de 71, das seis primeiras camadas. As coordenadas dos átomos, nessa figura, estão expressas em unidades de  $a$ . O número nos círculos indica a terceira coordenada, em relação ao eixo perpendicular ao plano de projeção. Os círculos denotados por 0-A, 0-B, 0-C e 0-D não representam átomos de nenhuma das seis camadas, mas sim o plano de altura zero interceptando um cubo de aresta  $2a$ , no caso.

Na Tabela 2.1 indica-se, para a estrutura diamante, o número de átomos das primeiras seis camadas e sua respectiva distância da origem.

**Tabela 2.1.** Número de átomos das seis primeiras camadas, na estrutura diamante. Distâncias em unidades de  $a/4$  tomadas em relação ao átomo (0,0,0) situado na rede I.

Camada	Nº de átomos	Distância/( $a/4$ ) *
1	04	$\sqrt{3}$
2	12	$\sqrt{8}$
3	12	$\sqrt{11}$
4	06	4
5	12	$\sqrt{19}$
6	24	$\sqrt{24}$

\* cubo de aresta  $a$



**Figura 2.3.** Projeção dos átomos das seis primeiras camadas da estrutura diamante. O número nos círculos indica a terceira coordenada relativa ao eixo perpendicular ao plano. Coordenadas expressas em unidades de  $a$ . Os círculos denotados por 0-A, 0-B, 0-C e 0-D não representam os átomos de nenhuma das seis camadas, mas delimitam o plano de altura zero, que intercepta um cubo de aresta  $2a$ .

## 2.4 CONSTANTES DE FORÇA E MATRIZ DINÂMICA PARA DIAMANTE

As matrizes de constantes de força estão sujeitas a certas restrições que podem ser classificadas em duas categorias: na primeira estão as restrições de caráter geral, impostas pela periodicidade do cristal, e na segunda estão as mais especiais, relacionadas com a simetria do cristal. Uma extensiva análise sobre as constantes de força relacionadas ao diamante foi feita por Herman [6], em um precioso artigo de 1959, e Lax [7] dedica vários capítulos de seu livro ao estudo dessa estrutura. Na Figura 2.4, conservando a mesma notação de Herman, indica-se a forma geral dessas matrizes, da primeira à sexta camada. A figura exhibe as matrizes de constantes de força para um átomo particular de cada camada, cujas coordenadas em unidades de  $a/4$  são: 1ª camada (1, 1, 1), 2ª camada (2, 2, 0), 3ª camada (-1, -1, -3), 4ª camada (0, 0, 4), 5ª camada (3, 3, 1) e 6ª camada (2, 2, 4). Para os demais átomos de uma referida camada, os elementos das matrizes, embora os mesmos, estarão na matriz em outras posições, algumas vezes com sinal trocado.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} 1^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{array} \right) \end{array} & 
 \begin{array}{c} 2^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ -\delta & -\delta & \lambda \end{array} \right) \end{array} & 
 \begin{array}{c} 3^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} \mu' & \nu' & \delta' \\ \nu' & \mu' & \delta' \\ \delta' & \delta' & \lambda' \end{array} \right) \end{array} \\
 \\ 
 \begin{array}{c} 4^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} \mu'' & 0 & 0 \\ 0 & \mu'' & 0 \\ 0 & 0 & \lambda'' \end{array} \right) \end{array} & 
 \begin{array}{c} 5^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} \mu''' & \nu''' & \delta''' \\ \nu''' & \mu''' & \delta''' \\ \delta''' & \delta''' & \lambda''' \end{array} \right) \end{array} & 
 \begin{array}{c} 6^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} \mu'''' & \nu'''' & \delta'''' \\ \nu'''' & \mu'''' & \delta'''' \\ \gamma'''' & \gamma'''' & \lambda'''' \end{array} \right) \end{array}
 \end{array}$$

**Figura 2.4.** Forma geral das matrizes de constantes de força do diamante, para um átomo particular em cada camada, tomado como exemplo.

O modo mais simples para se chegar à forma das matrizes de constantes de força é considerar um potencial de dois corpos; com tal potencial, e dispondo das coordenadas dos átomos, os elementos das matrizes são calculados através da expressão simples

$$-\phi_{\alpha\beta}^{(2)} = - \left\{ \frac{x_{\alpha}^j x_{\beta}^j}{r_{0j}^2} \left( -\frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial r_{0j}^2} + \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial r_{0j}} \right) - \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial r_{0j}} \right\}, \quad (2.12)$$

onde  $V_{0j}^{(2)}$  é o potencial de interação entre o átomo zero, tomado como referência, e o átomo  $j$  situado a uma distância  $r_{0j}$ , sendo  $\delta_{\alpha\beta}$  o  $\delta$  de Kronecker. Como se observa de (2.12), a cada átomo da camada está associada uma matriz de constantes de força, pois os elementos dessa matriz dependem das coordenadas do átomo em consideração. Explicação e detalhes sobre as fórmulas que calculam as constantes de força serão mostrados no Capítulo 4.

Na Figura 2.5 exibem-se as automatrizes para até seis camadas. Estas, obtidas com (2.9), são usadas nas expressões (2.7a) e (2.7b), que calculam os elementos da matriz dinâmica.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \text{1}^{\text{a}} \text{ camada} & & \text{2}^{\text{a}} \text{ camada} & & \text{3}^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} 4\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 4\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 4\alpha \end{array} \right) & & \left( \begin{array}{ccc} 8\mu + 4\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 8\mu + 4\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 8\mu + 4\lambda \end{array} \right) & & \left( \begin{array}{ccc} 8\mu' + 4\lambda' & 0 & 0 \\ 0 & 8\mu' + 4\lambda' & 0 \\ 0 & 0 & 8\mu' + 4\lambda' \end{array} \right) \end{array} \\ \\ \begin{array}{ccc} \text{4}^{\text{a}} \text{ camada} & & \text{5}^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} 4\mu'' + 2\lambda'' & 0 & 0 \\ 0 & 4\mu'' + 2\lambda'' & 0 \\ 0 & 0 & 4\mu'' + 2\lambda'' \end{array} \right) & & \left( \begin{array}{ccc} 8\mu''' + 4\lambda''' & 0 & 0 \\ 0 & 8\mu''' + 4\lambda''' & 0 \\ 0 & 0 & 8\mu''' + 4\lambda''' \end{array} \right) \end{array} \\ \\ \begin{array}{ccc} \text{6}^{\text{a}} \text{ camada} \\ \left( \begin{array}{ccc} 16\mu'''' + 8\lambda'''' & 0 & 0 \\ 0 & 16\mu'''' + 8\lambda'''' & 0 \\ 0 & 0 & 16\mu'''' + 8\lambda'''' \end{array} \right) \end{array} \end{array}$$

**Figura 2.5.** Automatrizes de constantes de força para diamante obtidas com (2.9), excluído o sinal negativo.

Possuindo dois átomos por célula unitária, a matriz dinâmica do diamante tem ordem 6 X 6, sendo genericamente [7] representada por

$$D = \left( \begin{array}{c|c} \mathbf{H} & \mathbf{S} \\ \mathbf{S}^* & \mathbf{H}^* \end{array} \right) = \frac{1}{m} \left( \begin{array}{c|c} D_0(\text{II}) & D_0(\text{I II}) \\ D_0(\text{I II})^* & D_0(\text{II})^* \end{array} \right) =$$

$$\frac{1}{m} \left( \begin{array}{ccc|ccc} D_0(11) & \dots & & \dots & & D_0(16) \\ & \vdots & & & & \vdots \\ & & D_0(33) & & & D_0(36) \\ \hline D_0(41) & \dots & & & & \vdots \\ & \vdots & & & & \\ & & D_0(63) & & & D_0(66) \end{array} \right). \quad (2.13)$$

$\mathbf{H}$  e  $\mathbf{S}$  são submatrizes 3 X 3 e o sinal \* representa a matriz adjunta.  $\mathbf{H}$  é matriz hermiteana e  $\mathbf{S}$  é matriz simétrica. Os elementos de  $\mathbf{H}$  vêm da interação do átomo zero, pertencente à rede I, com todos os átomos dessa rede, isto é, com átomos pertencentes às camadas pares, somando-se ainda os elementos da automatriz. Por sua vez, os de  $\mathbf{S}$  provêm da interação do átomo zero com todos os átomos das camadas ímpares.

Os elementos da matriz  $\mathbf{D}$  constituem-se em expressões trigonométricas que mantêm entre si certas relações de permutação cíclica. Assim, obtidos alguns deles, podem-se obter outros, quando nas expressões que os calculam, se fizer permutação cíclica dos subscritos das funções trigonométricas. Na realidade, dos 36 elementos da matriz calculam-se apenas quatro, isto é, os elementos (1 1), (1 2), (1 4) e (1 5), obtendo-se os demais por permutação cíclica, ou pelo uso de propriedades das submatrizes.

As igualdades e permutações cíclicas são indicadas na Tabela 2.2. Na notação da tabela, a permutação cíclica ocorre entre os elementos da matriz seguidos por uma seta.

**Tabela 2.2.** Igualdades e permutações cíclicas que ocorrem entre os elementos da matriz  $D$ .

---

$\left. \begin{aligned} (1\ 1) &= (4\ 4) \\ (2\ 2) &= (5\ 5) \\ (3\ 3) &= (6\ 6) \end{aligned} \right\} (1\ 1) \rightarrow (2\ 2) \rightarrow (3\ 3)$
$\left. \begin{aligned} (1\ 2) &= (2\ 1)^* = (5\ 4) = (4\ 5)^* \\ (2\ 3) &= (3\ 2)^* = (6\ 5) = (5\ 6)^* \\ (3\ 1) &= (1\ 3)^* = (4\ 6) = (6\ 4)^* \end{aligned} \right\} (1\ 2) \rightarrow (2\ 3) \rightarrow (3\ 1)$
$\left. \begin{aligned} (1\ 4) &= (4\ 1)^* \\ (2\ 5) &= (5\ 2)^* \\ (3\ 6) &= (6\ 3)^* \end{aligned} \right\} (1\ 4) \rightarrow (2\ 5) \rightarrow (3\ 6)$
$\left. \begin{aligned} (1\ 5) &= (5\ 1)^* = (2\ 4) = (4\ 2)^* \\ (2\ 6) &= (6\ 2)^* = (3\ 5) = (5\ 3)^* \\ (3\ 4) &= (4\ 3)^* = (1\ 6) = (6\ 1)^* \end{aligned} \right\} (1\ 5) \rightarrow (2\ 6) \rightarrow (3\ 4)$

---

As expressões algébricas dos elementos da matriz dinâmica do diamante contêm elevado número de termos. Daí, torna-se conveniente usar uma notação simplificada para se escrever a expressão de (1 1), (1 2), (1 4) e (1 5), que passamos a explicar.

O vetor de onda  $q$  tem componentes  $q_i = 2\pi/a \xi_i$ , onde  $\xi_i$  é o número de onda reduzido ao longo de uma determinada direção. Quando nas equações (2.7a), (2.7b) e (2.8) se expressa a exponencial  $\exp(iq \cdot r)$  na forma trigonométrica, o argumento das funções trigonométricas obviamente dependerá do produto  $q \cdot r$ . Por conseguinte, haverá

cossenos e senos com argumentos múltiplos de  $a/4$ , (Figura 2.3). Mostrou-se vantajoso condensar os argumentos das funções seno e cosseno com a notação que segue.

Para os cossenos usou-se:

$$\begin{aligned} \cos a/4 q_i &= \cos \pi/2 \xi_i = C_i', & \cos 2a/4 q_i &= \cos \pi \xi_i = C_i'', \\ \cos 3a/4 q_i &= \cos 3\pi/2 \xi_i = C_i''', & \cos 4a/4 q_i &= \cos 2\pi \xi_i = C_i'''''. \end{aligned}$$

Para os senos:

$$\begin{aligned} \sin a/4 q_i &= \sin \pi/2 \xi_i = S_i', & \sin 2a/4 q_i &= \sin \pi \xi_i = S_i'', \\ \sin 3a/4 q_i &= \sin 3\pi/2 \xi_i = S_i''', & \sin 4a/4 q_i &= \sin 2\pi \xi_i = S_i'''''. \end{aligned}$$

As constantes de força  $\delta''''$  e  $\gamma''''$ , pertencentes à sexta camada, são combinadas em uma notação também simplificada. Seguindo a adotada por Herman [6], elas são expressas por  $\delta_+ = 1/2 (\delta'''' + \gamma''')$  e por  $\delta_- = 1/2 (\delta'''' - \gamma''')$ .

Com a notação assim condensada, a expressão para os elementos (1 1), (1 2), (1 4) e (1 5) da matriz  $D_0$  fica dada por:

$$\begin{aligned} D_0(1\ 1) &= 4\alpha + 4(2\mu + \lambda) + 4(2\mu' + \lambda') + 2(2\mu'' + \lambda'') + 4(2\mu''' + \lambda''') + \\ &8(2\mu'''' + \lambda''') - 4\mu C_1''(C_2'' + C_3'') - 4\lambda C_2''C_3'' - 2\mu''(C_2'''' + C_3''') + \\ &-2\lambda''C_1'''' - 8\mu''''C_1''(C_2''C_3'''' + C_2''''C_3'') - 8\lambda''''C_1''''C_2''C_3'', \end{aligned} \quad (2.14a)$$

$$\begin{aligned} D_0(1\ 2) &= 4\nu S_1''S_2'' - i4\delta(C_1'' - C_2'')S_3'' + 8\nu''''S_1''S_2''C_3'''' + \\ &8\delta_+(S_1''S_2'''' + S_1''''S_2'')C_3'' - i8\delta_-(C_1''C_2'''' - C_1''''C_2'')S_3'', \end{aligned} \quad (2.14b)$$

$$\begin{aligned}
D_0(1\ 4) = & -4\alpha(C_1' C_2' C_3' - iS_1' S_2' S_3') - 4\mu' C_1'(C_2' C_3''' + C_2''' C_3') + \\
& -i4\mu' S_1'(S_2''' S_3' + S_2' S_3''') - 4\lambda'(C_1''' C_2' C_3' + iS_1''' S_2' S_3') + \\
& -4\mu''' C_1'''(C_2''' C_3' + C_2' C_3''') + i4\mu''' S_1'''(S_2''' S_3' + S_2' S_3''') + \\
& -4\lambda'''(C_1' C_2''' C_3' - iS_1' S_2''' S_3'), \tag{2.14c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_0(1\ 5) = & 4\beta(C_3' S_1' S_2' - iS_3' C_1' C_2') + 4\nu'(C_3''' S_1' S_2' + iS_3''' C_1' C_2') + \\
& 4\delta' C_3'(S_1' S_2''' + S_1''' S_2') + i4\delta' S_3'(C_1' C_2''' + C_1''' C_2') + \\
& 4\nu'''(C_3' S_1''' S_2''' - iS_3' C_1''' C_2''') + 4\delta''' C_3'''(S_1''' S_2' + S_1' S_2''') + \\
& -i4\delta''' S_3'''(C_1''' C_2' + C_1' C_2'''). \tag{2.14d}
\end{aligned}$$

Os elementos obtidos por permutação, como indicado na Tabela 2.2, são gerados permutando-se ciclicamente os subscritos das funções trigonométricas, isto é,  $(1, 2, 3) \rightarrow (2, 3, 1) \rightarrow (3, 1, 2)$ , mantendo-se as linhas (') na mesma posição.

Com as equações (2.14a) a (2.14d) chega-se aos elementos da matriz de cada camada individualmente, entre a primeira e a sexta; para tanto, é suficiente fazer igual a zero todas as constantes de força das camadas superiores à camada em consideração.

## 2.5 SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO SECULAR PARA A ESTRUTURA DIAMANTE

A equação secular  $|D - \omega^2 I| = 0$  tem um máximo de seis soluções em  $\omega^2$ , independentes, reais (uma vez que a matriz dinâmica  $D$  é hermiteana) e positivas, se a estrutura estiver em equilíbrio. Apesar das relações entre os elementos da matriz dinâmica, a solução da equação secular, para um vetor de onda qualquer, só pode ser obtida por cálculo numérico. Muitas experiências e cálculos, entretanto, são feitos com vetores de onda ao longo de direções de alta simetria, onde a matriz dinâmica tem uma estrutura mais simples.

Substituindo-se nas equações (2.14) vetores de onda  $q$ , ao longo das direções de alta simetria  $[q00]$ ,  $[qqq]$  e  $[qq0]$ , chega-se a uma matriz dinâmica mais simples, que contém de quatro a nove parâmetros. É possível então resolver a equação secular com expressões algébricas explícitas, pois o determinante da matriz se fatora em determinantes de matrizes de ordem menor. Para detalhes veja-se [3-4].

Uma direção especial do vetor de onda é a que conduz à frequência Raman, isto é, quando  $q = 0$ . Para  $q$  nulo obtêm-se três raízes idênticas,  $\omega^2 = 0$  (ondas acústicas) e três outras também idênticas, diferentes de zero e que correspondem às frequências óticas. Assim, para  $q = 0$ , o que equivale a um infinito comprimento de onda, há uma única frequência que representa a frequência de vibração, com a qual as duas redes fcc simples vibram, uma em relação a outra, cada rede movendo-se rigidamente. Na Tabela 2.3 exibe-se a forma das submatrizes  $H$  e  $S$  para as direções de simetria mencionadas.

**Tabela 2.3.** Forma das submatrizes  $H$  e  $S$  ao longo das direções de alta simetria.

$q$	$H$	$S$
$[000]$	$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -B & 0 & 0 \\ 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & -B \end{pmatrix}$
$[q00]$	$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} E & 0 & 0 \\ 0 & D & iC \\ 0 & iC & D \end{pmatrix}$
$[qqq]$	$\begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} C & D & D \\ D & C & D \\ D & D & C \end{pmatrix}$
$[qq0]$	$\begin{pmatrix} A & C & iD \\ C & A & iD \\ -iD & -iD & B \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} E & G & iH \\ G & E & iH \\ iH & iH & F \end{pmatrix}$

Passamos a expor as soluções de  $|D - \omega^2 I| = 0$  segundo as direções especiais.

Para [000], todas as funções cosseno são iguais a 1 ( $C_1=C_2=C_3=1$ ), e as funções seno  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  são nulas. O determinante secular adquire a forma

$$|D - \omega^2 I| = \begin{vmatrix} A & 0 & 0 & -B & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 & 0 & -B \\ -B & 0 & 0 & A & 0 & 0 \\ 0 & -B & 0 & 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & -B & 0 & 0 & A \end{vmatrix}, \quad (2.15)$$

e a equação secular apresenta três soluções iguais,  $\omega^2 = 0$ ; outras três são iguais a

$$\omega_{RA}^2 = 8/m(\alpha + 2\mu' + \lambda' + 2\mu''' + \lambda'''). \quad (2.15a)$$

Os elementos  $A$  e  $B$  da matriz são, respectivamente, dados por

$$\begin{aligned} A &= 4/m(\alpha + 2\mu' + \lambda' + 2\mu''' + \lambda''') - \omega^2 \\ B &= A + \omega^2. \end{aligned} \quad (2.15b)$$

Para [q00], das seis soluções [7] da equação secular, duas são degeneradas. As demais correspondem a vibrações longitudinais e transversais, tanto acústicas como óticas.

As soluções apresentam dependência das funções cosseno e seno, apenas com o subscrito 1, isto é,  $C_1$  e  $S_1$ . As funções cosseno, com subscrito 2 e 3, isto é,  $C_2$  e  $C_3$  têm valor igual a 1, enquanto que os senos com esses mesmos subscritos têm valor nulo.

Com [q00] o determinante secular fica dado por

$$|D - \omega^2 \mathbf{I}| = \begin{vmatrix} A & 0 & 0 & E & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 & D & iC \\ 0 & 0 & B & 0 & iC & D \\ \hline E & 0 & 0 & A & 0 & 0 \\ 0 & D & -iC & 0 & B & 0 \\ 0 & -iC & D & 0 & 0 & B \end{vmatrix}, \quad (2.16)$$

e a equação secular tem por soluções:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= A + E \quad (\text{LA}), \\ \omega_2^2 &= B - (C^2 + D^2)^{1/2} \quad (\text{TA}), \\ \omega_3^2 &= \omega_2^2, \\ \omega_4^2 &= A - E \quad (\text{LO}), \\ \omega_5^2 &= B + (C^2 + D^2)^{1/2} \quad (\text{TO}), \\ \omega_6^2 &= \omega_5^2. \end{aligned} \quad (2.17)$$

A expressão para cada elemento da matriz do determinante (2.16) é dada pelas igualdades (2.18) seguintes:

$$A = 1/m [1/2 m \omega_{RA}^2 + 8(1 - C_1'')(\mu + 2\mu''') + 2(1 - C_1'''')(\lambda'' + 4\lambda''')] - \omega^2,$$

$$B = 1/m [1/2 m \omega_{RA}^2 + 4(1 - C_1'')(\mu + \lambda + 2\lambda''') + 2\mu''(1 - C_1''''') + 8\mu''''(2 - C_1'''' - C_1'')] - \omega^2,$$

$$iC = 1/m [-i4S_1'(\beta - 2\delta' + \nu''') + i4S_1''''(\nu' - 2\delta'')],$$

$$D = 1/m [-4C_1'(\alpha + \mu' + \lambda' + \mu''') - 4C_1''''(\mu' + \mu'' + \lambda''')],$$

$$E = 1/m[-4 C_1'(\alpha + 2\mu' + \lambda''') - 4 C_1''(\lambda' + 2\mu'')]. \quad (2.18)$$

Na direção [qqq] a equação secular também apresenta duas soluções degeneradas. Nessa direção todas as funções cosseno são iguais entre si, independentemente do subscrito, o mesmo acontecendo com os senos. Conseqüentemente  $C_1 = C_2 = C_3$  e  $S_1 = S_2 = S_3$ . O determinante secular adquire a forma

$$|D - \omega^2 I| = \begin{vmatrix} A & B & B & C & D & D \\ B & A & B & D & C & D \\ B & B & A & D & D & C \\ \hline C^* & D^* & D^* & A & B & B \\ D^* & C^* & D^* & B & A & B \\ D^* & D^* & C^* & B & B & A \end{vmatrix}, \quad (2.19)$$

e o conjunto solução da equação secular é constituído por:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= A + 2B - [(C + 2D)(C^* + 2D^*)]^{1/2} \text{ (LA)}, \\ \omega_2^2 &= A - B - [(C - D)(C^* - D^*)]^{1/2} \text{ (TA)}, \\ \omega_3^2 &= \omega_2^2, \\ \omega_4^2 &= A + 2B + [(C + 2D)(C^* + 2D^*)]^{1/2} \text{ (LO)}, \\ \omega_5^2 &= A - B + [(C - D)(C^* - D^*)]^{1/2} \text{ (TO)}, \\ \omega_6^2 &= \omega_5^2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Os elementos  $A, B, C, D$  em (2.19) ou (2.20) são expressos pelas igualdades:

$$\begin{aligned} A &= 1/m[\frac{1}{2} m \omega_{RA}^2 + 4(2\mu + \lambda)(1 - C_1'^2) + 2(2\mu'' + \lambda'')(1 - C_1''^2) + \\ & 8(2\mu'''' + \lambda'''')(1 - C_1''^2 C_1''''^2)] - \omega^2, \end{aligned}$$

$$B = 1/m[4\nu S_1''^2 + 8\nu'''' C_1'''' S_1''^2 + 16\delta_+ C_1'' S_1'' S_1''''],$$

$$C = 1/m[-4\alpha(C_1'^3 + iS_1'^3) - 4C_1'^2 C_1''(2\mu' + \lambda') - i4S_1'^2 S_1''(2\mu' + \lambda') + \\ -4C_1' C_1''^2(2\mu'' + \lambda'') + i4 S_1' S_1''^2(2\mu'' + \lambda'')],$$

$$D = 1/m[4\beta(C_1' S_1'^2 - iC_1'^2 S_1') + 4\nu'(C_1'' S_1'^2 + iC_1'^2 S_1'') + \\ 8\delta' C_1' S_1'(S_1'' + iC_1'') + 4\nu''(C_1' S_1''^2 - iC_1''^2 S_1') + \\ 8\delta'' C_1'' S_1''(S_1' - iC_1')]. \quad (2.21)$$

Na direção [qq0] não há degenerescência. Todas as funções cosseno com subscrito 3,  $C_3$ , são iguais a 1, e as seno  $S_3$  são nulas. Por sua vez,  $C_1 = C_2$  e  $S_1 = S_2$ .

O determinante se apresenta com a forma

$$|D - \omega^2 I| = \begin{vmatrix} A & C & iD & E & G & iH \\ C & A & iD & G & E & iH \\ -iD & -iD & B & iH & iH & F \\ \hline E & G & -iH & A & C & -iD \\ G & E & -iH & C & A & -iD \\ -iH & -iH & F & iD & iD & B \end{vmatrix}, \quad (2.22)$$

e a equação secular tem por solução o conjunto dado por:

$$\omega_1^2 = \frac{1}{2} \{A + B + C + E - F + G - [(A - B + C + E + F + G)^2 + 8(D - H)^2]^{1/2}\} \\ (LA, \Sigma_1),$$

$$\omega_2^2 = A - C + E - G \quad (TA_{\perp Z}, \Sigma_4),$$

$$\omega_3^2 = \frac{1}{2} \{A + B + C - E + F - G - [(A - B + C - E - F - G)^2 + 8(D + H)^2]^{1/2}\} \\ (TA_Z, \Sigma_3),$$

$$\omega_4^2 = \frac{1}{2} \{A + B + C - E + F - G + [(A - B + C - E - F - G)^2 + 8(D + H)^2]^{1/2}\} \\ (LO, \Sigma_3^+)$$

$$\omega_5^2 = A - C - E + G \quad (TO_{\perp Z}, \Sigma_2),$$

$$\omega_6^2 = \frac{1}{2} \{A + B + C + E - F + G + [(A - B + C + E + F + G)^2 + 8(D - H)^2]^{1/2}\} \quad (\text{TO}_Z, \Sigma_1^+). \quad (2.23)$$

No conjunto anterior, na classificação das soluções do determinante secular, usou-se a nomenclatura dada por Lax [7]. As igualdades a seguir expressam os termos de  $A$  a  $H$ , das equações (2.23), a saber:

$$A = 1/m[\frac{1}{2} m\omega_{RA}^2 + 4\lambda(1 - C_1'') + 4\mu(2 - C_1'' - C_1''^2) + 2\mu''(1 - C_1''''') + 2\lambda''(1 - C_1''''') + 8\mu''''(2 - C_1''^2 - C_1''C_1''''') + 8\lambda''''(1 - C_1''''C_1'')] - \omega^2,$$

$$B = 1/m[\frac{1}{2} m\omega_{RA}^2 + 8\mu(1 - C_1'') + 4(1 - C_1''^2)(\lambda + 2\lambda''') + 4\mu''(1 - C_1''''') + 16\mu''''(1 - C_1''C_1''''')] - \omega^2,$$

$$C = 4/m[S_1''^2(\nu + 2\nu''') + 4\delta_+ S_1''S_1'''''],$$

$$iD = i4/m [\delta(1 - C_1'')S_1'' + 2\delta(C_1'''' - C_1'')S_1''],$$

$$E = -4/m[C_1''^2(\alpha + \mu') + C_1'C_1''''(\mu' + \lambda' + \mu'' + \lambda''') + \mu''C_1''''^2],$$

$$F = -4/m[C_1''^2(\alpha + \lambda') + 2C_1'C_1''''(\mu' + \mu'') + \lambda''C_1''''^2],$$

$$G = 4/m[S_1''^2(\beta + \nu') + 2S_1'S_1''''(\delta' + \delta''') + \nu''S_1''''^2],$$

$$H = i4/m[C_1'S_1'(-\beta + \delta) + C_1'S_1''''(\nu' - \delta'') + C_1''S_1'(\delta - \nu'') - \delta''C_1''S_1''']. \quad (2.24)$$

Na dedução das expressões que calculam os elementos da matriz do determinante secular, seguiram-se os passos das referências [3, 6-8].

## 2.6 REFERÊNCIAS

- [1] M. BORN, K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, 1954, Oxford University, Oxford.
- [2] M. BORN, *Ann. Physik*, 1914, **44**, 605.
- [3] H. M. J. SMITH, *Phil. Trans. Soc. Lond.*, 1948, **241**, 105.
- [4] J. De LAUNAY, *Solid State Physics*, 1956, **2**, 219, 'The theory of specific heats and lattice vibrations', Editado por Seitz and Turnbull, Academic Press, New York.
- [5] N.W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, 1988, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [6] F. HERMAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 405.
- [7] M. LAX, *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, 1974, John Wiley & Sons, New York.
- [8] A. D. ZDETSIS, *Chem. Phys.*, 1979, **40**, 345.

## Capítulo 3

### CONSTANTES ELÁSTICAS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Discute-se neste capítulo a propagação de ondas acústicas planas em cristais com simetria cúbica, de modo a relacioná-la com as constantes elásticas do cristal. As equações básicas, necessárias para a derivação das equações diferenciais de movimento de uma onda no cristal, são tratadas em diversas referências, dentre as quais mencionam-se as de número [1-5]. Entre elas, vale destacar o artigo de De Launay [2] como de rara importância, no que se relaciona ao Método das Ondas Longas aplicado à estrutura diamante.

No estudo das propriedades elásticas, o cristal é visto mais como um meio contínuo e homogêneo, do que um arranjo periódico de átomos. Com este modelo está se assumindo a validade da lei de Hook para pequenas deformações do cristal, em outras palavras, a linearidade da teoria da elasticidade para sólidos cristalinos.

O capítulo se inicia tratando, em cristais com simetria cúbica, do formalismo matemático de duas grandezas, tensão e deformação, representadas por tensores simétricos de ordem 2. A seguir, passa-se à construção e à solução das equações dinâmicas do som em determinadas direções de propagação e de polarização da onda.

Há uma ligação estreita e simples entre essas soluções e as constantes elásticas, sendo experimental o processo da determinação das constantes elásticas de um cristal, submetendo-o a ondas sonoras polarizadas, de longo comprimento de onda: ondas sonoras são basicamente ondas de compressão e de rarefação. O Método das Ondas Longas em seguida é introduzido, e posteriormente aplicado ao diamante.

É com o Método das Ondas Longas que se obtêm as expressões algébricas das constantes elásticas para diamante e qualquer outra estrutura cúbica. A literatura, entretanto, não mostra particularidades relativas à parte formal do assunto, principalmente quando trata de diamante com um número de camadas maior do que três. Por esse motivo, enveredamos por certos pormenores, tanto na exposição do método quanto na sua aplicação ao diamante. Com esse intuito, a seção final do capítulo, em conjunção com o Apêndice A, apresenta detalhes do cálculo formal das constantes elásticas do diamante, para até seis camadas.

### 3.2 TENSÃO E DEFORMAÇÃO

Definindo-se a tensão  $\mathbf{P}$  como a força aplicada em um sólido por unidade de área, e  $\mathbf{e}$  como a deformação causada devido a aplicação de  $\mathbf{P}$ , pela lei de Hook tem-se, no limite das pequenas deformações, a tensão diretamente proporcional à deformação. A constante de proporcionalidade é uma característica do comportamento elástico do meio. Em três dimensões, mede-se a variação do volume por unidade de volume,  $\Delta V/V$ , através da resposta dada por um cubo do material, quando forças são aplicadas em cada uma de suas faces.

O formalismo matemático se inicia considerando-se no cristal não deformado, um sistema de coordenadas cartesiano e os respectivos versores  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

A tensão aplicada a um cubo elementar com arestas na direção dos eixos, é descrita por um tensor de ordem 2, ou seja, com  $3^2$  componentes  $P_{\alpha\beta}$  tais, que  $\alpha$  denota a direção da força, e  $\beta$  a direção da normal ao plano em que a força é aplicada. Para construir a teoria [5] usa-se, na aplicação da tensão ao cubo, uma condição estática que leva à ausência de translação e de aceleração angular. Em outras palavras, a soma das forças em qualquer direção é nula, e o torque total em torno da origem também é nulo, se  $P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha}$ . Em tais condições, a tensão é representada por um tensor simétrico. Das nove componentes, seis são completamente independentes, isto é,  $P_{11}$ ,  $P_{22}$ ,  $P_{33}$ ,  $P_{12} = P_{21}$ ,  $P_{13} = P_{31}$  e  $P_{23} = P_{32}$ .

Após a aplicação da tensão resultará uma deformação pequena e uniforme do sólido que está sendo considerado isotrópico, por simplificação. Os eixos estarão distorcidos em orientação e comprimento, e os versores, na nova posição, são agora descritos em função da anterior como

$$\begin{aligned}x' &= (1 + \varepsilon_{11})x + \varepsilon_{12}y + \varepsilon_{13}z, \\y' &= \varepsilon_{21}x + (1 + \varepsilon_{22})y + \varepsilon_{23}z, \\z' &= \varepsilon_{31}x + \varepsilon_{32}y + (1 + \varepsilon_{33})z.\end{aligned}\tag{3.1}$$

Antes de continuar, é necessário entender-se o significado dos  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ .

Os coeficientes  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{12}$ , ..., assumidos  $\ll 1$  de modo que seus produtos sejam desprezíveis, definem o tensor de deformação. Desprezando-se os termos da ordem de  $\varepsilon^2$ ,  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  e  $\varepsilon_{33}$  correspondem à variação no comprimento de  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Para tanto, calcula-se a magnitude de  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$ , obtendo-se

$$|x'| \cong 1 + \varepsilon_{11}, \quad |y'| \cong 1 + \varepsilon_{22}, \quad |z'| \cong 1 + \varepsilon_{33}.\tag{3.2}$$

Por sua vez, o cosseno dos ângulos entre  $x'$  e  $y'$ ,  $y'$  e  $z'$  e  $z'$  e  $x'$ , dado pelos produtos

$$x' \cdot y' \cong \varepsilon_{21} + \varepsilon_{12} \quad , \quad y' \cdot z' \cong \varepsilon_{32} + \varepsilon_{23} \quad , \quad z' \cdot x' \cong \varepsilon_{31} + \varepsilon_{13} \quad , \quad (3.3)$$

representa a mudança de ângulo entre os versores originais  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

Suponhamos o vetor  $r = r_1x + r_2y + r_3z$  representando a posição de um ponto massa de um sistema. Se  $r' = r_1x' + r_2y' + r_3z'$  for a nova posição do ponto massa, quando o sistema for submetido a uma tensão, então o deslocamento  $r' - r$  do ponto massa, devido a deformação, é descrito com auxílio das equações (3.1) através da igualdade

$$r' - r = (r_1\varepsilon_{11} + r_2\varepsilon_{21} + r_3\varepsilon_{31})x + (r_1\varepsilon_{12} + r_2\varepsilon_{22} + r_3\varepsilon_{32})y + (r_1\varepsilon_{13} + r_2\varepsilon_{23} + r_3\varepsilon_{33})z \quad , \quad (3.4)$$

ou seja, 
$$r' - r = ux + vy + wz \quad , \quad (3.5a)$$

para 
$$\begin{aligned} u &= r_1\varepsilon_{11} + r_2\varepsilon_{21} + r_3\varepsilon_{31} \\ v &= r_1\varepsilon_{12} + r_2\varepsilon_{22} + r_3\varepsilon_{32} \\ w &= r_1\varepsilon_{13} + r_2\varepsilon_{23} + r_3\varepsilon_{33} \end{aligned} \quad (3.5b)$$

Observe-se que os coeficientes  $\varepsilon_{\alpha\alpha}$  passam a ser dados pelas derivadas das equações (3.5b), isto é,

$$\varepsilon_{11} = \partial u / \partial r_1, \quad \varepsilon_{22} = \partial v / \partial r_2, \quad \varepsilon_{33} = \partial w / \partial r_3 \quad , \quad (3.6a)$$

o mesmo acontecendo com os produtos (3.3), ou seja,

$$(x' \cdot y') = \partial u / \partial r_2 + \partial v / \partial r_1, \quad (y' \cdot z') = \partial v / \partial r_3 + \partial w / \partial r_2, \quad (z' \cdot x') = \partial u / \partial r_3 + \partial w / \partial r_1. \quad (3.6b)$$

Sabe-se da álgebra linear, que dado um tensor  $\mathbf{T}$  qualquer, pode-se sempre definir um tensor simétrico  $\mathbf{T}_s$  tal, que  $\mathbf{T}_s = \frac{1}{2} (\mathbf{T} + \mathbf{T}^t)$  onde  $\mathbf{T}^t$  é o transposto de  $\mathbf{T}$ . As equações (3.6) mostram que os  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  nada mais são do que os componentes de um tensor simétrico, já que todos eles podem ser obtidos pela expressão

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\partial m_\alpha / \partial r_\beta + \partial m_\beta / \partial r_\alpha), \quad (3.7)$$

com  $m_\alpha$  e  $m_\beta$  representando os componentes  $u$ ,  $v$  e  $w$  de  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ . Fazendo uso desse fato, é comum encontrar-se na literatura a notação dos  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  mudada para

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \varepsilon_{11} = e_{11}, & \epsilon_{12} &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21}) = \frac{1}{2} e_{12}, \\ \epsilon_{22} &= \varepsilon_{22} = e_{22}, & \epsilon_{23} &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{23} + \varepsilon_{32}) = \frac{1}{2} e_{23}, \\ \epsilon_{33} &= \varepsilon_{33} = e_{33}, & \epsilon_{13} &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{31} + \varepsilon_{13}) = \frac{1}{2} e_{13}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

com a deformação agora definida pelos seis componentes  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$ ,  $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{23}$  e  $\epsilon_{13}$ .

O fator  $\frac{1}{2}$ , que aparece multiplicando algumas das igualdades (3.8), garante que a deformação seja distribuída igualmente, em relação a um dado par de eixos, não havendo assim nenhuma rotação rígida do cubo como um todo. Os elementos do tensor deformação são adimensionais, uma vez que por (3.6) constituem uma relação entre comprimentos.

### 3.3 CONSTANTES ELÁSTICAS E A LEI DE HOOK

Se  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{e}$  são tensores representando tensão e deformação, respectivamente, como descrito na seção anterior, a equação que relaciona tais grandezas é a lei de

Hook generalizada. Um elemento qualquer  $P_{\alpha\beta}$  de  $\mathbf{P}$  é então dado por uma combinação linear dos elementos  $\epsilon_{\kappa\lambda}$  de  $\mathbf{e}$ , de acordo com a expressão

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{\kappa=1}^3 \sum_{\lambda=1}^3 A_{\alpha\beta\kappa\lambda} \epsilon_{\kappa\lambda} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (3.9)$$

Os coeficientes  $A_{\alpha\beta\kappa\lambda}$  são os *módulos* ou os *coeficientes elásticos*, componentes de um tensor simétrico de ordem 4, que a priori possui 81 componentes. Esse tensor é simétrico em  $\alpha$  e  $\beta$ ,  $\kappa$  e  $\lambda$ . A troca de  $\alpha\beta$  por  $\kappa\lambda$  indica que o tensor passa a ser representado mais por uma matriz 6 X 6 na qual 21 elementos são independentes, do que por uma 9 X 9.

Os coeficientes elásticos são muitas vezes escritos como  $C_{hs}$ , através de uma notação contraída, a notação de Voight, onde cada  $h$  e cada  $s$  corresponde ao par de subscritos  $\alpha\beta$  ou  $\kappa\lambda$ , de acordo com a seguinte redução:

$$\begin{array}{cccccc} 11 & 22 & 33 & 23=32 & 13=31 & 12=21 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

Com tal notação, um elemento  $P_{\alpha\beta}$ , que em função de (3.9) se expande como

$$P_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta 11} \epsilon_{11} + A_{\alpha\beta 12} \epsilon_{12} + A_{\alpha\beta 13} \epsilon_{13} + A_{\alpha\beta 21} \epsilon_{21} + A_{\alpha\beta 22} \epsilon_{22} + A_{\alpha\beta 23} \epsilon_{23} + A_{\alpha\beta 31} \epsilon_{31} + A_{\alpha\beta 32} \epsilon_{32} + A_{\alpha\beta 33} \epsilon_{33}, \text{ simplifica-se segundo}$$

$$P_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta 1} \epsilon_{11} + A_{\alpha\beta 2} \epsilon_{12} + A_{\alpha\beta 3} \epsilon_{13} + A_{\alpha\beta 4} \epsilon_{21} + A_{\alpha\beta 5} \epsilon_{22} + A_{\alpha\beta 6} \epsilon_{23} + A_{\alpha\beta 7} \epsilon_{31} + A_{\alpha\beta 8} \epsilon_{32} + A_{\alpha\beta 9} \epsilon_{33} \quad (3.10)$$

Usando-se a notação de Voight de modo que os  $A_{\alpha\beta\kappa\lambda}$  sejam substituídos pelos  $C_{hs}$ , escreve-se os  $P_{\alpha\beta}$  de (3.10) em notação matricial, obtendo-se a igualdade

$$\begin{pmatrix} P_{11} \\ P_{22} \\ P_{33} \\ P_{23} \\ P_{31} \\ P_{12} \\ P_{32} \\ P_{13} \\ P_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \\ \epsilon_{32} \\ \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} \end{pmatrix}. \quad (3.11a)$$

A ordem das matrizes (3.11a) se reduz quando, para  $\kappa \neq \lambda$ , se usar os  $e_{\kappa\lambda}$  em lugar dos  $\epsilon_{\kappa\lambda}$ , preservando-se assim a simetria em relação à diagonal, ou seja

$$\begin{pmatrix} P_{11} \\ P_{22} \\ P_{33} \\ P_{23} \\ P_{13} \\ P_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ e_{23} \\ e_{13} \\ e_{12} \end{pmatrix}. \quad (3.11b)$$

Os 21 coeficientes  $C_{hs}$  possíveis são reduzidos a três coeficientes independentes, pois é necessário que (3.9) seja invariante [2, 5], pelas operações de simetria do cubo. Por conseguinte, muitos dos coeficientes elásticos se anulam e outros se tornam iguais entre si. Assim,  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$  e  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ . Também  $C_{13} = C_{12}$  e  $C_{14} = C_{41} = C_{25} = C_{52} = C_{36} = C_{63} = 0$ . Com todas essas simplificações os únicos coeficientes independentes são  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , que correspondem às três constantes elásticas dos cristais cúbicos, na notação de Voight e (3.11b) fica dada agora por

$$\begin{pmatrix} P_{11} \\ P_{22} \\ P_{33} \\ P_{23} \\ P_{13} \\ P_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ \hline & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ e_{23} \\ e_{13} \\ e_{12} \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Tendo em conta as igualdades (3.8) e (3.12) bem como o número de constantes elásticas independentes da estrutura cúbica, os seis elementos  $P_{\alpha\beta}$  adquirem, em função dos  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , a expressão:

$$\begin{aligned} P_{11} &= C_{11}\epsilon_{11} + C_{12}(\epsilon_{22} + \epsilon_{33}), & P_{23} &= 2C_{44}\epsilon_{23}, \\ P_{22} &= C_{12}(\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) + C_{11}\epsilon_{22}, & P_{13} &= 2C_{44}\epsilon_{13}, \\ P_{33} &= C_{12}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) + C_{11}\epsilon_{33}, & P_{12} &= 2C_{44}\epsilon_{12}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Obtêm-se os  $P_{\alpha\beta}$  de (3.13) em uma forma muito conveniente para ser usada nas equações de movimento, escrevendo-se os  $\epsilon_{\kappa\lambda}$  dessas expressões em função dos  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , como indicado em (3.7) e em (3.8). Com esses passos, os seis elementos de  $P_{\alpha\beta}$  ficam respectivamente iguais a

$$\begin{aligned} P_{11} &= (C_{11} - C_{12})\partial u / \partial r_1 + C_{12}(\partial u / \partial r_1 + \partial v / \partial r_2 + \partial w / \partial r_3), \\ P_{22} &= (C_{11} - C_{12})\partial v / \partial r_2 + C_{12}(\partial u / \partial r_1 + \partial v / \partial r_2 + \partial w / \partial r_3), \\ P_{33} &= (C_{11} - C_{12})\partial w / \partial r_3 + C_{12}(\partial u / \partial r_1 + \partial v / \partial r_2 + \partial w / \partial r_3), \\ P_{23} &= C_{44}(\partial v / \partial r_3 + \partial w / \partial r_2), \\ P_{13} &= C_{44}(\partial w / \partial r_1 + \partial u / \partial r_3), \\ P_{12} &= C_{44}(\partial u / \partial r_2 + \partial v / \partial r_1). \end{aligned} \quad (3.14)$$

### 3.4 EQUAÇÕES DINÂMICAS DO SOM

As expressões que relacionam as constantes elásticas com a velocidade do som se tornam simples quando se tomam direções especiais de propagação e de polarização da onda sonora.

A equação de movimento dos pontos materiais de um meio, tratado como um contínuo elástico, é obtida quando se iguala a lei de Hook à segunda lei de Newton, expressando-se a massa do meio através de sua densidade. Para tanto [2], consideram-se as forças atuando em um elemento unitário de volume de um material de densidade  $\rho$ , e as forças sobre a superfície representadas por  $P_{\alpha\beta}$ . Três são as equações de equilíbrio elásto-cinético, cada uma delas relacionada com o vetor deslocamento  $r' - r$  (3.5a), a saber:

$$\begin{aligned}\rho \partial^2 u / \partial t^2 &= \partial P_{11} / \partial x_1 + \partial P_{12} / \partial x_2 + \partial P_{13} / \partial x_3, \\ \rho \partial^2 v / \partial t^2 &= \partial P_{21} / \partial x_1 + \partial P_{22} / \partial x_2 + \partial P_{23} / \partial x_3, \\ \rho \partial^2 w / \partial t^2 &= \partial P_{31} / \partial x_1 + \partial P_{32} / \partial x_2 + \partial P_{33} / \partial x_3.\end{aligned}\quad (3.15)$$

Derivando-se as equações (3.14) como indicado em (3.15), chega-se ao conjunto de equações:

$$\begin{aligned}\rho \partial^2 u / \partial t^2 &= (C_{11} - C_{12}) \partial^2 u / \partial r_1^2 + C_{12} (\partial^2 u / \partial r_1^2 + \partial^2 v / \partial x_1 \partial r_2 + \partial^2 w / \partial x_1 \partial r_3) + \\ &C_{44} (\partial^2 u / \partial r_2^2 + \partial^2 u / \partial x_3^2 + \partial^2 v / \partial x_1 \partial r_2 + \partial^2 w / \partial x_1 \partial r_3),\end{aligned}\quad (3.16a)$$

$$\begin{aligned}\rho \partial^2 v / \partial t^2 &= (C_{11} - C_{12}) \partial^2 v / \partial r_2^2 + C_{12} (\partial^2 u / \partial x_1 \partial r_2 + \partial^2 v / \partial r_2^2 + \partial^2 w / \partial x_2 \partial r_3) + \\ &C_{44} (\partial^2 v / \partial x_1^2 + \partial^2 v / \partial x_3^2 + \partial^2 w / \partial x_1 \partial r_2 + \partial^2 w / \partial x_2 \partial r_3),\end{aligned}\quad (3.16b)$$

$$\rho \partial^2 w / \partial t^2 = (C_{11} - C_{12}) \partial^2 w / \partial r_3^2 + C_{12} (\partial^2 u / \partial r_1 \partial r_2 + \partial^2 v / \partial r_2 \partial r_3 + \partial^2 w / \partial r_3^2) + C_{44} (\partial^2 w / \partial r_1^2 + \partial^2 w / \partial r_2^2 + \partial^2 u / \partial r_1 \partial r_3 + \partial^2 v / \partial r_2 \partial r_3). \quad (3.16c)$$

A seguir procuram-se as soluções das equações (3.16) na forma de ondas planas, como a equação da onda plana  $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = U \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ . Os vetores  $U$  e  $q$ , são respectivamente dados por  $U = U_1 \mathbf{x} + U_2 \mathbf{y} + U_3 \mathbf{z}$  e  $q = q_1 \mathbf{x} + q_2 \mathbf{y} + q_3 \mathbf{z}$ .

A substituição do vetor deslocamento por seus componentes (3.5a),

$u = U_1 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ ,  $v = U_2 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$  e  $w = U_3 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ , nas correspondentes três equações (3.16), conduz ao sistema de equações lineares e homogêneas em  $U_1$ ,  $U_2$  e  $U_3$ ,

$$(C_{11} - C_{44})q_1^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2]U_1 + (C_{12} + C_{44})q_1q_2U_2 + (C_{12} + C_{44})q_1q_3U_3 = 0, \quad (3.17a)$$

$$(C_{12} + C_{44})q_1q_2U_1 + [(C_{11} - C_{44})q_2^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2]U_2 + (C_{12} + C_{44})q_2q_3U_3 = 0, \quad (3.17b)$$

$$(C_{12} + C_{44})q_1q_3U_1 + (C_{12} + C_{44})q_2q_3U_2 + [(C_{11} - C_{44})q_3^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2]U_3 = 0, \quad (3.17c)$$

nas quais se fez  $|q| = q$ . Na realidade, o sistema (3.17) equívale a equação secular  $|\mathbf{C} - \rho\omega^2 \mathbf{I}| = 0$ , para  $\omega^2$ .

Para valores positivos de  $\omega$  e para cada vetor de onda  $q$ , as equações (3.17), têm em geral três soluções que não representam vibrações puras, sejam longitudinais ou transversais podendo, entretanto, envolver combinações de deslocamentos longitudinais e transversais.

Considera-se a dispersão ausente com ondas de som de comprimento de onda suficientemente longo. Sendo assim, a velocidade  $S$  de uma onda, igual a  $\omega/q$ , é constante para uma determinada solução  $\omega$ . Para cristais cúbicos, a propagação nas

direções [100], [110] e [111] leva a soluções puramente longitudinais ou puramente transversais. A substituição em (3.17) do vetor  $q$  de uma onda, propagando-se nessas direções particulares e com uma polarização particular, leva a determinar as expressões para as constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ .

Na Tabela 3.1 exibem-se os componentes de  $q$  e de  $U$  nas três direções de propagação mencionadas, com as expressões para as constantes elásticas calculadas em termos da igualdade de  $\rho S^2$ . A última coluna indica qual das equações (3.17) é a de uso mais conveniente na obtenção da constante elástica. Em qualquer outra direção, as ondas nem são puramente transversais nem puramente longitudinais [2], a menos que o material seja elasticamente isotrópico. A demonstração desse fato será feita com um único caso, o de uma onda *longitudinal*, na qual nenhum componente de  $q$  é nulo.

**Tabela 3.1.** Expressões de  $\rho S^2$  para ondas propagando-se em cristais com simetria cúbica, ao longo das direções [100], [110], [111]. Para detalhes de cálculo veja-se o Apêndice A.

Direção	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$\rho S^2$	Equação (3.17)
[100] L	$q_1$	0	0	$U_1$	0	0	$C_{11}$	a
T	$q_1$	0	0	0	$U_1$	0	$C_{44}$	b ou c
T	$q_1$	0	0	0	0	$U_1$	$C_{44}$	b ou c
[110] L	$q_1$	$q_1$	0	$U_1$	$U_1$	0	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	a ou b
T	$q_1$	$q_1$	0	0	0	$U_1$	$C_{44}$	c
T	$q_1$	$q_1$	0	$U_1$	$-U_1$	0	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	a
[111] L	$q_1$	$q_1$	$q_1$	$U_1$	$U_1$	$U_1$	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$	a
<sup>a</sup> T	$q_1$	$q_1$	$q_1$	$U_1$	$U_1$	$-2U_1$	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$	a

L = longitudinal, T = transversal

<sup>a</sup>Referência [6]

Por exemplo, se  $q = q(hx + fy + gz)$  com  $h^2 + f^2 + g^2 = 1$ , de modo que  $h$ ,  $f$  e  $g$  são os cossenos diretores, a amplitude deverá ter a mesma direção, já que a onda é

longitudinal. Assim, para quaisquer  $h, f$  e  $g$ ,  $U = U(hx + fy + gz)$ . Quando os vetores  $q$  e  $U$  são substituídos em cada uma das equações (3.17), obtêm-se igualdades em função de  $\rho\omega^2/q^2$ , que só serão satisfeitas se uma, dentre duas condições, puder ser obedecida: ou  $h^2 = f^2 = g^2$  e nesse caso  $q$  é paralelo a direção [111], ou deve valer

$$C_{11} - C_{12} = 2C_{44}. \quad (3.18)$$

Fazendo-se *qualquer um* dos cossenos diretores nulo, verifica-se que a relação entre as constantes elásticas é a (3.18), caso contrário  $q$  é paralelo a [110]. Por outro lado, fazendo-se nulos *quaisquer dois* cossenos diretores, encontra-se que (3.18) é satisfeita, ou  $q$  é paralelo a [100].

Se a relação (3.18) for substituída nas expressões de  $\rho S^2$  da Tabela 3.1, obtém-se, em qualquer das direções de propagação especificadas,  $\rho S^2 = C_{11}$  para as ondas longitudinais, e  $\rho S^2 = C_{44}$  para as transversais. Mais simplesmente, a velocidade do som será independente da direção de propagação quando a relação (3.18) for satisfeita, isto é, o meio é isotrópico.

A equação (3.18) fornece pois, para um meio isotrópico, uma condição entre as constantes elásticas: a relação  $\chi = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}}$  será igual a unidade, se o material for elasticamente isotrópico.

Detalhes de cálculo são mostrados no Apêndice A.

Quando a interação entre os átomos de um cristal monoatômico for descrita por forças centrais, existirão certas relações entre as constantes elásticas, conhecidas por relações de Cauchy. Para cristais cúbicos há uma única relação, que é  $C_{12} = C_{44}$ .

### 3.5 MÉTODO DAS ONDAS LONGAS E AS CONSTANTES ELÁSTICAS PARA A ESTRUTURA DIAMANTE

O Método das Ondas Longas utilizado por Born [1] toma o limite  $q \rightarrow 0$ . Equivale a lidar com ondas de longo comprimento de onda, pois  $q = 2\pi/\lambda$ . Em conseqüência, a freqüência angular  $\omega = 2\pi S/\lambda$  também tenderá a zero. O segundo limite corresponde a baixas freqüências e a freqüências acústicas selecionadas. Essas condições, juntamente com as equações (3.17) e os determinantes (2.16) e (2.22), permitem chegar-se às expressões das três constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  da estrutura diamante, que dependem exclusivamente das constantes de força. Evidentemente, o método é aplicável a qualquer outra estrutura cúbica.

No Capítulo 2, seções 4 e 5, desenvolvemos o formalismo matemático relativo a matriz dinâmica do diamante, chegando à equação secular  $|D - \omega^2 I| = 0$ , correspondente a um sistema de seis equações lineares homogêneas. Obtivemos também, para uma condição geral, a expressão de cada elemento da matriz dinâmica, particularizando-a posteriormente para as direções [100], [111] e [110], do vetor de onda  $q$ . As equações a que nos referimos são (2.18), (2.21) e (2.24).

As expressões algébricas dos elementos da matriz dinâmica do diamante são, como já mencionado no Capítulo 2, dependentes das funções seno e cosseno, cujo argumento contém um dos componentes  $q_i$  do vetor de onda, na forma  $n \frac{a}{4} q_i$ , com  $n = 1, 2, 3, 4$ , para até seis camadas. É no argumento dessas funções que o Método das Ondas Longas se aplica. Assim, para  $q \rightarrow 0$  valem as seguintes aproximações:

$$\operatorname{sen}\left(n\frac{a}{4}q_i\right) \cong n\frac{a}{4}q_i \quad \text{e} \quad \operatorname{cos}\left(n\frac{a}{4}q_i\right) \cong 1 - \frac{n^2 a^2 q_i^2}{32},$$

com o cosseno dado em função do arco metade. Uma outra aproximação, também função do limite considerado, é tomar  $\omega^4$ ,  $q^4$  e o produto  $(\omega^2 q^2)$  iguais a zero, no decurso do desenvolvimento algébrico.

Não encontramos na literatura nenhum exemplo da álgebra específica, que permitisse obter expressões para as constantes elásticas do diamante, envolvendo mais do que três camadas. Estudos teóricos mais detalhados dessa estrutura, como o feito por Lax [7] e o clássico trabalho de Smith [8], não ultrapassam três camadas. Os raros autores que tratam das constantes elásticas do diamante, em termos de equações explícitas, apenas citam as expressões que as calculam, e indicação dos passos intermediários para obtê-las é muito pouca. Uma preciosa referência é dada por De Launay [2] em um modelo bem simples, com três constantes de força. Foi seguindo a descrição desse autor que desenvolvemos o formalismo que segue. Ressalte-se que embora a álgebra seja simples por um lado, por outro sua manipulação torna-se complexa, em virtude do rápido aumento do número de termos algébricos, com o aumento do número de camadas.

A equação  $|D - \omega^2 \mathbf{I}| = 0$  para diamante, é constituída por um sistema de seis equações lineares homogêneas nas seis amplitudes desconhecidas  $U_1, U_2, U_3, U_4, U_5$  e  $U_6$ . Por sua vez, as equações dinâmicas do som, expressas por  $|C - \rho\omega^2 \mathbf{I}| = 0$ , correspondem às três equações lineares homogêneas (3.17).

Como indicado na Tabela 3.1, uma onda propagando-se na direção [100], polarizada longitudinalmente, levará a  $C_{11}$ . Se polarizada transversalmente conduzirá a  $C_{44}$ .

Para se obter a constante elástica  $C_{11}$  da estrutura diamante, compara-se a equação secular  $|\mathbf{C} - \rho\omega^2\mathbf{I}| = 0$  com  $|\mathbf{D} - \omega^2\mathbf{I}| = 0$ . O determinante  $|\mathbf{D} - \omega^2\mathbf{I}|$  deve ser dado por (2.16), pois (2.16) expressa a direção [100] de propagação da onda. No entanto, tal comparação só é possível baixando-se a ordem do determinante (2.16), de seis para três. Com o abaixamento da ordem chega-se à igualdade

$$\begin{vmatrix} A & 0 & 0 & E & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 & D & iC \\ 0 & 0 & B & 0 & iC & D \\ \hline E & 0 & 0 & A & 0 & 0 \\ 0 & D & -iC & 0 & B & 0 \\ 0 & -iC & D & 0 & 0 & B \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A^2 - E^2 & 0 & 0 \\ 0 & B^2 - C^2 - D^2 & 0 \\ 0 & 0 & B^2 - C^2 - D^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.19)$$

Para uma onda propagando-se na direção [100], o determinante da matriz 3 X 3 em (3.19) corresponde ao sistema

$$(A^2 - E^2)U_1 = 0 \quad (3.20a)$$

$$(B^2 - C^2 - D^2)U_2 = 0 \quad (3.20b)$$

$$(B^2 - C^2 - D^2)U_3 = 0, \quad (3.20c)$$

cujas equações são comparáveis às do sistema (3.17).

Em razão das aproximações que o Método das Ondas Longas introduz, os elementos  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  e  $E$  de (3.20), têm sua expressão alterada de (2.18) para (3.21), isto é,

$$A = \frac{1}{2}\omega_{RA}^2 + \frac{a^2 q_1^2}{m}(\mu + 2\mu'''' + \lambda'' + 4\lambda''''') - \omega^2,$$

$$B = \frac{1}{2}\omega_{RA}^2 + \frac{a^2 q_1^2}{2m}(\mu + \lambda + 2\lambda'''' + 2\mu'' + 10\mu''''') - \omega^2,$$

$$C = \frac{aq_1}{m}(-\beta + 2\delta' - \nu''' + 3\nu' - 6\delta'''),$$

$$D = -\frac{1}{2}\omega_{RA}^2 + \frac{a^2q_1^2}{m}(\mu' + \mu''' + \lambda''') + \frac{a^2q_1^2\omega_{RA}^2}{64},$$

$$E = -\frac{1}{2}\omega_{RA}^2 + \frac{a^2q_1^2}{8m}(\alpha + 2\mu' + \lambda''' + 9\lambda' + 18\mu'''),$$

(3.21)

onde  $\omega_{RA}^2 = \frac{8}{m}(\alpha + 2\mu' + \lambda' + 2\mu''' + \lambda''')$ .

Com uma onda polarizada longitudinalmente, as equações (3.17a) e (3.20a) são a seguir igualadas, mas expressando-se antes, em (3.20a), a massa  $m$  através da densidade  $\rho = \frac{8m}{a^3}$ . As operações mencionadas levam à igualdade

$$\frac{q_1^2}{a}(8\mu + 16\mu'''' + 8\lambda'' + 32\lambda'''' + \alpha + 2\mu' + \lambda''' + 9\lambda' + 18\mu''') - \rho\omega^2 = C_{11}q_1^2 - \rho\omega^2,$$

chegando-se desse modo à constante elástica  $C_{11}$ , dada por

$$aC_{11} = \alpha + 8\mu + 2\mu' + 9\lambda' + 8\lambda'' + 18\mu''' + \lambda'''' + 16\mu'''' + 32\lambda'''''. \quad (3.22)$$

O mesmo procedimento é usado com a equação (3.20b). Com uma onda polarizada transversalmente igualam-se as equações (3.17b) e (3.20b), obtendo-se

$$\frac{q_1^2}{a}(4\mu + 4\lambda + 8\lambda'''' + 8\mu'' + 40\mu'''' + 8\mu' + 8\mu''' + 8\lambda''') +$$

$$\chi' - \frac{(2\delta' + 3\nu' - \beta - \nu''' - 6\delta''')^2}{\chi'} - \rho\omega^2 = C_{44}q_1^2 - \rho\omega^2,$$

com  $\chi' = m\omega_{RA}^2/8$ . Assim,  $C_{44}$  tem por expressão

$$aC_{44} = \alpha + 4(\mu + \lambda) + 10\mu' + \lambda' + 8\mu'' + 10\mu''' + 9\lambda'' + 40\mu'''' + 8\lambda'''' +$$

$$- 1/\chi' (\beta - 2\delta' - 3\nu' + \nu''' + 6\delta''')^2.$$

(3.23)

De acordo com a Tabela 3.1, a expressão para  $C_{12}$  é obtida considerando-se uma onda transversalmente polarizada, propagando-se na direção [110]. Para tal condição,  $|\mathbf{D} - \omega^2\mathbf{I}| = 0$  corresponde ao determinante (2.22) quando igualado a zero, cuja ordem deve ser baixada para 3.

Para essa operação, nenhum programa computacional algébrico foi usado. Baixou-se a ordem através de combinações lineares de linhas e colunas, até se obter um determinante semibloco diagonalizado. A seguir, fez-se uso de uma outra propriedade dos determinantes [9], que permitiu sua fatoração. Os passos descritos são expostos a seguir.

O determinante em (2.22), igualado a zero, dado por

$$\begin{vmatrix} A & C & iD & E & G & iH \\ C & A & iD & G & E & iH \\ -iD & -iD & B & iH & iH & F \\ \hline E & G & -iH & A & C & -iD \\ G & E & -iH & C & A & -iD \\ -iH & -iH & F & iD & iD & B \end{vmatrix} = 0, \text{ após as combinações lineares fica igual a}$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{i2H}{B} & E+G & A+C & i2D \\ -(A-C)\frac{B^2}{i2H} & -(E-G) & \frac{-iD}{B} & A & E & -iH \\ -(E-G)\frac{B^2}{i2H} & -(A-C) & \frac{iH}{B} & E & A & iD \\ \hline 0 & 0 & 0 & A+C-\frac{2D^2}{B} & E+G+\frac{2DH}{B} & i2\left(\frac{DF}{B}-H\right) \\ 0 & 0 & 0 & E+G+\frac{2DH}{B} & A+C-\frac{2H^2}{B} & i2\left(D-\frac{FH}{B}\right) \\ 0 & 0 & 0 & i\left(H-\frac{DF}{B}\right) & i\left(\frac{FH}{B}-D\right) & B-\frac{F^2}{B} \end{vmatrix} = 0,$$

sendo fatorado nos dois determinantes

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & B \\ A-C & E-G & -iD \\ E-G & A-C & iH \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A+C-\frac{2D^2}{B} & E+G+\frac{2DH}{B} & i2\left(\frac{DF}{B}-H\right) \\ E+G+\frac{2DH}{B} & A+C-\frac{2H^2}{B} & i2\left(D-\frac{FH}{B}\right) \\ i\left(H-\frac{DF}{B}\right) & i\left(\frac{FH}{B}-D\right) & B-\frac{F^2}{B} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.24)$$

Em seguida, em (3.24), iguala-se a zero o primeiro fator, ou seja,

$$\begin{vmatrix} A-C & -(E-G) & -iD \\ 0 & 0 & B \\ E-G & -(A-C) & iH \end{vmatrix} = 0, \text{ que corresponde ao sistema de equações}$$

$$(A - C)U_1 - (E - G)U_2 = 0 \quad (3.25a)$$

$$(E - G)U_1 - (A - C)U_2 = 0, \quad (3.25b)$$

com  $U_3$  evidentemente nulo. Os elementos  $A$ ,  $C$ ,  $E$  e  $G$ , em razão do Método das Ondas Longas, têm sua expressão modificada de (2.24) para (3.26), isto é,

$$A = \frac{1}{2}\omega_{RA}^2 + \frac{a^2 q_1^2}{4m} (2\lambda + 6\mu + 4\mu'' + 4\lambda'' + 28\mu'''' + 20\lambda'''' ) - \omega^2,$$

$$C = \frac{a^2 q_1^2}{4m} (4\nu + 8\nu'''' + 32\delta_+),$$

$$E = \frac{-4}{m} (\alpha + 2\mu' + \lambda' + 2\mu''' + \lambda''') + \frac{a^2 q_1^2}{4m} (\alpha + 6\mu' + 5\lambda' + 14\mu''' + 5\lambda'''),$$

$$G = \frac{a^2 q_1^2}{4m} (\beta + \nu' + 6\delta' + 6\delta''' + 9\nu'''). \quad (3.26)$$

A substituição de  $U = U_1(x - y)$  em (3.17a) e em (3.25a) conduzirá, após comparação de ambas as expressões, ao valor de  $C_{12}$ . Assim, lembrando que  $q_1^2 = q^2/2$ , chega-se a

$$\frac{q^2}{a} \left( \alpha - \beta + 6\mu + 2\lambda - 4\nu + 6\mu' - \nu' + 5\lambda' - 6\delta' + 4\mu'' + 4\lambda'' + 14\mu''' - 9\nu'''' + 5\lambda''' - 6\delta''' + 28\mu'''' + 20\lambda'''' - 8\nu'''' - 32\delta_+ \right) - \omega^2 \rho =$$

$$\frac{q^2}{2} (C_{11} - C_{12}) - \omega^2 \rho. \quad (3.27)$$

A substituição de  $C_{11}$  em (3.27) pela expressão (3.22), leva a

$$aC_{12} = 2\beta + 8\nu + 2\nu' + 12\delta' + 18\nu''' + 12\delta''' + 16\nu'''' + 64\delta_+ + \\ -\alpha - 4\mu - 4\lambda - 10\mu' - \lambda' - 8\mu'' - 10\mu''' - 9\lambda''' - 40\mu'''' - 8\lambda'''' . \quad (3.28)$$

Para finalizar o capítulo, sem entrar propriamente na descrição dos métodos experimentais, resta informar que ondas ultra-sônicas são usadas, tanto para medir constantes elásticas e estudar defeitos da rede cristalina, quanto no estudo da estrutura eletrônica de metais e da supercondutividade, havendo ainda numerosas aplicações tecnológicas em sólidos.

Neste trabalho, usamos para as constantes elásticas os valores experimentais obtidos por McSkimin [10], cujo artigo também provê a descrição do método para obtê-las.

### 3.6 REFERÊNCIAS

- [1] M. BORN, K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, 1954, Oxford University, Oxford.
- [2] J. De LAUNAY, *Solid State Physics*, 1956, **2**, 219, 'The theory of specific heats and lattice vibrations', Editado por Seitz and Turnbull, Academic Press, New York.
- [3] H. B. HUNTINGTON, *Solid State Physics*, 1958, **7**, 213, 'The Elastic Constants of Crystals', Editado por Seitz and Turnbull, Academic Press, New York.
- [4] F. C. BROWN, *The Physics of Solids*, 1967, W. A. Benjamin, Inc., New York.
- [5] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 1971, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [6] P. K. SHARMA, S. K. JOSHI, *J. of Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2633.
- [7] M. LAX, *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, 1974, John Wiley & Sons, New York.
- [8] H. M. J. SMITH, *Phil. Trans. Soc. Lond.*, 1948, **241**, 105.
- [9] S. LIPSCHUTZ, *Álgebra Linear*, 1978, Coleção Schaum, McGraw-Hill do Brasil, Ltda, Cap. 8, Exercício 8.70 pág 241: "Consideremos a matriz de blocos
- $$M = \begin{pmatrix} A & B \\ 0 & C \end{pmatrix} \text{ onde } A \text{ e } C \text{ são matrizes quadradas. Prove que } |M| = |A| |C|."$$
- [10] H. J. McSKIMIN, *J. of Appl. Phys.*, 1953, **24**, 988.

## Capítulo 4

### CONSTANTES DE FORÇA COM UM POTENCIAL DE MUITOS CORPOS

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Dado um conjunto de átomos interagentes onde  $\{r\}$  representa a posição dos núcleos atômicos, a energia total do sistema  $V(\{r\})$ , considerada uma função empírica de muitos corpos, é escrita como

$$V = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}^{(2)} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_{ijk}^{(3)} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{l>k} V_{ijkl}^{(4)} + \dots, \quad (4.1)$$

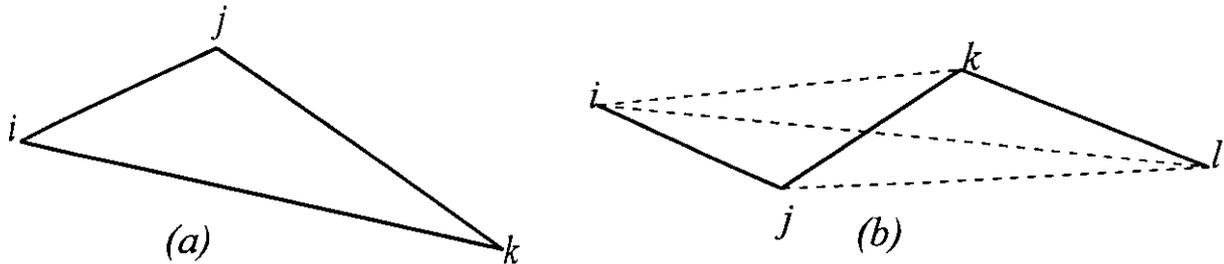
na qual cada  $V^{(n)}$  da expansão é dependente das distâncias interatômicas  $r_{st}$ . Assim,

$$V_{ij}^{(2)} = V_{ij}^{(2)}(r_{ij}), \quad V_{ijk}^{(3)} = V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) \quad \text{e} \quad V_{ijkl}^{(4)} = V_{ijkl}^{(4)}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}, r_{il}, r_{kl}, r_{jl}).$$

A figura 4.1 mostra a disposição dos átomos para os termos  $V_{ijk}^{(3)}$  e  $V_{ijkl}^{(4)}$  do potencial de muitos corpos, indicado em (4.1).

Como foi exposto no Capítulo 2, as constantes de força são introduzidas escrevendo-se a energia potencial  $V$  de todo o sistema considerado, expandida em série de Taylor, assumindo-se a validade das aproximações harmônica e adiabática. A

aproximação harmônica, explícita na igualdade (2.3b), permite obter as constantes de força calculando-se a derivada segunda da função potencial.



**Figura 4.1.** Disposição dos átomos para o termo de três (a) e de quatro corpos (b) da expansão (4.1). Na figura (b), as linhas cheias indicam a ligação química entre os átomos na estrutura diamante.

Nas deduções a seguir, usar-se-á a mesma notação indicada no Capítulo 2, que aqui reforçamos:  $(x_1^i, x_2^i, x_3^i)$  e  $(x_1^j, x_2^j, x_3^j)$  representam as coordenadas de dois átomos  $i$  e  $j$ , relativamente a um conjunto de eixos triortogonal, cuja origem é tomada sobre um átomo qualquer, com todo o sistema na posição de equilíbrio. Desse modo,  $x_\alpha^i$  e  $x_\beta^j$  para  $\alpha = (1, 2, 3)$  e  $\beta = (1, 2, 3)$  representam qualquer uma das três coordenadas cartesianas de  $i$  e de  $j$ .

As derivadas primeira e segunda de (4.1), em relação às coordenadas cartesianas de um átomo, dessa forma são dadas respectivamente por

$$\frac{\partial V}{\partial x_\alpha^i} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial V_{ij}^{(2)}}{\partial x_\alpha^i} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^i} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\alpha^i} + \dots \quad (4.2)$$

e

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial^2 V_{ij}^{(2)}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} + \dots \quad (4.3)$$

O capítulo se inicia com a dedução da expressão das constantes de força para o termo de dois corpos. A seguir, em separado para cada termo, prossegue-se com a

dedução das expressões das constantes de força para o termo de três corpos e após, para o de quatro, expressões posteriormente usadas com o modelo de Murrell. As deduções valem para qualquer função potencial, dependente de distâncias interatômicas. O capítulo, estritamente matemático e para alguns dispensável, aborda assunto que foi preocupante, já que no seu trato é sistemático na literatura, a ausência de certos detalhes. Daí, esta ser a ocasião oportuna para expô-los.

A seção 5 do capítulo contém as expressões específicas dos elementos da matriz de constantes de força da estrutura diamante, da primeira à sexta camada, escritas considerando-se uma função energia potencial de quatro corpos.

Complementando o capítulo há ainda o Apêndice B no qual, exhibe-se a aplicação das fórmulas deduzidas aos termos de três e de quatro corpos, usando-se o modelo de Murrell. O apêndice também contém sugestões para se obter certas derivadas através de um produto matricial, em lugar da derivação implícita.

## 4.2 CONSTANTES DE FORÇA PARA O TERMO DE DOIS CORPOS

O primeiro termo da expansão (4.2),  $\sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial V_{ij}^{(2)}}{\partial x_\alpha^i}$ , relaciona-se ao potencial

de interação entre dois corpos. Sendo  $V_{ij}^{(2)} = V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ , então  $\frac{\partial V_{ij}^{(2)}}{\partial x_\alpha^i} = \frac{\partial V_{ij}^{(2)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i}$ . A

derivada da última expressão, tomada em relação a uma coordenada de qualquer átomo  $j$ , fica assim dada por

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{(2)}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} = \frac{\partial_{ij}}{\partial x_\alpha^i} \frac{\partial_{ij}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial^2 V_{ij}^{(2)}}{\partial r_{ij}^2} + \frac{\partial V_{ij}^{(2)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j}. \quad (4.4)$$

A expressão  $r_{ij} = [(x_1^i - x_1^j)^2 + (x_2^i - x_2^j)^2 + (x_3^i - x_3^j)^2]^{1/2}$ , que dá a distância entre os dois átomos  $i$  e  $j$ , é usada para calcular os  $\partial r/\partial x$  de (4.4), que ficam então dados por

$$\frac{\partial_{ij}}{\partial x_\alpha^i} = \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^j)}{r_{ij}}, \quad \frac{\partial_{ij}}{\partial x_\beta^j} = \frac{-(x_\beta^i - x_\beta^j)}{r_{ij}}, \quad \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} = \frac{-\delta_{\alpha\beta}}{r_{ij}} + \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^j)(x_\beta^i - x_\beta^j)}{r_{ij}^3}, \quad (4.4a)$$

sendo  $\delta_{\alpha\beta}$  o  $\delta$  de Kronecker. A substituição de (4.4a) em (4.4) leva à expressão

$$\frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial x_\alpha^0 \partial x_\beta^j} = \frac{x_\alpha^j x_\beta^j}{r_{0j}^2} \left( \frac{-\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial r_{0j}^2} + \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial r_{0j}} \right) - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial r_{0j}}, \quad (4.5)$$

na qual se fez o átomo  $i \equiv (0, 0, 0)$ . Com (4.5) calculam-se os elementos da matriz de

constantes de força  $-\phi_{x_\alpha^0 x_\beta^j}^{(2)} = -\sum_j \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial x_\alpha^0 \partial x_\beta^j}$ , referente ao termo de dois corpos.

Como exposto no Capítulo 1, o modelo de Murrell [1] usa o potencial de Rydberg para o termo de dois corpos,

$$V_{0j}^{(2)} = -D \left[ 1 + \frac{a_2}{r_e} (r_{0j} - r_e) \right] \exp \left[ -\frac{a_2}{r_e} (r_{0j} - r_e) \right].$$

Calculando-se as derivadas primeira e segunda de  $V_{0j}^{(2)}$  como indicado em (4.5), chega-se às constantes de força relativas ao termo de dois corpos, no modelo de Murrell.

### 4.3 CONSTANTES DE FORÇA PARA O TERMO DE TRÊS CORPOS

O segundo termo da expansão (4.2),  $\sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^i}$ , está relacionado ao

potencial de três corpos. Como  $V_{ijk}^{(3)} = V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik})$ , tem-se

$$dV_{ijk}^{(3)} = \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}} dr_{ij} + \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{jk}} dr_{jk} + \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ik}} dr_{ik}, \quad \text{e por conseguinte}$$

$$\frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^i} = \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i}.$$

A derivada da última expressão, tomada em relação a uma coordenada qualquer de outro átomo  $j$ , fica então dada por

$$\frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} = \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} + \underbrace{\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ij}}}_A + \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ik}} \underbrace{\frac{\partial^2 r_{ik}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i}}_{(*)} + \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i} \underbrace{\frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ik}}}_B, \quad (4.6)$$

na qual o termo assinalado com (\*) é nulo, já que envolve a derivada do átomo  $j$ . Os termos denotados por  $A$  e  $B$ , iguais a

$$\begin{aligned} A &\rightarrow \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ij}} = \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{ij}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} \\ B &\rightarrow \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ik}} = \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} \end{aligned}, \quad (4.6a)$$

são substituídos em (4.6), conduzindo à expressão

$$\frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} = \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} \left[ \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{ij}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} \right] + \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i} \left[ \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} \right]. \quad (4.6b)$$

Quando em (4.6b) substituem-se os  $\partial r/\partial x$ , derivando-se explicitamente a expressão das distâncias  $r_{ij}$ ,  $r_{jk}$  e  $r_{ik}$ , como feito para o termo de dois corpos, chega-se, após rearranjo dos termos, a

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} &= \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}} \left[ \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^j)(x_\beta^i - x_\beta^j)}{r_{ij}^2} - \delta_{\alpha\beta} \right] - \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij}^2} \left[ \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^j)(x_\beta^i - x_\beta^j)}{r_{ij}^2} \right] + \\ &\frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij} \partial r_{jk}} \left[ \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^j)(x_\beta^j - x_\beta^k)}{r_{ij} r_{jk}} \right] - \frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \left[ \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^k)(x_\beta^i - x_\beta^j)}{r_{ij} r_{ik}} \right] + \\ &\frac{\partial^2 V_{ijk}^{(3)}}{\partial r_{ik} \partial r_{jk}} \left[ \frac{(x_\alpha^i - x_\alpha^k)(x_\beta^j - x_\beta^k)}{r_{jk} r_{ik}} \right]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Fazendo-se  $i \equiv (0, 0, 0)$  obtém-se (4.8), que é a expressão final para calcular os

elementos da matriz de constantes de força,  $-\phi_{x_\alpha^0 x_\beta^j}^{(3)} = -\sum_{k>j} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^0 \partial x_\beta^j}$ , referente ao

termo de três corpos, isto é,

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial x_\alpha^0 \partial x_\beta^j} = \frac{x_\alpha^j x_\beta^j}{r_{0j}^2} \left( \frac{1}{r_{0j}} \underbrace{\frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j}}}_{(C)} - \underbrace{\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j}^2}}_{(D)} \right) - \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j}} - \left( \frac{x_\beta^j x_\alpha^k}{r_{0j} r_{0k}} \right) \underbrace{\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0k} \partial r_{0j}}}_{(E)} +$$

$$\frac{-(x_\beta^j - x_\beta^k)}{r_{jk}} \left( \frac{x_\alpha^j}{r_{0j}} \underbrace{\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0j}}}_{(F)} + \frac{x_\alpha^k}{r_{0k}} \underbrace{\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0k}}}_{(G)} \right).$$

(4.8)

O próximo passo é relacionar as derivadas da função  $V_{0jk}^{(3)}$ , indicadas em (4.8) pelas letras (C), (D), (E), (F) e (G), com as coordenadas  $Q_i$  do modelo de Murrell [2], introduzidas no Capítulo 1. Para tal, escreve-se a derivada de  $V_{0jk}^{(3)}$ , para

$$V_{0jk}^{(3)} = V_{0jk}^{(3)}(Q_1, Q_2, Q_3), \text{ isto é, } dV_{0jk}^{(3)} = \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1} dQ_1 + \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2} dQ_2 + \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3} dQ_3,$$

derivando-se a seguir a expressão em relação aos  $r_{st}$ .

A relação entre os  $Q_i$  e os  $r_{st}$  é dada pelo produto matricial (1.23), quando se substituem os deslocamentos  $\rho_{st}$  por sua expressão (1.22), ou seja,

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{r_e} \begin{pmatrix} 3^{-1/2} & 3^{-1/2} & 3^{-1/2} \\ 0 & 2^{-1/2} & -2^{-1/2} \\ 2 \cdot 6^{-1/2} & -6^{-1/2} & -6^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{jk} - r_e \\ r_{0j} - r_e \\ r_{0k} - r_e \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

De (4.9) se obtêm as três igualdades

$$Q_1 = \frac{1}{r_e \sqrt{3}} \left[ (r_{jk} - r_e) + (r_{0j} - r_e) + (r_{0k} - r_e) \right], \quad Q_2 = \frac{1}{r_e \sqrt{2}} \left[ (r_{0j} - r_e) - (r_{0k} - r_e) \right] \quad e$$

$Q_3 = \frac{1}{r_e \sqrt{6}} [2(r_{jk} - r_e) - (r_{0j} - r_e) - (r_{0k} - r_e)]$ , com as quais os  $\partial Q_i / \partial r_{st}$  são calculados.

Com esses passos, as derivadas (C), (D), (E), (F) e (G) adquirem a seguinte expressão:

$$C \rightarrow \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3} \right), \quad (4.10a)$$

$$D \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j}^2} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j} \partial Q_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j} \partial Q_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0j} \partial Q_3} \right), \quad (4.10b)$$

$$E \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0k} \partial r_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0k} \partial Q_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0k} \partial Q_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0k} \partial Q_3} \right), \quad (4.10c)$$

$$F \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial Q_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial Q_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial Q_3} \right), \quad (4.10d)$$

$$G \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0k}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial Q_1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial Q_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial Q_3} \right), \quad (4.10e)$$

além de 
$$\frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{0k}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3} \right). \quad (4.10f)$$

As derivadas  $\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{st} \partial Q_i}$  das expressões (4.10), são facilmente obtidas através do produto

matricial indicado a seguir:

$$\frac{1}{r_e} \begin{pmatrix} 3^{-1/2} & 2^{-1/2} & -6^{-1/2} \\ 3^{-1/2} & -2^{-1/2} & -6^{-1/2} \\ 3^{-1/2} & 0 & 2 \cdot 6^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_3} \\ \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_3} \\ \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1^2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_3} \\ \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_2^2} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_2 \alpha_3} \\ \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_3} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_2 \alpha_3} & \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_3^2} \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

A matriz numérica, o primeiro fator do produto (4.11), tem por elementos os  $a_{mn}$  tais

que  $a_{1n} = \frac{\alpha_n}{\alpha_{0j}}$ ,  $a_{2n} = \frac{\alpha_n}{\alpha_{0k}}$  e  $a_{3n} = \frac{\alpha_n}{\alpha_{jk}}$ . Com a substituição dos  $\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{st} \alpha_i}$  nas

expressões (4.10), chega-se à expressão final para (D), (E), (F) e (G), isto é,

$$D \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{0j}^2} = \frac{1}{r_e^2} \left( \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_2^2} + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_3^2} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_2 \alpha_3} - \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_3} \right), \quad (4.12a)$$

$$E \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{0k} \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_2^2} + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_3^2} - \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_1 \alpha_3} \right), \quad (4.12b)$$

$$F \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0j}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1^2} - \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1 \partial Q_2} + \frac{\sqrt{2}}{6} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1 \partial Q_3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2 \partial Q_3} \right), \quad (4.12c)$$

$$G \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0k}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1^2} - \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3^2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1 \partial Q_2} + \frac{1}{\sqrt{18}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1 \partial Q_3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2 \partial Q_3} \right). \quad (4.12d)$$

A forma final de (4.8) é obtida quando nela se substituem as igualdades (4.10a), (4.12a), (4.12b), (4.12c) e (4.12d). Por sua vez, essas igualdades contêm derivadas envolvendo as coordenadas  $Q_i$ , que são calculadas com (1.24) e (1.25). No apêndice B, exibimos as expressões das derivadas em relação a  $Q_i$ .

Em capítulo posterior será discutida a substituição do decaimento exponencial, que aparece em (1.24), por decaimentos hiperbólicos. As expressões do apêndice B levam em conta apenas o decaimento exponencial.

#### 4.4 CONSTANTES DE FORÇA PARA O TERMO DE QUATRO CORPOS

O termo de quatro corpos é dependente de seis distâncias. No entanto, de (4.2)

sua derivada  $\sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\alpha^i}$ , não envolve todas as seis diretamente, como se

pode ver da Figura 4.1, e assim 
$$\frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\alpha^i} = \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{il}} \frac{\partial r_{il}}{\partial x_\alpha^i}.$$

Em geral, a dedução da expressão que calcula os elementos da matriz de constantes de força, segue as mesmas etapas usadas com o termo de três corpos. Esta se inicia fazendo-se a derivação da última expressão, em relação a uma coordenada qualquer de outro átomo  $j$ , o que leva à igualdade

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} &= \underbrace{\frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i}}_{(H)} + \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} + \underbrace{\frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i}}_{(L)} + \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ik}} \underbrace{\frac{\partial^2 r_{ik}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i}}_{(*)} + \\ &\underbrace{\frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{il}} \frac{\partial r_{il}}{\partial x_\alpha^i}}_{(M)} + \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{il}} \underbrace{\frac{\partial^2 r_{il}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i}}_{(*)}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Em (4.13) os termos assinalados com (\*) são nulos, por envolverem o átomo  $j$ .

Aqueles denotados por (H), (L) e (M), respectivamente, são iguais a

$$\begin{aligned} H \rightarrow \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ij}} &= \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{jk}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{ij}} \frac{\partial r_{jl}}{\partial x_\beta^j} \\ L \rightarrow \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{ik}} &= \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{jl}}{\partial x_\beta^j} \\ M \rightarrow \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial r_{il}} &= \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{il}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{il}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{il}} \frac{\partial r_{jl}}{\partial x_\beta^j}. \end{aligned} \quad (4.13a)$$

A substituição de (4.13a) em (4.13) leva a

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} &= \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{jk}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} + \\
&\frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{ik}} \frac{\partial r_{jl}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_\alpha^i} + \\
&\frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{il}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{il}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{il}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{il}}{\partial x_\alpha^i} + \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{il}} \frac{\partial r_{jl}}{\partial x_\beta^j} \frac{\partial r_{il}}{\partial x_\alpha^i}.
\end{aligned} \tag{4.13b}$$

As derivadas  $\partial r/\partial x$  obtidas com as expressões das distâncias  $r_{ij}$ ,  $r_{jk}$ ,  $r_{jl}$ ,  $r_{ik}$  e  $r_{il}$ , como se fez com o termo de dois e de três corpos, são a seguir substituídas em (4.13b), chegando-se a

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^i} &= -\frac{(x_\beta^i - x_\beta^j)(x_\alpha^i - x_\alpha^j)}{r_{ij}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}^2} + \frac{(x_\beta^j - x_\beta^k)(x_\alpha^i - x_\alpha^j)}{r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{jk}} + \\
&\frac{(x_\beta^j - x_\beta^l)(x_\alpha^i - x_\alpha^j)}{r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{jl}} - \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}} + \frac{(x_\beta^i - x_\beta^j)(x_\alpha^i - x_\alpha^j)}{r_{ij}^3} \frac{\partial V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij}} + \\
&\frac{(x_\beta^i - x_\beta^j)(x_\alpha^i - x_\alpha^k)}{r_{ij} r_{ik}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} + \frac{(x_\beta^j - x_\beta^k)(x_\alpha^i - x_\alpha^k)}{r_{jk} r_{ik}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ik} \partial r_{jk}} + \\
&\frac{(x_\beta^j - x_\beta^l)(x_\alpha^i - x_\alpha^k)}{r_{jl} r_{ik}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ik} \partial r_{jl}} - \frac{(x_\beta^i - x_\beta^j)(x_\alpha^i - x_\alpha^l)}{r_{ij} r_{il}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{ij} \partial r_{il}} + \\
&\frac{(x_\beta^j - x_\beta^k)(x_\alpha^i - x_\alpha^l)}{r_{jk} r_{il}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{il} \partial r_{jk}} + \frac{(x_\beta^j - x_\beta^l)(x_\alpha^i - x_\alpha^l)}{r_{jl} r_{il}} \frac{\partial^2 V_{ijkl}^{(4)}}{\partial r_{il} \partial r_{jl}}.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Analogamente ao termo de dois e de três corpos, faz-se  $i \equiv (0, 0, 0)$ , obtendo-se

$$-\phi_{x_\alpha^0 x_\beta^j}^{(4)} = - \sum_{k>j} \sum_{l>j} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial x_\alpha^0 \partial x_\beta^j}, \text{ que é a expressão final com a qual se calculam todos os}$$

elementos da matriz de constantes de força para o termo de quatro corpos. Assim, esses ficam dados por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial x_\beta^j \partial x_\alpha^0} = & \frac{x_\alpha^j x_\beta^j}{r_{0j}^2} \left( \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j}} - \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j}^2} \right) - \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j}} - \frac{x_\alpha^k x_\beta^j}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial r_{0j}} + \\ & - \frac{(x_\beta^j - x_\beta^k)}{r_{jk}} \left( \frac{x_\alpha^j}{r_{0j}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0j}} + \frac{x_\alpha^k}{r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0k}} \right) - \frac{x_\alpha^l x_\beta^j}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0l} \partial r_{0j}} + \\ & - \frac{(x_\beta^j - x_\beta^l)}{r_{jl}} \left( \frac{x_\alpha^j}{r_{0j}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{0j}} + \frac{x_\alpha^l}{r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{0l}} \right) - \frac{x_\alpha^k (x_\beta^j - x_\beta^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial r_{0k}} + \\ & - \frac{x_\alpha^l (x_\beta^j - x_\beta^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial r_{0l}}. \end{aligned} \tag{4.15}$$

Relacionam-se a seguir, as derivadas indicadas em (4.15) pelas letras  $(N)$ ,  $(O)$ ,  $(P)$ ,  $(Q)$ ,  $(R)$ ,  $(T)$ ,  $(U)$ ,  $(V)$ ,  $(X)$  e  $(Y)$ , com as coordenadas  $S_i$  [3], do modelo de Murrell, escrevendo-se  $V_{0jkl}^{(4)} = V_{0jkl}^{(4)}(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6)$ .

A derivada total de  $V_{0jkl}^{(4)}$ ,  $dV_{0jkl}^{(4)} = \sum_i \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathfrak{S}_i} dS_i$ , tem sua dependência com as distâncias internucleares dada pelo produto matricial (1.26), em conjunção com a expressão (1.22), relativa aos deslocamentos  $\rho_{st}$ . Com os  $S_i$  dados pelo produto

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \frac{1}{r_e} \begin{pmatrix} 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} & 6^{-1/2} \\ 2^{-1/2} & 0 & 0 & -2^{-1/2} & 0 & 0 \\ 0 & 2^{-1/2} & 0 & 0 & -2^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 2^{-1/2} & 0 & 0 & -2^{-1/2} \\ 0 & 2^{-1} & -2^{-1} & 0 & 2^{-1} & -2^{-1} \\ 3^{-1/2} & -12^{-1/2} & -12^{-1/2} & 3^{-1/2} & -12^{-1/2} & -12^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{0j} - r_e \\ r_{jk} - r_e \\ r_{0k} - r_e \\ r_{kl} - r_e \\ r_{0l} - r_e \\ r_{jl} - r_e \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

chega-se às expressões para calcular as derivadas  $\partial \mathfrak{S}_i / \partial \rho_{st}$ . Todas essas etapas levam as derivadas  $(N)$ ,  $(O)$ ,  $(P)$ ,  $(Q)$ ,  $(R)$ ,  $(T)$ ,  $(U)$ ,  $(V)$ ,  $(X)$  e  $(Y)$  a adquirirem a seguinte forma:

$$N \rightarrow \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathfrak{S}_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathfrak{S}_2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathfrak{S}_6} \right), \quad (4.17a)$$

$$O \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j}^2} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j} \partial \mathfrak{S}_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j} \partial \mathfrak{S}_2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j} \partial \mathfrak{S}_6} \right), \quad (4.17b)$$

$$P \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial r_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial \mathfrak{S}_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial \mathfrak{S}_2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial \mathfrak{S}_6} \right), \quad (4.17c)$$

$$Q \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_6} \right), \quad (4.17d)$$

$$R \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_{0k}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_4} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_5} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_6} \right), \quad (4.17e)$$

$$T \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_6} \right), \quad (4.17f)$$

$$U \rightarrow \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_6} \right), \quad (4.17g)$$

$$V \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_{0l}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_3} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_5} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_6} \right), \quad (4.17h)$$

$$X \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_{0k}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_4} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_5} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_6} \right), \quad (4.17i)$$

$$Y \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_{0l}} = \frac{1}{r_e} \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_3} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_5} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_6} \right). \quad (4.17j)$$

As derivadas  $\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(4)}}{\partial \alpha_{st} \partial \alpha_i}$  que ocorrem nas expressões (4.17) são obtidas, dentre

outros métodos, através de um produto matricial, como feito para três corpos. Tal produto encontra-se indicado no Apêndice B.

Com a introdução dessas derivadas nas equações (4.17), chega-se à expressão final de  $(O)$ ,  $(P)$ ,  $(Q)$ ,  $(R)$ ,  $(T)$ ,  $(U)$ ,  $(V)$ ,  $(X)$  e  $(Y)$ , a saber:

$$O \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} = \frac{1}{r_e^2} \left[ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_2^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_2 \alpha_1} + \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} + \\ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_2} \end{array} \right], \quad (4.18a)$$

$$P \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e^2} \left[ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \left( \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_2 \alpha_1} + \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_1} \right) + \\ - \frac{1}{4\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_1} + \frac{1}{6\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_2} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_2} + \\ - \frac{1}{4\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_2} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_4} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_5} \end{array} \right], \quad (4.18b)$$

$$Q \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e^2} \left[ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_1} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_1} + \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1 \alpha_2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_2} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_2} + \\ - \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_2} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_6} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_6} \end{array} \right], \quad (4.18c)$$

$$R \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_{0k}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_1} - \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1 \alpha_4} + \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_4} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_4} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_4} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_5} + \\ - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5^2} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_6} + \frac{1}{12} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} \end{array} \right), \quad (4.18d)$$

$$T \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_1} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_1} + \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1 \alpha_2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_2} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_2} + \\ - \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3 \alpha_6} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_6} \end{array} \right), \quad (4.18e)$$

$$U \rightarrow \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{jl} \alpha_{0j}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{6} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_1} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_1} + \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1 \alpha_2} - \frac{1}{2} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_2} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_2} + \\ - \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_6} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_6} \end{array} \right), \quad (4.18f)$$

$$V \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_{0l}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_1} - \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1 \alpha_3} + \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_3} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_3} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_3} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_5} + \\ - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5^2} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4 \alpha_6} + \frac{1}{12} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} \end{array} \right), \quad (4.18g)$$

$$X \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jl} \partial \alpha_{0k}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_1} - \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_4^2} + \\ \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5^2} + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_6} + \frac{1}{12} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} \end{array} \right), \quad (4.18h)$$

$$Y \rightarrow \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{jk} \partial \alpha_{0l}} = \frac{1}{r_e^2} \left( \begin{array}{l} \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5 \alpha_1} - \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_3^2} + \\ \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_5^2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6 \alpha_5} + \frac{1}{12} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_6^2} \end{array} \right). \quad (4.18i)$$

O passo final é, através das equações (1.27) e (1.28), obter-se as derivadas que ocorrem na equação (4.17a) e nas (4.18). Chega-se assim aos elementos da matriz de constantes de força para o termo de quatro corpos, no modelo de Murrell. As expressões dessas derivadas são mostradas no Apêndice B.

## 4.5 CONSTANTES DE FORÇA PARA A ESTRUTURA DIAMANTE

A expressão dos elementos da matriz de constantes de força, para uma função energia potencial de quatro corpos, é obtida através de (4.3), substituindo-se as derivadas que lá ocorrem, pelas expressões (4.5), (4.8) e (4.15).

Para diamante, estão exibidas no Capítulo 2, Figura 2.4, as matrizes de constantes de força até a sexta camada, relativas a um átomo arbitrário  $j$ , tomado como representativo de cada camada. Como se pode ver na figura, as matrizes contêm elementos repetidos. Por exemplo, na matriz correspondente à primeira camada ocorrem apenas dois elementos distintos  $\alpha$  e  $\beta$ , em diversas posições. A expressão algébrica de  $\alpha$  e de  $\beta$  em cada posição resulta, obviamente, da aplicação das fórmulas (4.5), (4.8) e (4.15) a uma das coordenadas entre  $x_1^j, x_2^j, x_3^j$ , de qualquer átomo  $j$  dessa camada. A cada átomo de cada camada, associa-se uma matriz de constantes de força. Os elementos da correspondente matriz associada, embora os mesmos da Figura 2.4, ocupam em função das coordenadas do átomo, diferentes posições na matriz e algumas vezes têm sinal trocado.

Nesta seção expomos para cada uma das seis camadas, a *expressão algébrica* do elemento repetido da matriz, uma única vez, indicando as coordenadas do átomo tomado como representativo da camada, e de qual elemento  $\phi_{\alpha\beta}$  da matriz se trata. O objetivo é mostrar um exemplo da forma que  $\phi_{\alpha\beta}$  adquire, com uma função potencial de quatro corpos. Como se verá, as expressões contêm elevado número de termos, que levou à necessidade de simplificar-se um pouco a notação. Assim, as coordenadas do átomo  $j$ , até agora representadas por  $x_1^j, x_2^j, x_3^j$ , foram substituídas por  $x^j, y^j, z^j$ , respectivamente mantendo-se os índices  $\alpha$  e  $\beta$ , do elemento de matriz  $\phi_{\alpha\beta}$ , igual a 1, 2 e 3.

Em concordância com a Tabela 2.1, do Capítulo 2, a distância ao quadrado entre o átomo de referência e o átomo  $j$ , designada por  $r_{0j}^2$ , foi nas fórmulas substituída pelo

seu valor numérico, com as coordenadas de  $j$  em unidades de  $a/4$ . A seguir expomos as aludidas expressões.

$$\text{Primeira Camada: } \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}; r_{0j}^2 = 3, \quad j \equiv (1, 1, 1).$$

$\alpha$ :

$$\begin{aligned} -\phi_{11}^{(2)} &= \frac{1}{3} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right), \\ -\phi_{11}^{(3)} &= \sum_{k>j} \frac{2}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \\ &\quad \frac{x^k (1-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}}, \\ -\phi_{11}^{(4)} &= \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{2}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \\ &\quad \frac{x^k (1-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k (1-x^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} + \frac{x^l (1-x^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \\ &\quad \frac{(1-x^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} + \frac{x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l (1-x^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}. \end{aligned}$$

(4.19a)

$\beta$ :

$$-\phi_{12}^{(2)} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{12}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k (1-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{12}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k (1-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k (1-y^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l (1-y^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{(1-y^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} + \frac{x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} +$$

$$\frac{x^l (1-y^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.19b)

**Segunda Camada:**  $\begin{pmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ -\delta & -\delta & \lambda \end{pmatrix}; r_{0j}^2 = 8, \quad j \equiv (2, 2, 0).$

$\mu:$

$$-\phi_{11}^{(2)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{11}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{1}{2} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k(2-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{11}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{1}{2} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k(2-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k(2-x^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l(2-x^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2(2-x^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{2x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l(2-x^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.20a)

v:

$$-\phi_{12}^{(2)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{12}^{(3)} = \sum_{k>j} -\frac{1}{2} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k (2-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{12}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} -\frac{1}{2} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k (2-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k (2-y^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l (2-y^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2(2-y^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{2x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l (2-y^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.20b)

$\delta$ :

$$-\phi_{13}^{(2)} = 0,$$

$$-\phi_{13}^{(3)} = \sum_{k>j} -\frac{2z^k}{r_{0j}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k z^k}{r_{0k}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{13}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} -\frac{2z^k}{r_{0j}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k z^k}{r_{0k}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k z^l}{r_{0k}r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l z^k}{r_{0l}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} - \frac{2z^l}{r_{0j}r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} - \frac{x^l z^l}{r_{0l}r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}. \quad (4.20c)$$

$\lambda$ :

$$-\phi_{33}^{(2)} = \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}},$$

$$-\phi_{33}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} - \frac{(z^k)^2}{r_{0k}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

(4.20d)

$$-\phi_{33}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} - \frac{(z^k)^2}{r_{0k}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} - \frac{z^k z^l}{r_{0k}r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{z^k z^l}{r_{0l}r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} - \frac{(z^l)^2}{r_{0l}r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

**Terceira Camada:** 
$$\begin{pmatrix} \mu' & \nu' & \delta' \\ \nu' & \mu' & \delta' \\ \delta' & \delta' & \lambda' \end{pmatrix}; r_{0j}^2 = 11, \quad j \equiv (-1, -1, -3).$$

$\mu'$ :

$$-\phi_{11}^{(2)} = \frac{1}{11} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{10}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{11}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{10}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{11} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1+x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$-\frac{x^k (1+x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{11}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{10}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{11} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1+x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$-\frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} - \frac{x^k (1+x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k (1+x^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$-\frac{x^l (1+x^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{(1+x^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$-\frac{x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} - \frac{x^l (1+x^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.21a)

$v'$ :

$$-\phi_{12}^{(2)} = \frac{1}{11} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{12}^{(3)} = \sum_{k>j} -\frac{1}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{11} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1+y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$-\frac{x^k (1+y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{12}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} -\frac{1}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{11} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1+y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$-\frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} - \frac{x^k (1+y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k (1+y^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$-\frac{x^l (1+y^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{(1+y^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$-\frac{x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} - \frac{x^l (1+y^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.21b)

$\delta'$ :

$$-\phi_{13}^{(2)} = \frac{3}{11} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{13}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{3}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{3}{11} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(3+z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} - \frac{3x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$-\frac{x^k (3+z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{13}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{3}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{3}{11} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(3+z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{3x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} - \frac{x^k (3+z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k (3+z^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l (3+z^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{(3+z^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$-\frac{3x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} - \frac{x^l (3+z^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.21c)

$\lambda'$ :

$$\begin{aligned}
-\phi_{33}^{(2)} &= \frac{1}{11} \left( 9 \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\alpha_{0j}^2} + \frac{2}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\alpha_{0j}} \right), \\
-\phi_{33}^{(3)} &= \sum_{k>j} \frac{2}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{0j}} + \frac{9}{11} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\alpha_{0j}^2} + \frac{3(3+z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{0j} \alpha_{jk}} - \frac{3z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{0j} \alpha_{0k}} + \\
&\quad \frac{z^k(3+z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\alpha_{0k} \alpha_{jk}}, \\
-\phi_{33}^{(4)} &= \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{2}{11} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0j}} + \frac{9}{11} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0j}^2} + \frac{3(3+z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0j} \alpha_{jk}} + \\
&\quad \frac{3z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0j} \alpha_{0k}} - \frac{z^k(3+z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0k} \alpha_{jk}} - \frac{z^k(3+z^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0k} \alpha_{jl}} + \\
&\quad \frac{z^l(3+z^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0l} \alpha_{jk}} + \frac{3(3+z^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0j} \alpha_{jl}} + \\
&\quad \frac{3z^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0j} \alpha_{0l}} - \frac{z^l(3+z^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\alpha_{0l} \alpha_{jl}}.
\end{aligned} \tag{4.21d}$$

Quarta Camada:  $\begin{pmatrix} \mu'' & 0 & 0 \\ 0 & \mu'' & 0 \\ 0 & 0 & \lambda'' \end{pmatrix}; r_{0j}^2 = 16, \quad j \equiv (0, 0, 4).$

$\mu''$ :

$$-\phi_{11}^{(2)} = \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}},$$

$$-\phi_{11}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} - \frac{(x^k)^2}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{11}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} - \frac{(x^k)^2}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} - \frac{x^k x^l}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$- \frac{x^k x^l}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} - \frac{(x^l)^2}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.22a)

$\lambda''$ :

$$-\phi_{33}^{(2)} = \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2},$$

$$-\phi_{33}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(4-z^k) \partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{r_{jk} \partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k \partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{r_{0k} \partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{z^k (4-z^k) \partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{r_{0k} r_{jk} \partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$\begin{aligned} -\phi_{33}^{(4)} = & \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(4-z^k) \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{jk} \partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{0k} \partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \\ & \frac{z^k (4-z^k) \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{0k} r_{jk} \partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k (4-z^l) \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{0k} r_{jl} \partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} + \\ & \frac{z^l (4-z^k) \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{0l} r_{jk} \partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{(4-z^l) \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{jl} \partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} + \frac{z^l \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{0l} \partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \\ & \frac{z^l (4-z^l) \partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{r_{0l} r_{jl} \partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}. \end{aligned}$$

(4.22b)

**Quinta Camada:**  $\begin{pmatrix} \mu''' & \nu''' & \delta''' \\ \nu''' & \mu''' & \delta''' \\ \delta''' & \delta''' & \lambda''' \end{pmatrix}; r_{0j}^2 = 19, \quad j \equiv (3, 3, 1).$

$\mu''' :$

$$-\phi_{11}^{(2)} = \frac{1}{19} \left( 9 \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{10}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{11}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{10}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{9}{19} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{3(3-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{3x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k(3-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{11}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{10}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{9}{19} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{3(3-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{3x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k(3-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k(3-x^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l(3-x^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{3(3-x^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{3x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l(3-x^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.23a)

$V'''$ :

$$-\phi_{12}^{(2)} = \frac{9}{19} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{12}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{-9}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{9}{19} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{3(3-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{3x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k (3-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{12}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{-9}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{9}{19} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{3(3-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{3x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k (3-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k (3-y^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l (3-y^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{3(3-y^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{3x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l (3-y^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.23b)

$\delta'''$ :

$$-\phi_{13}^{(2)} = \frac{3}{19} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{13}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{-3}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{3}{19} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{3(1-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k (1-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{13}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{-3}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{3}{19} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{3(1-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k (1-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k (1-z^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l (1-z^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{3(1-z^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l (1-z^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.23c)

$\lambda'''$ :

$$-\phi_{33}^{(2)} = \frac{1}{19} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{18}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{33}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{18}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{19} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{z^k (1-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{33}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{18}{19} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{19} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{(1-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{z^k (1-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k (1-z^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} + \frac{z^l (1-z^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{(1-z^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} + \frac{z^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{z^l (1-z^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.23d)

Sexta Camada: 
$$\begin{pmatrix} \mu'''' & \nu'''' & \delta'''' \\ \nu'''' & \mu'''' & \delta'''' \\ \gamma'''' & \gamma'''' & \lambda'''' \end{pmatrix}; r_{0j}^2 = 24, \quad j \equiv (2, 2, 4).$$

$\mu''''$ :

$$-\phi_{11}^{(2)} = \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{5}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{11}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{5}{6} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k(2-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{11}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{5}{6} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k(2-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k(2-x^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} + \frac{x^l(2-x^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2(2-x^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} + \frac{2x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l(2-x^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.24a)

$v''''$ ;

$$-\phi_{12}^{(2)} = \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{12}^{(3)} = \sum_{k>j} -\frac{1}{6} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k(2-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{12}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} -\frac{1}{6} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(2-y^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k(2-y^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k(2-y^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} + \frac{x^l(2-y^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2(2-y^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} + \frac{2x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l(2-y^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.24b)

$\delta'''' :$

$$-\phi_{13}^{(2)} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{13}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{-1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(4-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{4x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{x^k (4-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{13}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{-1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{2(4-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{4x^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{x^k (4-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{x^k (4-z^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{x^l (4-z^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2(4-z^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{4x^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{x^l (4-z^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.24c)

$\gamma'''':$

$$-\phi_{3l}^{(2)} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} - \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{3l}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{-1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{4(2-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{2z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{z^k(2-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{3l}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{-1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{4(2-x^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{2z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{z^k(2-x^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k(2-x^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{z^l(2-x^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{4(2-x^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{2z^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{z^l(2-x^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.24d)

$\lambda'''' :$

$$-\phi_{33}^{(2)} = \frac{1}{3} \left( 2 \frac{\partial^2 V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0j}^{(2)}}{\partial \alpha_{0j}} \right),$$

$$-\phi_{33}^{(3)} = \sum_{k>j} \frac{1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{2}{3} \frac{\partial^2 V_{0j}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{4(4-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} + \frac{4z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} +$$

$$\frac{z^k(4-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}},$$

$$-\phi_{33}^{(4)} = \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{1}{3} \frac{1}{r_{0j}} \frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}} + \frac{2}{3} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j}^2} + \frac{4(4-z^k)}{r_{0j} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jk}} +$$

$$\frac{4z^k}{r_{0j} r_{0k}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0k}} + \frac{z^k(4-z^k)}{r_{0k} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jk}} + \frac{z^k(4-z^l)}{r_{0k} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0k} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{z^l(4-z^k)}{r_{0l} r_{jk}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jk}} + \frac{4(4-z^l)}{r_{0j} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{jl}} +$$

$$\frac{4z^l}{r_{0j} r_{0l}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0j} \partial \alpha_{0l}} + \frac{z^l(4-z^l)}{r_{0l} r_{jl}} \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \alpha_{0l} \partial \alpha_{jl}}.$$

(4.24e)

## 4.6 REFERÊNCIAS

- [1] J. N. MURRELL, R. E. MOTTRAM, *Molec. Phys.*, 1990, **69**, 571.
- [2] J. N. MURRELL, J. A. RODRIGUEZ-RUIZ, *Molec. Phys.*, 1990, **71**, 823.
- [3] A. SCHMELZER, J. N. MURRELL, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1985, **38**, 287.

## Capítulo 5

### ESTRATÉGIAS E METODOLOGIAS

#### 5.1 INTRODUÇÃO

Genericamente, designa-se semicondutor àqueles materiais que apresentam um *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Silício e germânio são típicos semicondutores, que juntamente com o carbono diamante e  $\alpha$ -Sn (estanho cinza), cristalizam na estrutura diamante, pertencendo à coluna 14 da tabela periódica (grupo IV A). Boro, na coluna 13 (grupo III A), selênio e telúrio na coluna 16 (grupo VI A), também são semicondutores.

A semicondução se estende também a compostos [1], como por exemplo arseneto e fosfeto de gálio, antimoneto e arseneto de índio entre outros, formados com elementos das colunas 13 e 15 (grupo V A) da tabela periódica. São também semicondutores muitos óxidos como  $Cu_2O$  e sulfetos metálicos como o  $PbS$ , além de ferritas.

Metais são bons condutores de eletricidade, exibindo uma condutividade entre  $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  e  $10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Os não metais, também denominados isolantes, são condutores pobres, de condutividade menor que  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . É o caso dos halogênios e dos gases nobres. Por sua vez, arsênio, antimônio e bismuto, todos na coluna 15 da tabela periódica, embora menos investigados, podem ser classificados como semimetais. Já os semicondutores são materiais [1] com condutividade entre  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  e  $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Só é possível distinguir-se um semicondutor de um semimetal após uma investigação completa das propriedades óticas e elétricas [1], e como elas são influenciadas pela temperatura, campo magnético etc.. Contudo, os semimetais não exibem o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução. Algumas propriedades podem caracterizar a semicondução, a saber:

- Em um semicondutor puro a condutividade sobe exponencialmente com a temperatura. Entretanto, em temperaturas mais baixas é necessária a presença de uma pequena concentração de impurezas, para se ter tal comportamento.
- A condutividade em um semicondutor impuro depende fortemente da concentração da impureza. Porém, no material dopado a condutividade muda ligeiramente com a temperatura, a exemplo dos metais.
- Por irradiação com luz ou com elétrons de alta energia, há em geral aumento da condutividade. O mesmo acontece pela injeção de portadores oriundos de um contato metálico adequado.
- Dependendo do tipo de dopante, o transporte de carga pode se dar por elétrons ou pelos assim chamados buracos positivos.

Silício e germânio estão entre os semicondutores mais estudados e usados, atualmente sendo o silício mais importante que o germânio. Entender as propriedades físicas desses elementos, especialmente as eletrônicas, tem muita importância, devido a sua aplicação prática em amplas áreas [2], desde dispositivos mecânicos e elétricos a aplicações óticas e eletrônicas, como os diodos a laser e os circuitos integrados. Para os diferentes usos, esses materiais são inicialmente obtidos como monocristais com uma concentração de impurezas muito baixa, tipicamente 1 átomo para cada  $10^{10}$  átomos. A seguir, são dopados com uma quantidade bem definida de outros elementos, que podem atuar como doadores ou receptores de elétrons. A presença dos dopantes mudará as propriedades eletrônicas, devido a criação de níveis de energia na região do *gap*.

Há ainda interessantes pesquisas sobre métodos de crescimento epitaxial, usados para produzir camadas de semicondutores altamente perfeitas, além de super redes [2].

Tais processos, que são bastante caros, têm levado a um grande número de investigações teóricas e experimentais, como o estudo da estrutura de defeitos carregados ou neutros, o estudo da reconstrução de superfícies e investigações sobre a natureza do estado líquido e amorfo, dentre algumas áreas de interesse. Nos estudos teóricos faz-se uso de técnicas de simulação, como o método de Monte Carlo e o da dinâmica molecular.

Nos anos 80 se iniciou uma importante área de pesquisa sobre silício e germânio, quando através de extensos cálculos quanto-mecânicos simularam-se fases hipotéticas para esses dois elementos, que normalmente cristalizam na estrutura diamante. Yin e Cohen [3, 4] fizeram cálculos quanto-mecânicos de alta qualidade, usando pseudopotenciais e o método do funcional densidade local. Foram também derivados numerosos potenciais empíricos [5-25], que reproduzem aspectos estruturais do silício, não obstante vários dos potenciais publicados darem uma descrição pobre da curva de dispersão dos fonons e das constantes elásticas. Em alguns casos, também não dão a ordem correta de estabilidade das fases sólidas.

Para sistemas com muitos átomos, é vantajoso usar-se os potenciais empíricos para se determinar energias e propriedades estruturais. Com eles torna-se exeqüível examinar sistemas que tratados por métodos *ab initio*, levam à cálculos extremamente complexos.

Devido a natureza covalente dos semicondutores, não é possível se tomar simples potenciais de dois corpos para a descrição de sistemas fortemente covalentes, como os constituídos por silício, por exemplo. Potenciais de dois corpos favorecem a formação de estruturas compactas, sendo pois inconvenientes para descreverem sistemas covalentes que são estruturas mais abertas. Para esses sistemas, o passo

primeiro e natural é incluir mais um termo na função potencial  $V$  de dois corpos, correspondente ao termo de três corpos. Um potencial que inclua o termo de três corpos estabiliza mais as estruturas abertas, favorecendo por exemplo ângulos entre as ligações [8, 15], como na estrutura diamante.

Alguns *testes* aplicados aos potenciais empíricos usados para o silício, permitem concluir quanto a sua qualidade. É comum investigar se o potencial fornece a estrutura diamante como a de mais baixa energia, se descreve propriedades das possíveis estruturas da superfície e ainda sobre sua habilidade em reproduzir as constantes elásticas e a curva de dispersão dos fonons. Há, entretanto, certa dificuldade em se construir potenciais que corretamente descrevam propriedades cristalinas, e simultaneamente conduzam ao valor apropriado para a energia dos defeitos.

Nesta tese aplica-se ao silício o potencial de muitos corpos, desenvolvido por Murrell e exposto em capítulo anterior, e com ele procura-se determinar algumas das propriedades desse elemento. De certa forma, testam-se também metodologias, tanto quanto o modelo. Segundo Murrell [26], é necessário examinar a seguinte questão estratégica: *"é melhor derivar potenciais a partir de cálculos da estrutura eletrônica feitos com métodos ab initio ou semi-empíricos, ou é melhor derivá-los por ajuste direto aos dados experimentais? Com a primeira estratégia espera-se produzir potenciais que são funcionalmente corretos, embora não muito precisos; com a segunda, deve-se produzir potenciais que são precisos em detalhes, porém possivelmente incorretos funcionalmente. O potencial, que é uma função da configuração do sistema, pode ser expresso via distâncias interatômicas, ângulos das ligações ou uma mistura de ambos. Cálculos da estrutura eletrônica não têm a mesma confiabilidade para todas as configurações. Por exemplo, pode não ser seguro aplicar-se a teoria de Hückel em configurações para as quais ela não tenha sido explicitamente parametrizada. Por outro lado, dados experimentais estão geralmente vinculados a regiões limitadas do espaço das configurações, por exemplo as frequências dos fonons, que são determinadas por pequenos deslocamentos da posição*

*de equilíbrio na rede cristalina. Em ambos os métodos tem-se que extrapolar os dados oriundos de um conjunto de configurações, para a configuração de interesse. "*

Inicialmente testado como função energia potencial de três corpos, no estudo dinâmico de moléculas pequenas com três ou quatro átomos no máximo [27, 28], o potencial de muitos corpos de Murrell estendeu-se, nos anos 90, aos sólidos atômicos. Uma série de artigos foi publicada, envolvendo a aplicação desse potencial a estruturas cristalinas tipo diamante [29-32], cujo principal enfoque está na descrição das diversas metodologias relacionadas aos processos de ajuste dos dados teóricos, escolha do par de expoentes  $a_2$  e  $a_3$  para o termo de dois e três corpos, respectivamente, bem como na influência de certos coeficientes do polinômio  $P_3$  do termo de três corpos.

Um primeiro trabalho com o potencial de três corpos de Murrell, aplicado a metais, é devido a Johnston et al [33], que o empregaram com alumínio e *clusters* desse metal. O artigo relata como o potencial, ajustado a frequências de fonons e constantes elásticas, dá resultados concordantes com os dos cálculos *ab initio*, sendo também capaz de descrever *clusters* de alumínio com baixo número de átomos e *clusters* de tamanho médio, com cerca de 55 átomos.

O modelo de Murrell também foi aplicado aos metais alcalinos sódio, lítio, potássio, rubídeo e césio [34], que cristalizam na estrutura cúbica de corpo centrado, reproduzindo corretamente as curvas de dispersão dos fonons, constantes elásticas e a estabilidade das diferentes fases. Conseguiu-se uma razoável representação da estrutura e energia de *microclusters* de lítio. Em um outro trabalho [35], com o mesmo modelo, derivam-se funções potenciais para cobre, prata e ouro, que na fase sólida possuem estrutura cúbica de face centrada. Com as funções também se estudam *microclusters* desses metais. Também para o ferro [36] derivou-se uma função potencial de três corpos com o modelo de Murrell. Usando-a, foi possível reproduzir constantes elásticas e a curva de dispersão dos fonons, tanto para o  $\alpha$ -ferro, que tem estrutura bcc a baixas temperaturas, como para o  $\gamma$ -ferro, que em altas temperaturas tem estrutura fcc. Em [37] investiga-se o modelo do potencial aplicado ao cálcio

sólido. Na fase sólida, sob pressão atmosférica e baixa temperatura, cálcio tem estrutura fcc que se transforma em bcc, quando isobaricamente a temperatura muda para 721 K. Neste caso também se chegou a uma função potencial de três corpos, que aplicada a pequenos *clusters* de cálcio, produz resultados tais como geometrias, comprimento e energias de ligação, frequências vibracionais a baixa e alta temperaturas, concordantes com os cálculos *ab initio*.

Semicondutores, especialmente o carbono, têm sido um desafio maior. O potencial para carbono, no mínimo deve reproduzir as propriedades do diamante e da grafite, que possuem estrutura eletrônica muito diferente. O modelo de três corpos de Murrell foi usado no estudo do silício, germânio, carbono e  $\alpha$ -Sn como uma primeira tentativa [29-32], em trabalhos anteriores. Particularmente os artigos [30-32] mostram como é difícil obter, para semicondutores, uma boa concordância com valores experimentais, fato que não ocorreu com os metais, quando esses foram posteriormente pesquisados.

Nesta tese retornamos ao estudo do silício usando o mesmo modelo de potencial, investigando diversos aspectos desse último. Pesquisamos dois conjuntos de valores para a otimização dos coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$ , e a influência de diferentes valores da energia de formação de vacância no processo de otimização. Pela primeira vez estudou-se com *dada metodologia* a influência, na função energia potencial total, da adição de um quarto termo correspondente ao potencial de quatro corpos. O efeito de diversas funções decaimento, utilizadas no termo de três corpos, também foi estudado.

Para tal variedade de condições, fez-se necessário conceber metodologias e programas computacionais específicos, automáticos e não automáticos. A exposição esquemática desses programas bem como das metodologias empregadas estará sendo feita neste capítulo.

Também se procurou verificar se o modelo de potencial em investigação é inadequado ao silício, frente aos resultados expostos em [30-32] e neste trabalho, quando comparados aos resultados obtidos com metais, ou se os melhores parâmetros não foram ainda encontrados.

Não se pode omitir a importância dos trabalhos experimentais, na comparação de resultados. Nesta tese, usamos os dados experimentais de Dolling [38], e os obtidos por Nilsson e Nelin [39, 40] - que mediram frequências para silício e germânio, e obtiveram a curva de dispersão dos fonons para ambos com bastante precisão - e os trabalhos de Zdetsis et al [41, 42], entre outros.

## 5.2 METODOLOGIAS

As diferentes metodologias utilizadas neste trabalho podem ser agrupadas em duas categorias: uma relacionada à dinâmica da investigação propriamente dita, que denominamos Metodologia Dinâmica. A outra, ligada a critérios na seleção dos resultados, foi denominada Metodologia de Seleção.

No primeiro grupo estão as decisões tomadas quanto ao número de camadas a se usar na investigação, ao valor dos expoentes  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$ , respectivamente, dos termos de dois, três e quatro corpos da função energia potencial. Nessa categoria também se incluiu a escolha dos coeficientes iniciais dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$ , a escolha da função decaimento usada no termo de três corpos, a decisão quanto as grandezas usadas na otimização e quanto ao número de termos na função energia potencial total. Aqui também se decide sobre a introdução ou não do termo *hard wall* na função potencial de dois corpos, bem como o método utilizado para se determinar o mínimo da função potencial.

Na segunda categoria, que envolve os critérios para a seleção de resultados, coloca-se, como primeiro critério de seleção, o valor do desvio mínimo quadrado entre valores calculados e experimentais. O segundo critério se relaciona com a estabilidade da fase diamante frente a diferentes formas cristalinas, juntamente com a forma da curva da função energia potencial. Seguem-se a curva de dispersão dos fonons e o valor das constantes elásticas, tudo calculado com a função energia potencial selecionada.

Para auxiliar na compreensão das metodologias, a Figura 5.1 exibe o diagrama simplificado de um dos programas computacionais usados neste trabalho, com o qual a função energia potencial é gerada.

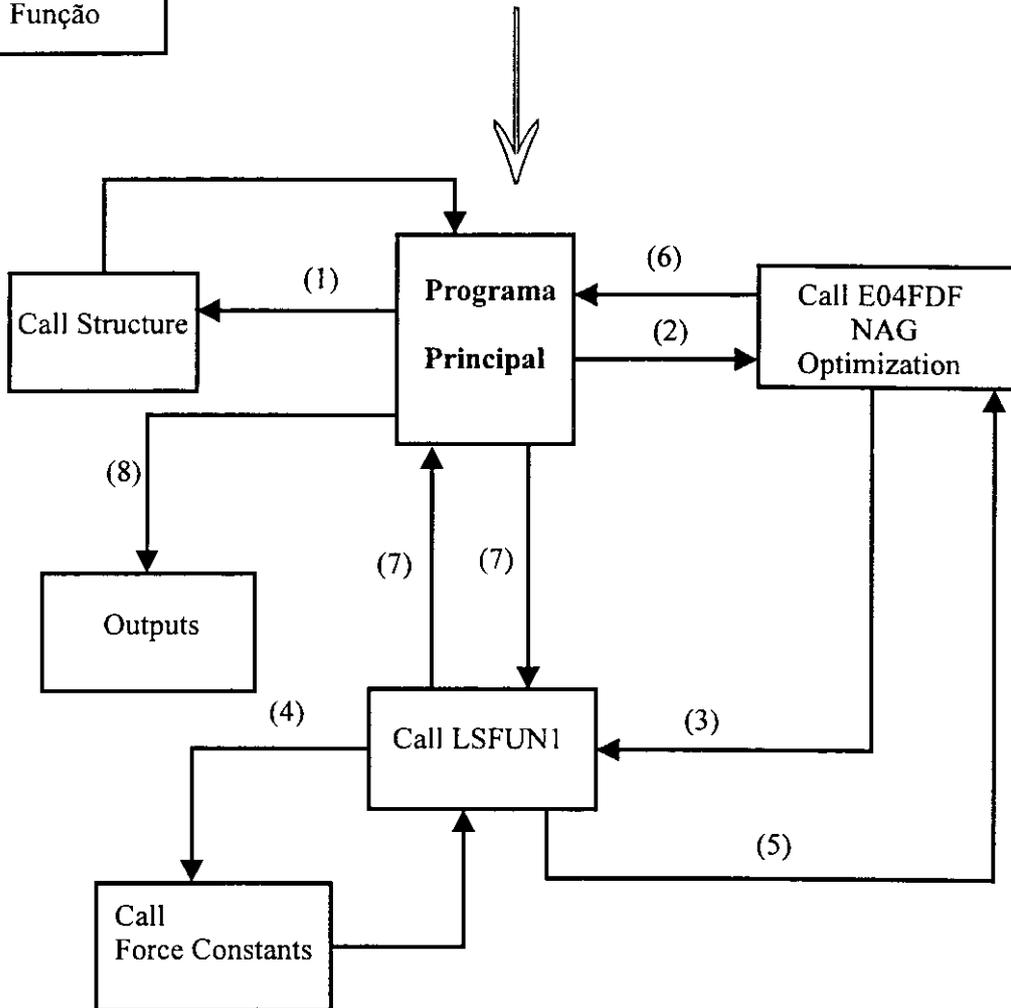
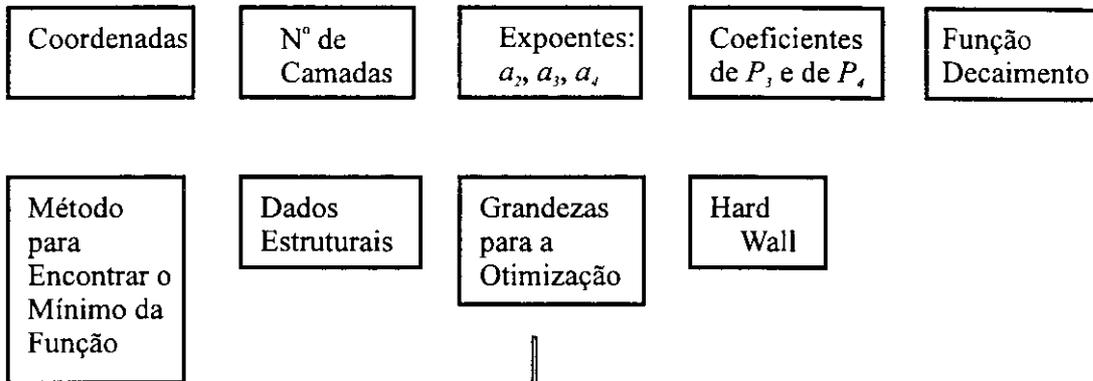
### 5.2.1 Metodologia Dinâmica

Foram cinco e seis o número de camadas tomadas em todo o trabalho, decisão justificada pelas seguintes considerações:

- i.* Herman, que estendeu o tratamento matemático inicial de Smith [43] sobre estruturas tipo diamante mostrou, em um magnífico artigo [44], a necessidade de incluir constantes de força até a quinta camada, no mínimo, para se chegar a uma boa interpretação da curva de dispersão dos fonons.
- ii.* Como será detalhado mais adiante, pretendíamos inicialmente otimizar os coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$  aos valores das constantes de força obtidos por Zdetsis et al [41, 42], que os calcularam para a quinta e sexta camada, com bastante precisão. Ressalte-se que os resultados de Zdetsis têm sido tomados como referência, ao longo dos anos [45], também por outros pesquisadores.

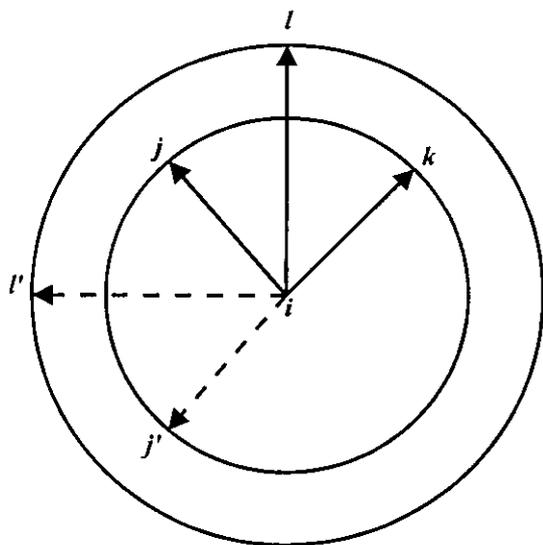
Com cinco camadas o número de átomos na estrutura diamante é 47, e com seis é 71. A subrotina *Structure*, Figura 5.1, seleciona, seja com cinco ou seis camadas, triângulos e tetraedros do mesmo tipo, formados com átomos de silício cristalizado na estrutura diamante.

INPUTS



**Figura 5.1.** Diagrama simplificado do programa computacional que gera os coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$ , utilizando a rotina de otimização E04FDF, da NAG Fortran Library.

Triângulos e tetraedros são considerados do mesmo tipo quando têm os lados do mesmo tamanho, dentro de uma seqüência dada de lados. A Figura 5.2 mostra a construção dos triângulos e dos tetraedros, com a projeção de parte dos átomos, da primeira e da segunda camada da estrutura diamante.



**FIGURA 5.2.** Projeção da primeira e da segunda camada da estrutura diamante. As letras na figura indicam a posição aproximada de alguns átomos: três, dentre os quatro da primeira camada, e apenas dois da segunda. Figura não em escala. Com os cinco átomos e sem nenhuma restrição quanto ao tamanho dos lados, é possível se construir no máximo dez triângulos e dez tetraedros. Um exemplo são os triângulos  $ijk$  e  $ijl'$ , e os tetraedros  $ijkl$  e  $ijkj'$ . Se  $n$  representar um dado número de átomos, excluído o de referência  $i$ , o número possível de triângulos e de tetraedros será dado, respectivamente, por  $n(n-1)/2$  e por  $n(n-1)(n-2)/6$ .

A distância entre os átomos foi, em todo trabalho, limitada pelo uso de um *cut-off*,  $r_{cut}$ . O critério utilizado na escolha do *cut-off* dependeu do termo da função energia potencial, considerado.

Para o termo de dois corpos,  $r_{cut}$  é o próprio raio da camada mais externa. A influência do termo de três corpos sobre as constantes de força entre o átomo central  $i$  e um seu vizinho  $j$ , (Figuras 4.1 e 5.2), é obtida somando-se a contribuição de todos os átomos  $k$ , distribuídos em esferas concêntricas ao redor de  $i$ . Ao se limitar o número de camadas, destrói-se em  $j$  a simetria do cristal, isto é,  $j$  não é mais equivalente a  $i$ . Em conseqüência, as relações de simetria que existem nas matrizes de constantes de força podem não mais valer. Se o *cut-off* for grande, essas assimetrias

[46] são pequenas e podem chegar a ser desprezíveis, com o aumento do número de camadas: constantes de força das camadas mais internas, provenientes de triângulos menores, são dominantes. A perda de simetria, introduzida pela limitação do número de camadas [46], pode ser atenuada se o mesmo *cut-off* for aplicado ao terceiro lado de um triângulo  $i, j, k$ , ou seja, são incluídas todas as distâncias  $r_{jk}$  que forem menores do que  $r_{cut}$ .

Para cinco e seis camadas,  $r_{cut}$  corresponde ao raio da quinta e da sexta camada, o qual é, respectivamente, 2.5166 vezes e 2.8284 vezes maior que o raio da primeira.

O critério do *cut-off* também foi usado quando da introdução do termo de quatro corpos. Para um átomo  $i$ , tomado como referência, e todos os átomos  $j, k, l$ , aplicou-se às distâncias  $r_{jk}$ ,  $r_{jl}$  e  $r_{kl}$  a mesma restrição do termo de três corpos. A óbvia diminuição do número de triângulos e de tetraedros altera os resultados. Porém, uma decisão teve que ser tomada frente ao ganho obtido com a simetria das matrizes de constantes de força e, acrescente-se, ao problema da convergência.

Exibe-se na Tabela 5.1, com o *cut-off* adotado, o número de átomos, triângulos e tetraedros envolvidos no processo, não só para diamante, mas também para a estrutura cúbica simples, cúbica de face e de corpo centrados e a hexagonal.

O termo *hard wall* que aparece na Figura 5.1, corresponde a uma função que somada ao potencial de dois corpos de Rydberg (1.22), evita em alguns casos, que a função potencial  $V$  total colapse na região do mínimo.

Com o polinômio  $P_3$  foram usadas dois tipos de função decaimento: uma exponencial (1.25) e outra hiperbólica. Por sua vez, com  $P_4$  (1.28) usou-se apenas decaimento exponencial.

A descrição do termo *hard wall*, bem como detalhes das funções decaimento, serão vistos no capítulo final desta tese.

**Tabela 5.1.** Número de átomos, triângulos e tetraedros para diamante e outras estruturas pesquisadas quando, na fase diamante se tomam cinco e seis camadas e o mesmo *cut-off*, para todas as estruturas.

Estrutura →	Diamante	Cúbica Simples	Corpo Centrado	Face Centrada	Hexagonal
Nº de Camadas	5	6	7	6	3
Nº de Átomos*	46	80	88	86	12
Raio Máximo**	2.5166	2.4495	2.5166	2.4495	2.0000
Nº de Triângulos	456	1461	1665	1638	33
Tipos de Triângulos	10	20	24	23	3
Nº de Tetraedros	1892	12042	13912	14032	34
Tipos de Tetraedros	28	82	95	81	4
Nº de Camadas	6	7	9	8	4
Nº de Átomos*	70	92	136	140	18
Raio Máximo**	2.8284	2.8284	2.8284	2.8284	2.6458
Nº de Triângulos	1056	1899	4209	4467	78
Tipos de Triângulos	19	28	47	48	6
Nº de Tetraedros	6932	17700	59944	65740	136
Tipos de Tetraedros	71	123	303	276	10

\* Número de átomos excluído o átomo central.

\*\* Distância em unidades do raio da primeira camada.

Antes de passar à descrição propriamente da metodologia utilizada, faz-se necessário abrir um parênteses e discorrer a respeito da energia de coesão.

A energia de coesão, originada das forças que mantêm os átomos juntos dentro de um sólido, e usualmente tomada como negativa, é definida [47] como a energia necessária para desagregar o sólido em suas *partes constituintes*. Essa energia dependerá das partes constituintes consideradas, em geral os átomos, mas que também podem ser moléculas.

Tomando-se o átomo  $i$  na origem do sistema de referência, seja  $V_{tot}^{(2)}$  a contribuição do termo de dois corpos na função potencial total  $V$  representada, dentro do  $r_{cut}$  estabelecido, pela soma da interação de  $i$  com todos os átomos  $j$ , isto é,

$$V_{tot}^{(2)} = \sum_{j>i} V_{ij}^{(2)} \quad i = 1. \quad (5.1)$$

Se  $V_{tot}^{(3)}$  for a contribuição do termo de três corpos, para o átomo  $i$  e todos os outros átomos  $j$  e  $k$  dentro do *cut-off*, tem-se  $V_{tot}^{(3)}$  dado por

$$V_{tot}^{(3)} = \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_{ijk}^{(3)} \quad i = 1, \quad (5.2)$$

de modo que 
$$V = -\left(V_{tot}^{(2)} + V_{tot}^{(3)}\right). \quad (5.3)$$

Analogamente, se o termo de quatro corpos for considerado, sua contribuição para  $V$  se expressa por

$$V_{tot}^{(4)} = \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{l>k} V_{ijkl}^{(4)} \quad i = 1, \quad (5.4)$$

e agora 
$$V = -\left(V_{tot}^{(2)} + V_{tot}^{(3)} + V_{tot}^{(4)}\right). \quad (5.5)$$

Com as equações (5.1) e (5.2), calcula-se a energia de coesão por átomo, no interior do cristal, dada por

$$E_{coe} = -\left(\frac{1}{2}V_{tot}^{(2)} + \frac{1}{3}V_{tot}^{(3)}\right) \quad (5.6a)$$

a qual, com a inclusão do termo de quatro corpos (5.4), tem por expressão

$$E_{coe} = -\left(\frac{1}{2}V_{tot}^{(2)} + \frac{1}{3}V_{tot}^{(3)} + \frac{1}{4}V_{tot}^{(4)}\right), \quad (5.6b)$$

com o que se conclui o parênteses.

Na metodologia adotada geram-se coeficientes otimizados tanto para  $P_3$  quanto para  $P_4$ . É conveniente, ao começar sua descrição, iniciá-la pelos coeficientes de  $P_3$ , equivalendo portanto a se estabelecer o número de corpos da função  $V$ , em três. A metodologia não é a mesma se o termo de quatro corpos for introduzido, embora em algumas partes o procedimento tenha sido igual, independentemente de  $V$  ser uma função de três ou de quatro corpos.

Uma vez estabelecido que o número de corpos na função energia potencial é três, decide-se o valor do par de expoentes  $a_2$  e  $a_3$ .  $a_2$  é o expoente do potencial de Rydberg (1.21), e  $a_3$  é o expoente do termo de três corpos na expressão (1.24). Trabalhos anteriores [29, 30], usando o potencial de Murrell para semicondutores, mostraram que a melhor faixa de valores para o par fica entre 3.0 e 12.0. Assim, fixado um valor para  $a_2$ , varia-se  $a_3$  com passo 0.5. O mesmo passo é utilizado quando se varia  $a_2$ . Dentro desse critério, pesquisa-se o valor do par de expoentes em uma matriz de ordem 19 X 19 no máximo, o que equivale a se investigar cerca de 360 pares.

Para cada par  $a_2, a_3$ , escolhido dentro da faixa de valores mencionados, entra-se com um valor inicial arbitrário para os sete primeiros coeficientes, os coeficientes de  $P_3$  cúbico,  $c_0$  a  $c_6$  (1.25), que no caso são tomados iguais a zero. Esses, juntamente com os outros dados de entrada, são então enviados a uma rotina numérica de mínimos quadrados, a E04FDF da NAG Fortran Library [48], que os otimiza. Os sete coeficientes otimizados são posteriormente usados como *input*, na primeira rodada do programa, quando se toma  $P_3$  completo com onze coeficientes, fazendo-se nulos, nesta primeira rodada, os quatro últimos coeficientes,  $c_7$  a  $c_{10}$ . Os onze coeficientes otimizados são reutilizados posteriormente como *input*, em rodadas subsequentes do programa, e assim sucessivamente.

O usuário deve fornecer à rotina E04FDF da NAG Fortran Library, uma subrotina denominada LSFUN1, que calcula as funções resíduo com as quais os coeficientes serão otimizados. Assim, a partir de um conjunto de coeficientes para  $P_3$ , mais o par de expoentes, inicia-se a pesquisa do mínimo da curva da função potencial,  $re \times V(re)$ . Para tanto, entra-se com um valor  $re$  usualmente pouco maior do que dez. Para cada  $re$  é calculada a expressão (1.21) do potencial de Rydberg, e a equação (5.1). Também para o mesmo  $re$  se calculam as coordenadas  $Q_i$  (1.23), e para cada tipo de triângulo o valor de (5.2). Neste ponto, o procedimento é o mesmo para quatro corpos, calculando-se o valor das  $S_i$  (1.26), para o mesmo  $re$  mencionado. Para cada tipo de tetraedro obtém-se o valor de (5.4).

Calculados  $V_{tot}^{(2)}$ ,  $V_{tot}^{(3)}$  e  $V_{tot}^{(4)}$  chega-se a  $V$ , através da expressão (5.3) ou, se o termo de quatro corpos for incluído, através de (5.5). O valor de  $V$  no ponto  $re$  é testado, fazendo-se a diferença entre seu valor em  $re$  e o obtido no ponto  $re$  anterior. Na primeira rodada do programa este valor é feito igual a zero. Se a diferença for menor do que zero, o valor de  $re$  é baixado com decrementos de  $10^{-2}$ .

Quando  $V(re) - V(re-1) > 0$ , chegou-se a região do mínimo da função. A distância mínima entre dois átomos,  $amin$ , é determinada pelo método de interpolação, e com ela recalcula-se  $V_{tot}^{(2)}$ ,  $V_{tot}^{(3)}$  e  $V_{tot}^{(4)}$ , obtendo-se  $V_{min}$ , isto é a energia de coesão  $E_{coe}$ , com uma das equações (5.6). O mínimo da função, o ponto  $(re, De)$  - que nas equações do Capítulo 1, seq. 3 é representado por  $(r_e, D)$  - é então escalonado de modo que

$$re = \frac{rl}{4} \sqrt{3} \frac{l}{amin} \quad \text{e} \quad De = \frac{dl}{V_{min} = E_{coe}}, \quad (5.7)$$

com  $rl$  representando o parâmetro da rede - o  $a$  da Figura 2.3 - e  $dl$  a energia de coesão. É neste ponto que a energia de formação da vacância é calculada. Detalhes a respeito do cálculo da energia de formação de vacância serão vistos no capítulo final.

Para silício [49],  $rl$  e  $dl$  correspondem a 5.43 Å e 4.722 eV, respectivamente.

Como já citado, empregou-se o método de interpolação para se encontrar o mínimo da função, não se descartando, entretanto, a possibilidade de uso do método *multi-swing*, embora neste trabalho ele nunca tenha sido utilizado.

A subrotina *Force Constants* calcula, para um dado conjunto de coeficientes de  $P_3$  (eventualmente de  $P_4$ ), no ponto mínimo da função  $V$ , as constantes de força, freqüências e constantes elásticas. Alguns desses valores, dependendo das grandezas usadas na otimização dos coeficientes, retornam à LSFUN1. Esta calcula as funções resíduo e a rotina E04FDF otimiza os coeficientes de  $P_3$  (e de  $P_4$  quando for o caso), minimizando a soma dos quadrados das funções resíduo. O número de iterações requeridas neste procedimento dependerá do número de variáveis (os coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$ ), do número de resíduos e seu comportamento, bem como da distância entre a solução e o ponto de início.

A rotina fornece o valor do desvio mínimo quadrado com o nome de FSUMSQ, juntamente com o valor da variável inteira, IFAIL. Se esta última for igual a zero, tem-se a indicação de que um mínimo garantido foi encontrado. Pode haver algum problema de formulação, se IFAIL apresentar valor diferente de zero. Porém, resultados com IFAIL entre dois e cinco são aceitáveis, segundo os manuais da rotina. Para detalhes consultar [48, 50].

Na otimização dos coeficientes dos polinômios testaram-se dois conjuntos de grandezas. Um deles foi constituído pelas constantes de força calculadas por Zdetsis [41, 42] para cinco e seis camadas, juntamente com a energia de formação de vacância. Para cinco camadas foram utilizadas *todas* as 16 constantes de força e para seis *todas* as 21.

O segundo conjunto de grandezas foi construído com algumas frequências experimentais [38, 39] dos ramos acústicos e óticos, nas três direções de simetria  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$ . A frequência Raman, as três constantes elásticas [51] e a energia de formação de vacância foram também incluídas, perfazendo o total de 40 valores.

Quando o termo de quatro corpos é introduzido na função  $V$ , depara-se com a escolha de três expoentes  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$ , o último relativo à expressão (1.27) do termo de quatro corpos. As possíveis combinações desses três expoentes, que podem ou não ser variados simultaneamente, tornam sua escolha extremamente ampla. Há ainda a se considerar os problemas de convergência do programa, já que precisam ser otimizados dois conjuntos de coeficientes, um para  $P_3$  e outro para  $P_4$ . Para tanto, quatro metodologias foram testadas, dentre as muitas possíveis combinações de expoentes e coeficientes. Acrescente-se também, que o polinômio  $P_4$  não foi tomado completo, isto é, com todos os seus onze coeficientes. Este ponto será discutido no capítulo final. Assim, para um selecionado par de expoentes  $a_2$ ,  $a_3$ , foram pesquisadas as seguintes metodologias:

#### Método A

1. Gerar os coeficientes  $c_0, c_1, \dots, c_6$ . Com os sete coeficientes obtidos, gerar  $c_7, \dots, c_{10}$ , atribuindo-se zero a  $c_7, \dots, c_{10}$  inicialmente. Com os onze melhores  $c_i$  e um particular  $a_4$ ,
2. gerar *alguns* dos coeficientes  $b_i$  do polinômio de quatro corpos  $P_4$ , tomando-se zero como seu valor inicial.
3. Usar os  $c_i$  e  $b_i$  gerados em rodadas subsequentes do programa.

#### Método B

1. Gerar os coeficientes  $c_0, c_1, \dots, c_6$ .
2. Com os sete coeficientes obtidos, e para um particular  $a_4$ , gerar  $c_7, c_8, \dots, c_{10}$  e *alguns* coeficientes  $b_i$ , atribuindo-se zero aos  $c_i$  ( $i = 7, 8, \dots, 10$ ) e a todos os  $b_i$ , como valor inicial.
3. Igual ao item 3 do Método A.

#### Método C

1. Igual ao item 1 do Método B.
2. Para um particular  $a_4$  gerar *alguns* coeficientes  $b_i$ , atribuindo-se zero a todos os  $b_i$  como valor inicial. Com os melhores  $c_i$  e  $b_i$ ,
3. gerar  $c_7, c_8, \dots, c_{10}$ , atribuindo-se o valor inicial zero a todos eles.

4. Igual ao item 3 do Método A.

e para um conjunto particular de três expoentes  $a_2, a_3, a_4$

#### Método D

1. Gerar simultaneamente  $c_0, c_1, \dots, c_6$  e *alguns* coeficientes  $b_i$ , atribuindo-se zero a todos eles como valor inicial. Com os melhores  $c_i$  e  $b_i$  obtidos,
2. gerar  $c_7, c_8, \dots, c_{10}$ , atribuindo-se o valor inicial zero a todos eles.
3. Igual ao item 3 do Método A.

O resultado da investigação levou a escolher o Método A como o mais adequado, face a suavidade com que a otimização se dá. Sem esse critério, percebe-se que um método é melhor do que o outro para um dado conjunto de expoentes, mas seu comportamento muda, se outra tripla de expoentes for usada. Deste modo, fixado um dado par de expoentes  $a_2, a_3$  e os respectivos coeficientes  $c_i$  do termo de três corpos, o expoente  $a_4$  foi investigado na faixa de valores de 3.0 a 11.0, também com passo 0.5. Não houve mudança nos procedimentos com relação às outras etapas do programa, seguindo-se os mesmos passos narrados para três corpos.

Com a função energia potencial de quatro corpos se otimizaram os coeficientes dos dois polinômios envolvidos, também usando-se um dos dois conjuntos de grandezas anteriormente mencionados: {constantes de força e energia de formação de vacância}, e {frequências, constantes elásticas, e energia de formação de vacância}.

Para finalizar resta dizer que, exceto para a energia de formação de vacância, se atribuiu peso igual a todas as grandezas usadas na otimização dos coeficientes, tanto de  $P_3$  como de  $P_4$ .

#### **5.2.2 Metodologia de Seleção**

O valor de FSUMSQ, juntamente com o valor de IFAIL, são os primeiros critérios usados para determinar se a função  $V$  gerada é aproveitável, quer seja ela de três ou de quatro corpos. Com  $P_3$  cúbico IFAIL é em geral igual a zero, porém

FSUMSQ é mais alto, em comparação com seu valor quando  $P_3$  é tomado completo. Com  $P_3$  completo, isto é, com onze coeficientes, poucas vezes se obteve IFAIL zero. A introdução do termo de quatro corpos não mudou esse comportamento particular de IFAIL, não obstante seu valor estar sempre dentro da faixa recomendada.

O segundo passo é verificar se a função energia potencial em observação produz a fase diamante como a mais estável, dentre as outras fases pesquisadas. Estas basicamente são as estruturas indicadas na Tabela 5.1. Para tanto, o par de expoentes  $a_2, a_3$  (ou a tripla  $a_2, a_3, a_4$ , no caso de quatro corpos), juntamente com o respectivo conjunto de coeficientes de  $P_3$  (e de  $P_4$ ), mais o valor das grandezas  $De$  e  $re$  (5.7), são enviados como *input* a um outro programa. Com o mesmo  $r_{cut}$ , esse programa calcula o valor da energia de coesão das diversas estruturas, que correspondem a fases hipotéticas do silício.

A função  $V$  será descartada, se diamante não for a fase mais estável. Esse é um critério rígido na seleção da função potencial. Uma função energia potencial  $V$  aceitável deve levar a fase diamante à menor energia de coesão, quando essa energia é comparada com a energia de coesão das outras estruturas mencionadas.

Se diamante for a fase mais estável,  $V$  será submetido ao próximo teste, que está relacionado à forma da função, isto é, ao gráfico  $re \times V(re)$ . Constrói-se o gráfico não só da estrutura diamante, como também das outras fases.

Se a função tiver a forma adequada a uma função potencial, ela passará pelo último teste, que corresponde à curva de dispersão dos fonons  $q \times \omega(q)$ . Com as constantes de força calculadas com a função  $V$  sob investigação, obtém-se as frequências nas direções especiais  $\Delta \equiv [q00]$ , ( $0 \leq q \leq 1$ ),  $\Lambda \equiv [qqq]$ , ( $0 \leq q \leq \frac{1}{2}$ ) e  $\Sigma \equiv [qq0]$ , ( $0 \leq q \leq 1$ ), soluções da equação secular  $|D - \omega^2 I| = 0$ , como desenvolvido no Capítulo 2, seq. 4. Os valores teóricos são então graficamente comparados aos experimentais.

Fica evidente quão penoso é aplicar todos esses critérios a cada uma das 360 funções energia potencial de três corpos, relativas a cada um dos 360 pares de expoentes  $a_2, a_3$ . Com a adição do termo de quatro corpos, aumenta ainda mais o número de funções a se testar: pesquisa-se, para dado par de expoentes  $a_2, a_3$  selecionável, cerca de 17 valores de  $a_4$ , dentro da faixa mencionada de valores, o que conduz a mais outras 17 funções, que por sua vez devem ser submetidas a todos os testes novamente.

O uso de programas computacionais automáticos, desenvolvidos especialmente para este trabalho, tanto para três como para quatro corpos, favoreceu a investigação à medida que auxiliaram na seleção das funções. Com eles, novas idéias e estratégias foram *rapidamente* testadas. Seu uso só foi confortavelmente possível com um computador extremamente rápido, o IBM RS 6000/590, com o qual foram obtidos todos os resultados deste trabalho. Uma descrição resumida dos programas automáticos será feita no capítulo final da tese.

### 5.3 REFERÊNCIAS

- [1] K. SEEGER, *Semiconductor Physics, An Introduction*, 1989, Spring-Verlag Berlin Heidelberg, New York, Fourth Edition.
- [2] K. W. BOER, *Survey of Semiconductor Physics*, 1992, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [3] M. T. YIN, M. L. COHEN, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 5668.
- [4] M. T. YIN, M. L. COHEN, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**, 2006.
- [5] M. S. DAW, M. I. BASKES, *Phys. Rev. B*, 1984, **29**, 6443.
- [6] F. A. STILLINGER, T. A. WEBER, *Phys. Rev. B*, 1985, **31**, 5262.
- [7] R. BISWAS, D. R. HAMMAN, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2001.
- [8] F. STILLINGER, T. A. WEBER, *Phys. Rev. B* **31**, 1985, 5262.
- [9] D. W. BRENNER, B. J. GARRISON, *Phys. Rev. B*, 1986, **34**, 1304.
- [10] J. TERSOFF, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 632.
- [11] B. BISWAS, D. R. HAMMAN, *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 6434.
- [12] M. I. BASKES, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**, 2666.
- [13] B. M. DODSON, *Phys. Rev. B*, 1987, **35**, 2795.
- [14] J. TERSOFF, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 9902.
- [15] J. TERSOFF, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 6991.
- [16] T. SOMA, N. ATARASHI, H.-MATSUO KAGAYA, *Phys. Stat. Sol. B*, 1988, **149**, 477.
- [17] K. E. KHOR, S. DAS SARMA, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 3318.
- [18] T. HALIGIOGLU, H. O. PAMUK, S. ERKOC, *Phys. Stat. Sol. B*, 1988, **149**, 81.
- [19] E. R. COWLEY, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**, 2379.

- [20] G. J. ACKLAND, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 10351.
- [21] W. A. HARRISON, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 6008.
- [22] G. J. ACKLAND, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 3900.
- [23] A. E. CARLSSON, *Solid State Physics*, 1990, **43**, 1, 'Beyond Pair Potentials in Elemental Transitions Metals and Semiconductors', Editado por H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic, Boston.
- [24] A. D. MISTRITIS, G. E. FROUDAKIS, P. VENDRAS, N. FLYTZANIS, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 10648.
- [25] A. D. MISTRITIS, A. D. ZDETSIS, G. E. FROUDAKIS, M. MENON, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, **5**, 6183.
- [26] Comunicação Particular
- [27] K. S. SORBIE, J. N. MURRELL, *Mol. Phys.*, 1975, **29**, 1387.
- [28] J. N. MURRELL, S. CARTER, S. C. FARANTOS, P. HUXLEY, A. J. C. VARANDAS, *Molecular Energy Functions*, 1984, John Wiley & Sons, New York.
- [29] J. N. MURRELL, R. E. MOTTRAM, *Molec. Phys.*, 1990, **69**, 571.
- [30] J. N. MURRELL, J. A. RODRIGUEZ-RUIZ, *Molec. Phys.*, 1990, **71**, 823.
- [31] A. R. AL-DERZI, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Molec. Phys.*, 1991, **73**, 265.
- [32] B. R. EGGEN, R. L. JOHNSTON, S. LI, J. N. MURRELL, *Molec. Phys.*, 1992, **76**, 619.
- [33] R. L. JOHNSTON, J. -Y. FANG, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 7809.
- [34] J. -Y. FANG, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 1405.
- [35] J. -Y. FANG, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1659.
- [36] F. GAO, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *J. Phys.Chem.*, 1993, **46**, 12073.

- [37] K. M. ANDERSSON, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 3089.
- [38] G. DOLLING, *Inelastic Scattering of Neutrons*, 1963, (IAEA, Vienna), Vol.2 pag. 37.
- [39] G. NILSSON, G. NELIN, *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, 364.
- [40] G. NILSSON, G. NELIN, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 3777.
- [41] A. D. ZDETSIS, *Chem. Phys.*, 1979, **40**, 345.
- [42] A. D. ZDETSIS, C. S. WANG, *Phys. Rev. B*, 1979, **19**, 2999.
- [43] H. M. J. SMITH, *Phil. Trans. Soc. Lond.*, 1948, **241**, 105.
- [44] F. HERMAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 405.
- [45] W. JIAN, Z. KAIMING, X. XIDE, *Solid State Comm.*, 1993, **86**, 731.
- [46] B. R. EGGEN, *Tese de doutoramento*, 1993 - University of Sussex, School of Chemistry and Molecular Sciences - Falmer, Brighton - Inglaterra.
- [47] N.W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, 1988, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [48] *The NAG Fortran Library Manual*, 1990, ( The Numerical Algorithms Group Limited, Oxford ).
- [49] *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, 1st Student Ed., 1988, CRC Press.
- [50] JEN PHILLIPS - *The NAG Library: A Beginner's Guide* , 1986, Part 3, 10.7, Clarendon Press, Oxford.
- [51] H. J. McSKIMIN, *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 988.

## Capítulo 6

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 6.1 INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos mediante o uso das metodologias descritas no Capítulo 5 serão expostos aqui de forma cronológica, a fim de facilitar a compreensão das decisões tomadas durante o curso da pesquisa.

Foram adotadas as seguintes unidades:  $10^4$  dina  $cm^{-1}$  para constantes de força,  $10^{12}$  Hz para frequências,  $10^{12}$  dina  $cm^{-2}$  para constantes elásticas e  $eV/átomo$  para a energia de formação de vacância, muitas vezes referida como energia de vacância.

Trabalhos anteriores [1-3], que se utilizaram do modelo de Murrell, indicavam que seria bem mais complicado obter funções potenciais satisfatórias para semicondutores, do que para metais. Uma questão logo levantada foi, se com o modelo de Murrell poder-se-ia encontrar algum conjunto de coeficientes  $c_i$  para  $P_3$ , e com a função energia potencial de três corpos, se chegar a constantes de força tão boas quanto as obtidas por Zdetsis [4, 5].

Pareceu-nos que o caminho natural para se responder a essa questão seria otimizar os coeficientes de  $P_3$  às constantes de força de Zdetsis, que as obteve para cinco e seis camadas. Desenvolvemos então, para tal número de camadas, todo o formalismo matemático juntamente com os programas computacionais específicos, descritos no capítulo anterior.

Exibe-se na Tabela 6.1 o valor das constantes de força para cinco e seis camadas, obtidas por Zdetsis.

**Tabela 6.1.** Constantes de força em  $10^4$  dina  $\text{cm}^{-1}$  calculadas por Zdetsis<sup>a</sup> para cinco e seis camadas, usadas na otimização dos coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$ .

		Constantes de Força para Cinco Camadas.	Constantes de Força para Seis Camadas.
<u>Primeira Camada</u>	$\alpha$	5.1063	4.5714
	$\beta$	3.7842	4.2027
<u>Segunda Camada</u>	$\mu$	.3073	.3158
	$\lambda$	-.7418	-.6543
	$\nu$	.5024	.5108
	$\delta$	.1388	.2658
<u>Terceira Camada</u>	$\mu'$	.0050	.1241
	$\lambda'$	.0348	-.2620
	$\nu'$	-.1114	-.1797
	$\delta'$	-.0672	-.1563
<u>Quarta Camada</u>	$\mu''$	.1102	-.0736
	$\lambda''$	.0415	.1339
<u>Quinta Camada</u>	$\mu'''$	.0632	.1512
	$\lambda'''$	.3040	.7455
	$\nu'''$	.0249	.1057
	$\delta'''$	.0140	.2494
<u>Sexta Camada</u>	$\mu''''$	*****	.0147
	$\lambda''''$	*****	-.0237
	$\nu''''$	*****	-.0559
	$\delta''''$	*****	.0042
	$\gamma''''$	*****	-.0152

<sup>a</sup>Referência [4-5].

Constatou-se, logo no início, que dentre os cerca de 360 pares de expoentes  $a_2$ ,  $a_3$  investigados, raríssimas foram aquelas funções energia potencial de três corpos que, vinculadas a qualquer um deles, estabilizam a estrutura diamante. Diamante dificilmente é a estrutura com mais baixa energia de coesão. Notou-se também que,

para diamante, muitas das funções geradas colapsam próximo do mínimo, fato que em geral não ocorre com as outras estruturas investigadas.

Outro comportamento observado com diamante foram as deformações de muitas das funções na região do mínimo, tais como patamares, duplo mínimo e até oscilações. O valor das constantes de força, calculado com alguma função aproveitável, também se mostrou muito diferente do obtido por Zdetsis, principalmente com relação às camadas mais afastadas. Todas essas observações se estendem tanto para cinco camadas quanto para seis.

Com seis camadas não foi encontrada, dentro da faixa de valores de  $a_2$  e  $a_3$  investigados, nenhuma função que estabilize diamante. O número de funções que colapsam, ou que apresentam deformações em torno do mínimo, é bem maior do que com cinco.

Com as poucas funções energia potencial para cinco camadas, que passaram pelos critérios de seleção, construiu-se a curva de dispersão de fonons  $q \times \omega(q)$ . Notamos a pouca concordância entre as frequências calculadas e as experimentais [6-8], principalmente com relação aos ramos acústicos. A introdução da energia de vacância no processo de otimização não melhorou muito os resultados, pois o baixo número de funções utilizáveis, encontradas com cinco camadas, continuou apresentando o mesmo problema, com relação às frequências dos ramos acústicos.

Com o intuito de melhorar resultados, tanto quanto o de estudá-lo, introduzimos o termo de quatro corpos na função energia potencial total  $V$ . Para tanto, foi preciso lidar com o polinômio  $P_4$  (1.28), que tal qual  $P_3$  possui onze coeficientes. Como primeira tentativa não utilizamos todos os coeficientes de  $P_4$ , mas alguns conjuntos de coeficientes. Nenhuma melhora foi obtida, seja quanto ao número de funções, para as quais diamante tem a mais baixa energia de coesão, seja quanto aos problemas na região do mínimo, além de não ter melhorado a concordância com as frequências

experimentais. Detalhes a respeito das funções energia potencial de quatro corpos serão vistos mais adiante.

Zdetsis não se utilizou de nenhuma função energia potencial para obter a curva de dispersão de fonons: partindo das expressões teóricas que calculam as frequências nas direções  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$ , ajustou um conjunto de constantes de força, minimizando a diferença entre as frequências experimentais e as frequências obtidas por cálculo. Essa estratégia, acrescida dos pobres resultados obtidos com a otimização dos coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  às constantes de força, motivou a escolha de um segundo conjunto de dados, para a otimização dos coeficientes dos dois polinômios.

## 6.2 OTIMIZAÇÃO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIAS E CONSTANTES ELÁSTICAS

Na nova estratégia passou-se a otimizar os coeficientes de  $P_3$  em relação a algumas frequências experimentais nas direções  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$  [6], à frequência experimental Raman [6] e em relação às constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  [9], também experimentais. A Tabela 6.2 contém o conjunto de valores, constituídos pelas frequências e constantes elásticas usadas na otimização.

Descrita no Capítulo 5, e aqui resumidamente exposta, a sistemática aplicada ao trabalho seguiu os seguintes passos:

- (a) Selecionar funções energia potencial, associadas a pares de expoentes  $a_2$ ,  $a_3$ , de sorte que grandezas calculadas com as funções originem um baixo valor para o desvio mínimo quadrado,
- (b) assegurar-se que a função energia potencial escolhida, quando aplicada a diferentes estruturas, produza diamante como a mais estável. Em outras palavras, a energia de coesão da estrutura diamante deverá ser sempre menor do que a de outros sistemas cristalinos pesquisados.

(c) Satisfeito o item anterior, gerar pontos da função energia potencial selecionada, para verificar se a mesma tem forma aceitável como função energia potencial, e

(d) se a função obedecer às três condições anteriores, construir com ela a curva de dispersão dos fonons, para compará-la com a curva experimental.

Uma função energia potencial aceitável deverá, no mínimo obedecer aos três primeiros itens.

**Tabela 6.2.** Valores experimentais usados na otimização; frequências em  $10^{12}$  Hz e constantes elásticas em  $10^{12}$  dina  $\text{cm}^{-2}$ .

$q$	$\Delta^a$	$q$	$\Lambda^a$	$q$	$\Sigma^a$	$q$	$\Sigma^a$
.50 Lo	14.875 <sup>c</sup>	.30 Lo	14.13	.20 $\Sigma_1^+$	15.10	.20 $\Sigma_3^+$	15.10
1.0	12.32	.50	12.60	.50	14.55	.50	12.83
.50 La	7.3 <sup>c</sup>	.30 La	8.03	.75	14.40	.75	11.15
1.0	12.32	.50	11.35	.85	14.20	.85	11.7
.50 To	14.415 <sup>c</sup>	.30 To	14.83	.20 $\Sigma_1^-$	4.55	.20 $\Sigma_3^-$	2.91
1.0	13.90	.50	14.68	.50	8.60	.50	6.06
.50 Ta	3.86 <sup>c</sup>	.30 Ta	3.22	.75	10.85	.75	6.56
1.0	4.49	.50	3.43	.85	11.7	.85	5.60
				.50 $\Sigma_2$	14.39 <sup>b</sup>	.20 $\Sigma_4$	2.28 <sup>b</sup>
						.50	4.24 <sup>b</sup>
Raman <sup>a</sup>	$C_{11}^a$	$C_{12}^a$	$C_{44}^a$	Energia de Vacância/eV <sup>e</sup>			
15.53	1.657	.639	.796	2.36			

L = longitudinal, T = translacional, o = ótico, a = acústico.

<sup>a</sup>Referência [6]

<sup>b</sup>Referência [7, 8]

<sup>c</sup>Valores médios estimados

<sup>d</sup>Referência [9]

<sup>e</sup>Referência [10]

Usamos cinco camadas nesta fase de teste do método e consideramos, inicialmente, o modelo de três corpos. Os primeiros resultados pareceram alentadores:

muitas funções, associadas a diferentes valores do par  $a_2, a_3$ , produziram diamante como a estrutura de mais baixa energia de coesão, e apresentaram uma forma razoavelmente aceitável. Foram observadas as mesmas melhoras, quando se passou do modelo de cinco camadas para o de seis. A entrada de um novo dado no processo de otimização ampliou o número de funções potenciais aceitáveis. Este dado consistiu na energia de formação da vacância, anteriormente obtida por cálculo apresentado em tese de doutoramento [10]. Seu valor, 2.36 eV, foi também o valor empregado quando se otimizaram os coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  às constantes de força de Zdetisis.

O processo usado na pesquisa de funções energia potencial selecionáveis é bastante lento, devido ao elevado número de pares de expoentes  $a_2, a_3$  a ser investigado: a cada valor fixado do expoente  $a_2$ , variado de 3.0 a 12.0 com passo 0.5, atribui-se um  $a_3$ , que também varia entre 3.0 e 12.0, com o mesmo passo.

Para amenizar o problema da lentidão, automatizou-se o processo de seleção das funções dentro das seguintes características: concebemos um programa computacional onde, para um particular  $a_2$ , automaticamente fixado dentro da faixa de valores preestabelecidos, varia  $a_3$  nesta mesma faixa com passo igual a 0.5. Uma vez esgotados todos os valores de  $a_3$ , o expoente  $a_2$  é automaticamente alterado para o valor seguinte, conforme descrito no parágrafo anterior.

O *programa automático*, acima descrito e anteriormente mencionado no Capítulo 5, produz dois *outputs*: um com o valor de FSUMSQ para cada par de expoentes  $a_2, a_3$ , e outro com valor dos coeficientes otimizados de  $P_3$ , para cada par de expoentes  $a_2, a_3$ . Coeficientes e seus respectivos expoentes, além do valor de  $re$  e  $De$  (5.7), são posteriormente enviados a um segundo programa computacional automático, que igualmente concebemos, que calcula a energia de coesão da estrutura diamante e das outras estruturas cristalinas consideradas. *Neste ponto, faz-se necessário ressaltar a validade dos programas automáticos. Com eles contornou-se a grande demanda de tempo, evitando-se também o tedioso e extenuante trabalho*

*manual. Foram muito úteis quando se precisou testar diferentes dados de entrada, de forma que também os consideramos um dos resultados deste trabalho.*

Uma vez *calculada automaticamente a energia de coesão*, selecionam-se todas aquelas funções que apresentam um valor *baixo* para FSUMSQ, e que conduzam a estrutura diamante à menor energia de coesão. Após, para as diversas estruturas cristalinas consideradas, pesquisa-se a forma das funções selecionadas através do gráfico *re X V(re)*. As funções de melhor forma são agora consideradas uma a uma, isto é, refaz-se todo o processo, tratando individualmente cada par  $a_2, a_3$  selecionado. Para isso, faz-se uso dos programas *não automáticos*.

Visto de um modo geral, o que fizemos, ao empregar os programas automáticos, foi uma prévia seleção de expoentes ou funções: as funções associadas a determinados expoentes e que obedecem às condições de (a) a (c), são preescolhidas. A seguir, rodando o programa não automático, para cada par  $a_2, a_3$  selecionado, procura-se aprimorar a função, utilizando-se os coeficientes de  $P_3$  obtidos no *output* de uma rodada do programa, como *inputs* do programa em rodadas subsequentes, sucessivamente. Com este procedimento, recomendado pela Nag Fortran Library [11], pretendemos baixar mais o valor de FSUMSQ. Cada função obtida nas rodadas subsequentes é testada individualmente, segundo os passos (a) a (d).

Com cinco camadas, entre as várias funções aceitáveis, duas delas se destacam, em virtude do baixo valor de FSUMSQ. Uma está associada a  $a_2 = 9.5, a_3 = 6.5$  com FSUMSQ = 0.03000 e outra a  $a_2 = 10.0, a_3 = 6.5$  com FSUMSQ = 0.02708. Além da estabilidade da fase diamante e da boa forma das funções, chamou-nos também a atenção o baixo número de iterações, 418 para o primeiro caso e 573 para o segundo. As curvas de dispersão de fonons, traçadas com ambas as funções, se sobrepuseram bem às frequências experimentais nas direções  $\Delta, \Lambda$  e  $\Sigma$ . No entanto, certas frequências calculadas mostraram valores mais altos do que os experimentais.

Basicamente, tais frequências se localizam no ramo transversal acústico, nas direções  $\Delta$  e  $A$ , bem como no ramo acústico  $\Sigma_4$ .

Este comportamento foi descrito em trabalhos anteriores [2, 3], mas nossos resultados se mostram melhores. Observamos também, que as constantes de força, principalmente aquelas relacionada às camadas mais afastadas, têm valores muito mais baixos dos que os apresentados por Zdetsis [4, 5]. Notamos uma excelente concordância com os valores experimentais das constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , e com a frequência Raman. A energia de vacância, calculada com as funções potenciais selecionadas, mostrou-se também muito concordante.

Esses bons resultados, o primeiro alento após meses de trabalho intenso, motivaram investigar o comportamento do modelo, com uma função energia potencial de quatro corpos, com a mesma finalidade exposta na introdução: encontrar uma função que permitisse obter constantes de força tão boas quanto as de Zdetsis. Em consequência, melhor concordância com as frequências experimentais nos ramos acústicos. Que efeito teria o potencial  $V_{ijkl}^{(4)}$  sobre a função total  $V$ ? Já havia certa familiaridade com uma função energia potencial de quatro corpos, em virtude das tentativas anteriores. Entretanto, desconhecia-se o comportamento de tal função frente a nova forma de otimização.

A *melhor* metodologia para se tratar uma função energia potencial de quatro corpos, como exposto no Capítulo 5, seç 2.1, é o Método A. A experiência com o modelo de três corpos levou-nos a pensar que o primeiro passo, para essa nova situação, deveria ser o da automatização dos programas computacionais. Para tanto, foi desenvolvido um novo programa automático para o modelo de quatro corpos que seguindo as etapas do Método A, usa como dado de entrada, cada uma das funções energia potencial de três corpos selecionadas. Escolhida uma função de três corpos, estarão fixados não só o valor do par de expoentes, como também os respectivos coeficientes  $c_i$  de  $P_3$ . Com essas condições preestabelecidas, atribuiu-se um valor para

o expoente  $a_4$ , variando-o de 3.0 a 11.0 com passo 0.5. Então, para cada tripla de expoentes  $a_2, a_3, a_4$ , mais os coeficientes  $c_0, \dots, c_{10}$  do modelo de três corpos, como dados de entrada, geram-se os coeficientes  $b_i$  do polinômio  $P_4$ . O processo de otimização alterará o valor dos coeficientes de  $P_3$ , de modo que um novo conjunto  $c_i$  também será gerado e otimizado, juntamente com os coeficientes de  $P_4$ .

A primeira função de três corpos, usada com o programa automático para construir uma função energia potencial de quatro corpos, foi a associada aos expoentes  $a_2 = 9.5$  e  $a_3 = 6.5$ .

Inicialmente, tomou-se  $P_4$  com grau zero. Neste caso,  $b_0$  é o único coeficiente do polinômio. Tomar  $P_4$  com grau zero foi um procedimento logo abandonado, pois as funções energia potencial de quatro corpos aceitáveis, em termos de mais baixa energia de coesão para a estrutura diamante, apresentavam-se deformadas, e o número de iterações era extremamente alto. Pesquisou-se então o polinômio  $P_4$ , com apenas certos coeficientes diferentes de zero. Estes constituíram-se nos conjuntos  $\{b_0, b_1, b_2, b_3, b_4\}$  e  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$ .

Fixado um dos conjuntos de coeficientes para  $P_4$  e uma tripla  $a_2, a_3, a_4$ , geram-se as funções a seguir enviadas a outro programa automático, que assim como no modelo de três corpos, calcula com elas a energia de coesão para diversas estruturas cristalinas. Com este procedimento consegue-se para um par  $a_2, a_3$  fixado, algumas triplas de expoentes  $a_2, a_3, a_4$ , associadas a funções selecionáveis, em termos de mais baixo valor para a energia de coesão da fase diamante. As funções aceitáveis têm a seguir sua forma testada. A grandeza FSUMSQ, que foi sempre tomada como a principal indicadora no processo de seleção de funções deve, por princípio, no modelo de quatro corpos, ser menor do que a do modelo de três corpos. Com isso, estamos impondo mais um *critério* na seleção das funções  $V$ , que contenham quatro corpos.

Um fato relevante foi que para cada tripla de valores  $a_2, a_3, a_4$ , o número de iterações, necessárias na otimização dos coeficientes  $c_i$  e  $b_i$ , em geral não é muito alto: 800 em média, apesar de casos com cerca de 6000 iterações. Para comparar, o número de iterações com o modelo de três corpos raramente ultrapassou 1000.

Observamos que tomar  $P_4$  com os quatro coeficientes  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$ , ou com os cinco  $\{b_0, b_1, b_2, b_3, b_4\}$ , não altera muito os resultados. Não é possível dizer qual dos conjuntos é *sempre* o melhor. Obtivemos bons resultados usando ambos os conjuntos em outras situações, que mais adiante descreveremos. Não se pode indicar nenhuma situação particular, para a qual se justifique o uso de algum deles em especial, a não ser um menor FSUMSQ.

Expomos agora alguns números, que ajudam a analisar tanto a influência do termo de quatro corpos, quanto o processo de seleção da função de quatro corpos.

Usando como *input* a função da Tabela 6.3a, correspondente ao par de expoentes  $a_2 = 9.5$  e  $a_3 = 6.5$  (FSUMSQ = 0.03000), e o conjunto  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$  para  $P_4$ , FSUMSQ fica entre 0.02652 (para  $a_4 = 10.0$ ) e 0.02963 (para  $a_4 = 5.0$ ), baixando 11.6 % e 1.23 %, respectivamente.

Com o conjunto  $\{b_0, b_1, b_2, b_3, b_4\}$ , FSUMSQ variou entre 0.02505 (para  $a_4 = 6.0$ ) e 0.02977 (para  $a_4 = 7.5$ ) baixando 16.5% e 0.76 %, respectivamente.

Já para a função com  $a_2 = 10.0$  e  $a_3 = 6.5$  (FSUMSQ = 0.02708), tomando-se para  $P_4$  o conjunto  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$ , o valor de FSUMSQ ficou entre 0.02555 (para  $a_4 = 7.5$ ) e 0.02622 (para  $a_4 = 9.5$ ), diminuindo 5.65 % e 3.17 %, respectivamente. Com o conjunto de cinco coeficientes  $\{b_0, b_1, b_2, b_3, b_4\}$ , obteve-se FSUMSQ entre 0.02533 (para  $a_4 = 7.5$ ) e 0.02683 (para  $a_4 = 9.5$ ) baixando 6.46 % e 0.92 %, respectivamente em relação a 0.02708. Contudo, para esse último par  $a_2, a_3$ , a maioria das funções não foi aproveitada, devido a presença de um leve patamar na região do mínimo da função.

**Tabela 6.3a.** Coeficientes de  $P_3$  de uma função energia potencial de três corpos, com  $a_2 = 9.5$  e  $a_3 = 6.5$ , para cinco camadas. Constantes de força calculadas com a função.

$c_0$	4.23156	$\alpha$	5.18384
$c_1$	-14.66596	$\beta$	3.63281
$c_2$	33.52263	$\mu$	.37706
$c_3$	-34.98479	$\lambda$	-.60699
$c_4$	-.05587	$\nu$	.20171
$c_5$	76.73102	$\delta$	.18194
$c_6$	42.68340	$\mu'$	.09458
$c_7$	-35.42630	$\lambda'$	-.05695
$c_8$	-13.19970	$\nu'$	.02448
$c_9$	-24.12456	$\delta'$	.05141
$c_{10}$	-38.94045	$\mu''$	.05015
$a_2$	9.5	$\lambda''$	.01288
$a_3$	6.5	$\mu'''$	.05149
De/eV	3.35014	$\lambda'''$	.03916
re/Å	2.38956	$\nu'''$	.01910
FSUMSQ	.03000	$\delta'''$	.00447

A Tabela 6.3b exibe o valor das frequências, constantes elásticas e energia de vacância, calculados com a função associada ao par de expoentes  $a_2 = 9.5$ ,  $a_3 = 6.5$ . É interessante notar a boa concordância com os dados experimentais expostos na Tabela 6.2.

A Figura 6.1 exibe, para o par de expoentes  $a_2 = 9.5$ ,  $a_3 = 6.5$ , o gráfico da função energia potencial  $re \times V(re)$ , para as estruturas diamante (dia), cúbica simples (scu), cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal (hex). A Figura 6.1(a) corresponde à função energia potencial, para a fase

diamante. Nela podem ser observadas a função de dois corpos,  $re X V_{ij}^{(2)}(re)$ , e a de três corpos,  $re X V_{ijk}^{(3)}(re)$ . Em ambas as figuras os eixos estão escalados, de modo que o mínimo da curva da estrutura diamante tenha por coordenadas o ponto

$\left(\frac{rl}{4}\sqrt{3}, dl\right)$  para  $rl = 5.43 \text{ \AA}$  e  $dl = 4.722 \text{ eV}$ . A curva de dispersão dos fonons, construída com a função de três corpos, é mostrada na Figura 6.1(b).

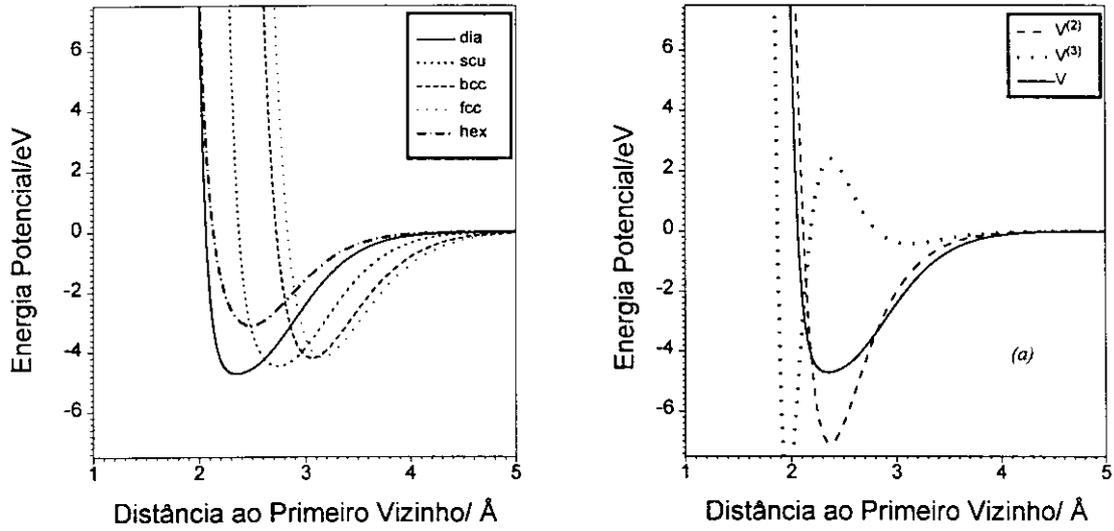
**Tabela 6.3b.** Frequências em  $10^{12}$  Hz nas principais direções de simetria do vetor de onda  $q$ . Vetores de onda expressos em unidades de  $2\pi/r_l$ , ( $r_l/\text{Å}=5.43^a$ ). Constantes elásticas em  $10^{12}$  dina  $\text{cm}^{-2}$ ; energia de vacância em eV. Valores calculados com a função energia potencial de três corpos para cinco camadas, com os dados da Tabela 6.3a.

$q$	$\Delta$	$q$	$\Delta$	$q$	$\Sigma$	$q$	$\Sigma$
.50 Lo	14.75383	.30 Lo	13.92379	.20 $\Sigma_1^+$	15.08874	.20 $\Sigma_3^+$	14.97451
1.0	12.30222	.50	12.54696	.50	14.60638	.50	12.96736
.50 La	7.26689	.30 La	7.88421	.75	14.44105	.75	11.87588
1.0	12.30222	.50	10.41971	.85	14.11905	.85	12.08984
.50 To	14.48554	.30 To	14.93303	.20 $\Sigma_1^-$	4.47903	.20 $\Sigma_3^-$	2.95380
1.0	13.63925	.50	14.72044	.50	8.70188	.50	6.76308
.50 Ta	4.41757	.30 Ta	3.97848	.75	10.70385	.75	7.20949
1.0	5.58090	.50	4.79708	.85	11.51894	.85	6.35572
				.50 $\Sigma_2$	14.71098	.20 $\Sigma_4$	2.29800
						.50	4.59468

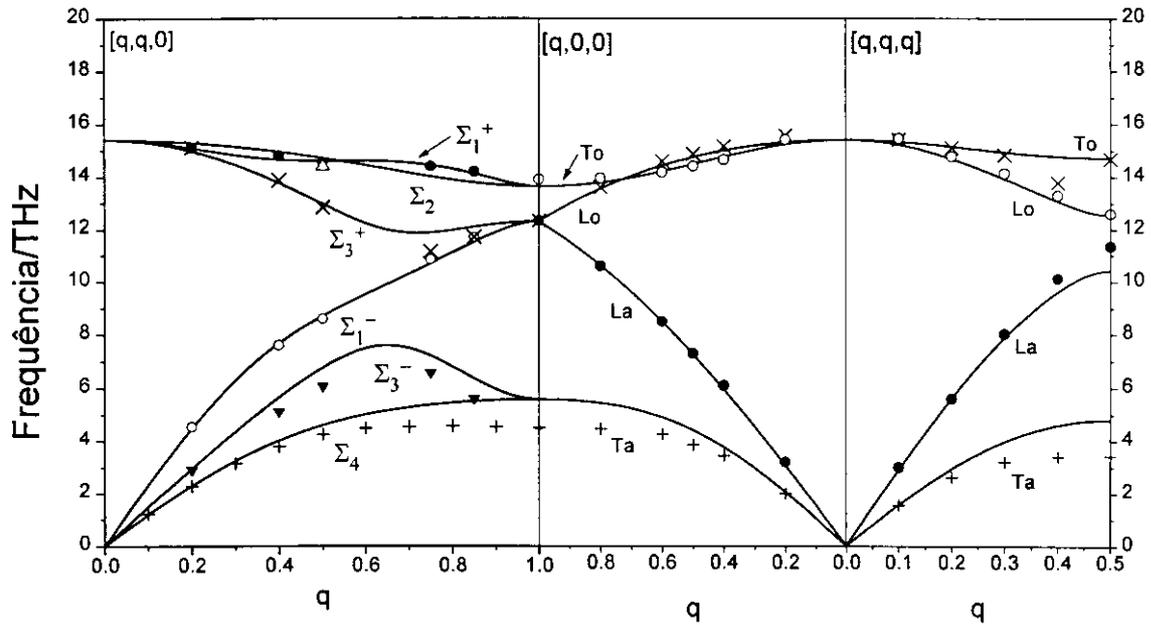
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância
15.39991	1.64749	.64845	.76869	2.36051

<sup>a</sup>Referência [12]

A Tabela 6.4a mostra o valor dos coeficientes e demais propriedades da função energia potencial, com a introdução do termo de quatro corpos. Para este caso tomou-se como *input*, os  $c_i$  e o par de expoentes da Tabela 6.3a, com  $a_4 = 10.0$ . Com tais dados, a melhor função potencial foi gerada tomando-se  $P_4$  com quatro coeficientes,  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$ .



**Figura 6.1.** Comportamento da função energia potencial  $V(re)$  de três corpos, para diversas fases cristalinas do silício, com  $a_2 = 9.5$  e  $a_3 = 6.5$ ; (a) Contribuição do termo de dois e de três corpos, (Tabela 6.3a), à função  $V(re)$  da fase diamante. Modelo com cinco camadas.



**Figura 6.1(b).** Curvas de dispersão dos fonons da fase diamante do silício, ao longo das direções de alta simetria  $[q,q,0]$ ,  $[q,0,0]$ ,  $[q,q,q]$ , construídas com a função  $V(re)$  da Figura 6.1.  $q$  em unidades de  $2\pi/r_1$ , onde  $r_1$  é o parâmetro da rede.

**Tabela 6.4a.** Coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$  para o modelo de cinco camadas. Para obtê-los tomou-se como *input* os coeficientes de  $P_3$  da Tabela 6.3a e  $a_4 = 10.0$ .

$c_0$	3.75546	$\alpha$	5.18732
$c_1$	-11.87840	$\beta$	3.62354
$c_2$	28.11935	$\mu$	.37652
$c_3$	-33.95719	$\lambda$	-.61100
$c_4$	4.07768	$\nu$	.20879
$c_5$	73.65396	$\delta$	.17674
$c_6$	42.52633	$\mu'$	.09472
$c_7$	-35.90683	$\lambda'$	-.05603
$c_8$	-11.85798	$\nu'$	.02618
$c_9$	-24.61082	$\delta'$	.05527
$c_{10}$	-38.91707	$\mu''$	.05122
$b_0$	1.01648	$\lambda''$	.02159
$b_1$	-1.33342	$\mu'''$	.04820
$b_4$	6.68618	$\lambda'''$	.03946
$b_9$	-.34385	$\nu'''$	.01629
$a_2$	9.5	$\delta'''$	.00161
$a_3$	6.5		
$a_4$	10.0		
<i>De</i> /eV	3.35795		
<i>re</i> /Å	2.39770		
FSUMSQ	.02963		

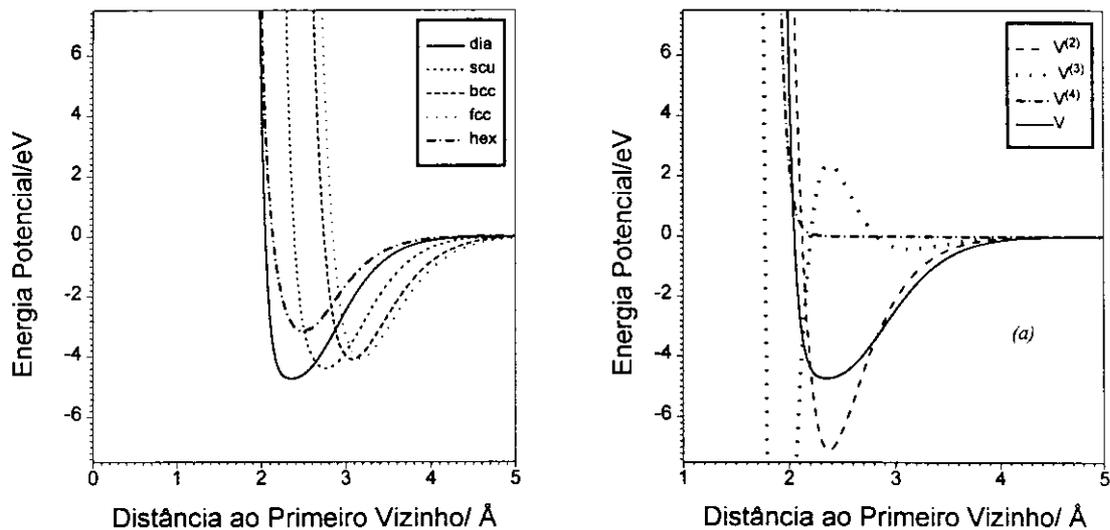
Na Tabela 6.4b mostram-se as frequências calculadas com a função potencial de quatro corpos selecionada. Note-se que o valor da frequência Raman e de todas as constantes elásticas está mais próximo do experimental, apesar da pouca diferença, 1.23%, entre os FSUMSQ (Tabelas 6.3a e 6.4a). É o que vimos observando durante todo o processo de investigação: a frequência Raman e as constantes elásticas funcionam como um interessante indicador de melhores funções energia potencial. Contudo, não há melhora sensível em relação às frequências dos ramos acústicos. Na Figura 6.2 exibe-se o gráfico dessa função.

**Tabela 6.4b.** Freqüências calculadas com a função energia potencial de quatro corpos, para o modelo de cinco camadas, cujas propriedades estão exibidas na Tabela 6.4a.

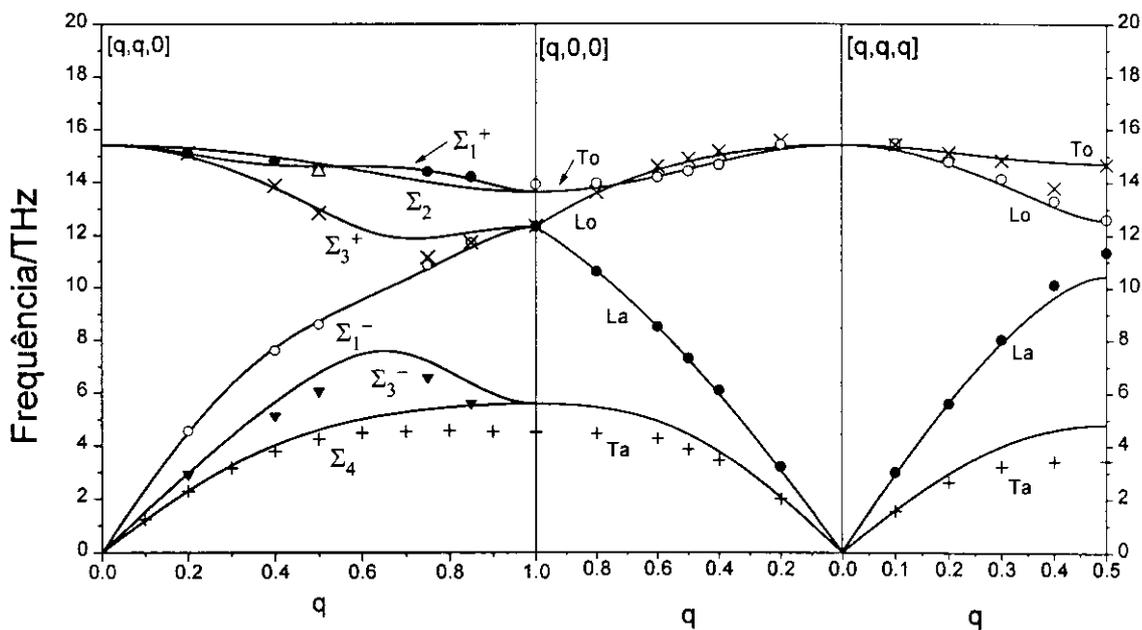
$q$	$\Delta$	$q$	$\Lambda$	$q$	$\Sigma$	$q$	$\Sigma$
.50 Lo	14.76333	.30 Lo	13.93088	.20 $\Sigma_1^+$	15.08410	.20 $\Sigma_3^+$	14.97618
1.0	12.29894	.50	12.56425	.50	14.59926	.50	12.97701
.50 La	7.26569	.30 La	7.90321	.75	14.43176	.75	11.87767
1.0	12.29894	.50	10.43708	.85	14.10592	.85	12.08794
.50 To	14.47532	.30 To	14.92958	.20 $\Sigma_1^-$	4.49025	.20 $\Sigma_3^-$	2.95747
1.0	13.62090	.50	14.71670	.50	8.72111	.50	6.75337
.50 Ta	4.42619	.30 Ta	3.97808	.75	10.70789	.75	7.20253
1.0	5.58423	.50	4.79544	.85	11.51727	.85	6.35463
				.50 $\Sigma_2$	14.70581	.20 $\Sigma_4$	2.29465
						.50	4.59254
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância			
15.39767	1.65092	.65524	.77220	2.36073			

É importante notar na Figura 6.2(a) a forma da função  $re \ X \ V_{ijkl}^{(4)}(re)$  e a pequena contribuição do termo de quatro corpos para a função total  $V$ , principalmente na região próxima do mínimo. Seu comportamento nessa região é o da função  $V_{ijkl}^{(4)}(re) \approx 0$ . Este foi, de modo geral, o comportamento de  $V_{ijkl}^{(4)}(re)$  observado em diferentes situações, mas houve casos em que  $V_{ijkl}^{(4)}$  apresentou um mínimo, dentro da faixa de valores de  $re$  considerados. Esse mínimo quase nunca coincide com o mínimo da função energia potencial total, e quando a coincidência ocorre, se dá apenas com a estrutura diamante. Fatos como esses nos levam a pensar que no modelo usado, o termo de quatro corpos tem pouca influência sobre a função energia potencial total. No entanto, sua presença atuou sobre o processo de otimização. É devido a esse termo que os coeficientes do polinômio  $P_3$  se modificam, levando a um FSUMSQ mais baixo.

Notamos que o achatamento do mínimo da função  $V$  total, devido à presença do termo de quatro corpos, se acentua mais, à medida que se tomam como *inputs* de uma rodada, os *outputs* da imediatamente anterior.



**Figura 6.2.** Função energia potencial  $V(re)$  de quatro corpos para diversas fases cristalinas do silício, com  $a_2 = 9.5$ ,  $a_3 = 6.5$  e  $a_4 = 10.0$ ; (a) Contribuição do termo de dois, três e quatro corpos, (Tabela 6.4a), à função  $V(re)$  da fase diamante. Observe-se o comportamento da função  $V^{(4)}(re)$  na região do mínimo da função total  $V(re)$ . Modelo com cinco camadas.



**Figura 6.2(b).** Curvas de dispersão dos fonons da fase diamante do silício, ao longo das direções de alta simetria  $[q,q,0]$ ,  $[q,0,0]$ ,  $[q,q,q]$ , construídas com a função  $V(re)$  da Figura 6.2.  $q$  em unidades de  $2\pi/r_p$ .

Usar coeficientes de uma rodada anterior como *input* na rodada seguinte, produz resultados aproveitáveis no máximo em duas rodadas consecutivas do programa. Ultrapassando-se esse número, obtém-se o mesmo FSUMSQ ou, se o seu valor for mais baixo, o mínimo das funções é mais achatado.

De um modo geral, a introdução do termo de quatro corpos não produziu alteração quanto a ordem de estabilidade, nas diferentes formas cristalinas pesquisadas. Parece-nos que essa ordem fica previamente determinada pelo modelo de três corpos, pelo menos com a metodologia usada. Somente em alguns poucos casos, houve alteração.

Na Figura 6.2(b) pode-se apreciar a curva de dispersão dos fonons calculada com a função.

A segunda função selecionada com o modelo de três corpos, aquela na qual  $a_2 = 10.0$  e  $a_3 = 6.5$ , foi também usada como *input* para quatro corpos. Com ela chegou-se a duas boas funções: uma com  $a_4 = 7.5$  e  $P_4$  com cinco coeficientes; outra com  $a_4 = 8.0$  e  $P_4$  tomado com quatro coeficientes.

Com a tripla  $a_2 = 10.0$ ,  $a_3 = 6.5$ ,  $a_4 = 7.5$  obteve-se o FSUMSQ = 0.02420, após duas rodadas consecutivas. Este valor representa um decréscimo de 10.6 % em relação ao FSUMSQ inicial. Para a segunda tripla, ( $a_2 = 10.0$ ,  $a_3 = 6.5$ ,  $a_4 = 8.0$ ), o FSUMSQ foi maior que 0.02420, que levou à desconsideração da função.

A Tabela 6.5a mostra os coeficientes de  $P_3$  da função de três corpos, para  $a_2 = 10.0$ ,  $a_3 = 6.5$ ; na Tabela 6.5b estão os coeficientes de  $P_3$  e  $P_4$  da função energia potencial de quatro corpos, para  $a_4 = 7.5$ , e na Tabela 6.5c as frequências calculadas com a função de quatro corpos, com os dados da Tabela 6.5b.

**Tabela 6.5a.** Coeficientes de  $P_3$  para a segunda função energia potencial de três corpos selecionada. Cinco camadas.

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
3.74911	-7.90861	7.98167	-38.08862	37.63415	85.08914	47.10835
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-55.86975	-12.31136	-28.92194	-41.81682			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	relÅ		
10.0	6.5	.02708	3.39493	2.37679		

**Tabela 6.5b.** Coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  para uma função potencial de quatro corpos, usando-se como *input* os coeficientes de  $P_3$ , da Tabela 6.5a. Valores obtidos com duas rodadas consecutivas do programa.

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
3.55269	-6.87406	11.09032	-38.45897	30.50935	85.42931	48.11502
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-51.98752	-13.38456	-29.77017	-44.56522			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$		
3.97849	-10.85042	1.54920	3.33314	4.91557		
$a_2$	$a_3$	$a_4$	FSUMSQ	De/eV	relÅ	
10.0	6.5	7.5	.02420	3.53098	2.38560	

**Tabela 6.5c.** Frequências calculadas com a função energia potencial de quatro corpos, para o modelo de cinco camadas, com os dados da Tabela 6.5b.

$q$	$\Delta$	$q$	$\Delta$	$q$	$\Sigma$	$q$	$\Sigma$
.50	Lo 14.74283	.30	Lo 13.93631	.20	$\Sigma_1^+$ 15.11614	.20	$\Sigma_3^+$ 14.99714
1.0	12.32346	.50	12.44064	.50	14.62792	.50	12.95632
.50	La 7.29715	.30	La 7.92511	.75	14.45769	.75	11.85977
1.0	12.32346	.50	10.59722	.85	14.13855	.85	12.09526
.50	To 14.50985	.30	To 14.93928	.20	$\Sigma_1^-$ 4.48885	.20	$\Sigma_3^-$ 2.95234
1.0	13.66895	.50	14.72671	.50	8.76039	.50	6.72714
.50	Ta 4.36554	.30	Ta 3.95874	.75	10.76344	.75	7.10858
1.0	5.36087	.50	4.73566	.85	11.56160	.85	6.19386
				.50	$\Sigma_2$ 14.69950	.20	$\Sigma_4$ 2.30686
						.50	4.51943

Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância
15.42737	1.65732	.64171	.77180	2.3508

Não obstante o baixo valor de FSUMSQ, as referidas funções não foram suficientemente adequadas para melhor ajustar aos valores experimentais, as frequências dos fonons, nos ramos acústicos.

A tripla  $a_2 = 10.0$ ,  $a_3 = 6.5$ ,  $a_4 = 7.5$ , juntamente com os coeficientes gerados, os onze  $c_i$  e os cinco  $b_i$ , foram reutilizados como um posterior *input*, para o polinômio  $P_4$ , agora tomado completo, com todos os seus coeficientes.

Todos os  $b_i$  com  $5 = i \leq 10$  foram feitos iguais a zero e usados como *input* inicial. Para os  $b_i$  com  $0 = i \leq 4$  usou-se o valor exposto na Tabela 6.5b. Os coeficientes  $c_i$  também foram os da Tabela 6.5b.

Como era de se esperar, a convergência foi lenta, uma vez que vinte e dois coeficientes tiveram que ser otimizados. Foram necessárias 9 000 iterações. O valor de

FSUMSQ baixou para 0.02076, que constitui um decréscimo de 23.3 % em relação ao valor dessa grandeza, com três corpos. Contudo, a função gerada mostrou-se inadequada aos seus propósitos, devido ao achatamento do mínimo. Em razão desses resultados, abandonou-se definitivamente a idéia de se usar  $P_4$  com todos os seus coeficientes.

Estendemos ao modelo de seis camadas, a mesma metodologia do ajuste a frequências experimentais e a constantes elásticas. É interessante lembrar que, ao se otimizar os coeficientes de  $P_3$  à constantes de força, como feito inicialmente, não se obteve com seis camadas nenhuma função selecionável. Porém, com a nova metodologia chegou-se a bons resultados, também com seis camadas.

Quando se passa de cinco para seis camadas, o número de átomos aumenta de 47 para 71, e o número de constantes de força de 16 para 21, mas a convergência parece mais *natural*. Um grande número de funções estabilizam a estrutura diamante, e sua forma é bastante aceitável, mesmo para valores de FSUMSQ maiores que 0.03. Com cinco camadas nunca se encontraram curvas aproveitáveis quando FSUMSQ foi maior que 0.03. Porém com seis, observa-se que o FSUMSQ das funções aproveitáveis em geral é mais alto do que com cinco. Em alguns casos chega a ser 100 % mais alto para o mesmo par de valores  $a_2$ ,  $a_3$ . O mais baixo valor encontrado foi 0.03300. A ocorrência de um patamar em lugar do mínimo é menos acentuada, e a curvatura nessa região, mais suave. Outro ponto é que o número de iterações não é muito diferente.

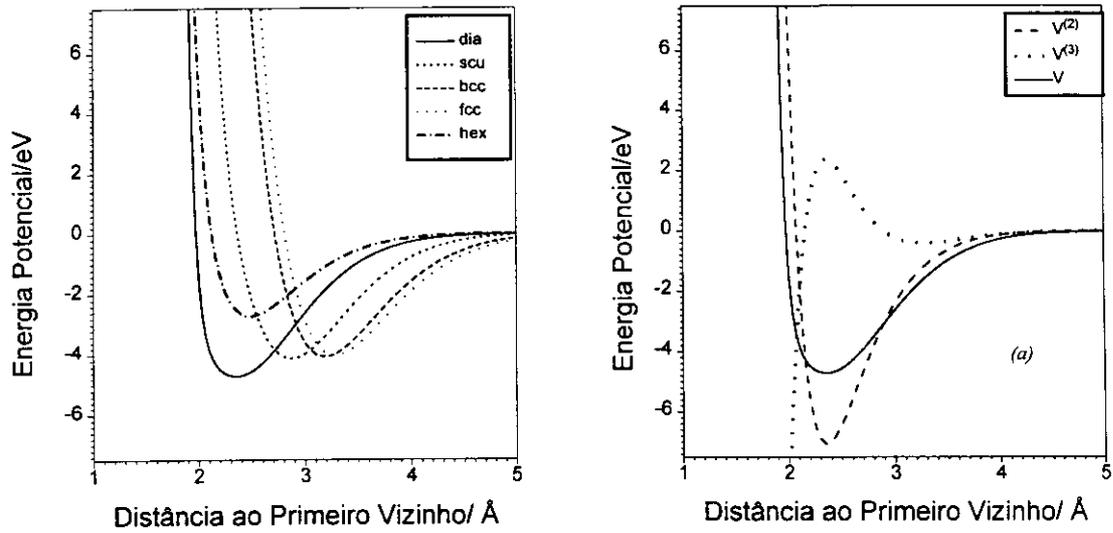
Com seis camadas, as funções selecionadas apresentam um FSUMSQ da ordem de 0.04 e possuem os seguintes expoentes :  $a_2 = 8.0$ ,  $a_3 = 5.0$  com FSUMSQ = 0.04112 e  $a_2 = 8.5$ ,  $a_3 = 5.0$  com FSUMSQ = 0.03656. A Tabela 6.6a exibe os coeficientes da função energia potencial correspondente ao segundo par de expoentes, juntamente com outras propriedades da função. As Figuras 6.3 e 6.3(a) mostram a forma da função. Na Tabela 6.6b expomos o valor das frequências, constantes

elásticas e energia de vacância obtido, e na Figura 6.3(b) a curva de dispersão dos fonons.

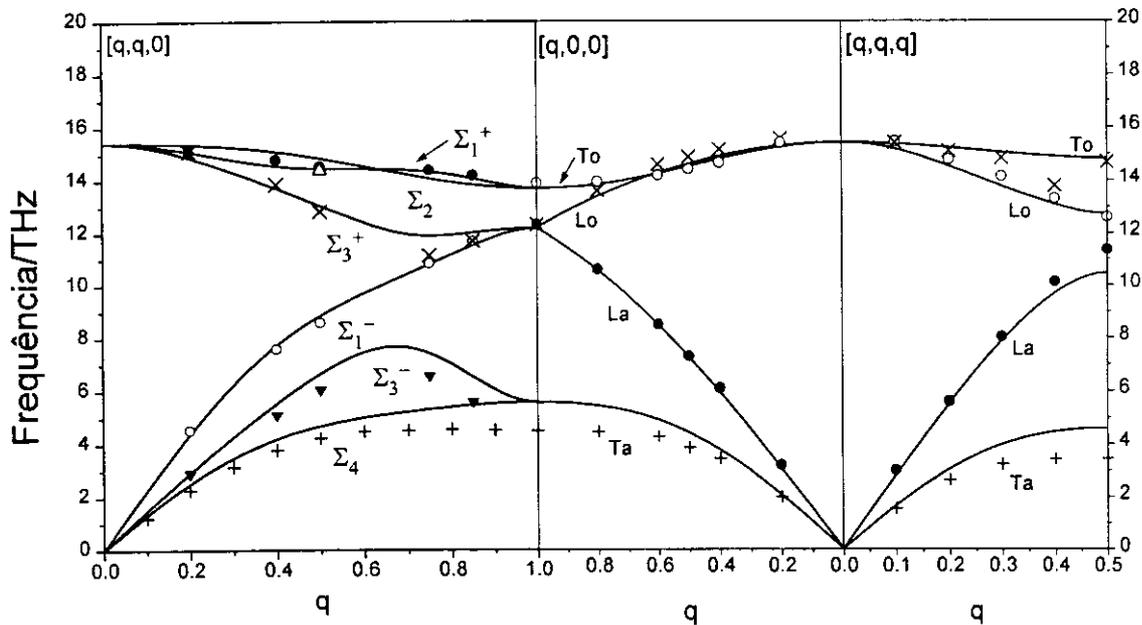
**Tabela 6.6a.** Coeficientes de  $P_3$  para uma função energia potencial de três corpos para seis camadas. Constantes de força, calculadas com a função.

$c_0$	.70414	$\alpha$	5.11991	$\nu''''$	-.01385
$c_1$	-1.82566	$\beta$	3.69087	$\delta''''$	-.02803
$c_2$	13.05932	$\mu$	.33074	$\gamma''''$	-.4224
$c_3$	-9.85630	$\lambda$	-.47271		
$c_4$	-10.82056	$\nu$	.20381		
$c_5$	20.32288	$\delta$	.11527		
$c_6$	14.88281	$\mu'$	.10123		
$c_7$	-3.42170	$\lambda'$	-.11234		
$c_8$	3.37991	$\nu'$	-.01420		
$c_9$	-9.80423	$\delta'$	.05455		
$c_{10}$	-10.66644	$\mu''$	.01585		
$a_2$	8.5	$\lambda''$	.13868		
$a_3$	5.0	$\mu'''$	.11663		
$D_e/eV$	3.18946	$\lambda'''$	.03066		
$re/\text{\AA}$	2.39711	$\nu'''$	.08967		
FSUMSQ	0.03656	$\delta'''$	.02627		
		$\mu''''$	.00591		
		$\lambda''''$	-.04244		

Nota-se na figura 6.3(b) que, de modo geral, há boa concordância com os valores experimentais das frequências, ocorrendo a exemplo de cinco camadas, uma diferença maior nos ramos acústicos, nas três direções,  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ . Este fato motivou a pesquisar, no sistema constituído agora por seis camadas, o efeito da introdução do termo de quatro corpos na função energia potencial total.



**Figura 6.3.** Funções energia potencial para diversas fases cristalinas do silício, com  $a_2 = 8.5$  e  $a_3 = 5.0$ ; (a) Contribuição dos termos de dois e de três corpos, (Tabela 6.6a), à função  $V(re)$  da fase diamante. Seis camadas. Observe-se o contorno da curva na região do mínimo.



**Figura 6.3(b).** Curvas de dispersão dos fonons para a fase diamante do silício, construídas com a função  $V(re)$  da Figura 6.3.  $q$  em unidades de  $2\pi/r_1$ .

**Tabela 6.6b.** Freqüências, Constantes Elásticas e Energia de Vacância calculadas com a função energia potencial de três corpos da Tabela 6.6a.

$q$	$\Lambda$	$q$	$\Lambda$	$q$	$\Sigma$	$q$	$\Sigma$
.50 Lo	14.61183	.30 Lo	13.76452	.20 $\Sigma_1^+$	15.09778	.20 $\Sigma_3^+$	14.88103
1.0	12.19384	.50	12.71296	.50	14.45628	.50	13.06447
.50 La	7.26332	.30 La	7.88704	.75	14.33518	.75	11.90994
1.0	12.19384	.50	10.45402	.85	14.08123	.85	12.02193
.50 To	14.51644	.30 To	15.03442	.20 $\Sigma_1^-$	4.38463	.20 $\Sigma_3^-$	2.92760
1.0	13.70731	.50	14.82232	.50	8.85619	.50	6.66448
.50 Ta	4.41468	.30 Ta	3.97497	.75	10.81411	.75	7.43647
1.0	5.59169	.50	4.58551	.85	11.53580	.85	6.54054
				.50 $\Sigma_2$	14.84564	.20 $\Sigma_4$	2.52015
						.50	4.69618

Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV
15.42213	1.64518	.65027	.76974	2.36066

Com seis camadas e o modelo de quatro corpos, muitos valores de  $a_4$  conduzem a uma função  $V$  de boa forma, mesmo aquelas funções cujo FSUMSQ esteja *afastado* do valor do *input*. Variou-se  $a_4$  de 3.0 a 11.0 com passo 0.5, usando-se para  $P_4$  os mesmos dois conjuntos de coeficientes  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$  e  $\{b_0, b_1, b_2, b_3, b_4\}$ .

Verificamos com essas condições, que a tendência à forma de patamar na região do mínimo diminui, o que não aconteceu com cinco camadas, quando da introdução do termo de quatro corpos. Também em relação aos dois conjuntos de coeficientes, não se pode dizer qual é o melhor.

Na Tabela 6.7 mostra-se para as duas funções de três corpos selecionadas, a faixa de valores em que FSUMSQ variou, devido a introdução de  $V_{ijkl}^{(4)}$ . Uma delas está associada a  $a_2 = 8.0$ ,  $a_3 = 5.0$  com FSUMSQ = 0.04112. A outra é a função da

Tabela 6.6a. As porcentagens indicam o quanto FSUMSQ diminuiu em relação ao seu valor de *input*.

**Tabela 6.7.** Variação máxima e mínima do desvio mínimo quadrado quando da introdução do termo de quatro corpos, para duas funções de três corpos selecionadas. Seis camadas.

<u>Primeiro input</u> →	$a_2 = 8.0, a_3 = 5.0, \text{ FSUMSQ} = 0.04112$
$P_4$ : Quatro Coeficientes:	$(a_4 = 6.5) \ 0.03892 \leq \text{FSUMSQ} \leq 0.03940 \ (a_4 = 7.5)$ (5.35 %) (4.18 %)
$P_4$ : Cinco Coeficientes:	$(a_4 = 3.0) \ 0.03745 \leq \text{FSUMSQ} \leq 0.04082 \ (a_4 = 7.5)$ (8.92 %) (0.729 %)
<u>Segundo input</u> →	$a_2 = 8.5, a_3 = 5.0, \text{ FSUMSQ} = 0.03656$
$P_4$ : Quatro Coeficientes:	Todas as curvas exibem um pequeno patamar na região do mínimo. Nenhuma foi aproveitada.
$P_4$ : Cinco Coeficientes:	$(a_4 = 6.0) \ 0.03419 \leq \text{FSUMSQ} \leq 0.03611 \ (a_4 = 7.5)$ (6.48 %) (1.23 %)

Consideramos que a função gerada com a tripla  $a_2 = 8.5, a_3 = 5.0, a_4 = 5.0$  e  $P_4$  com cinco coeficientes é uma boa curva, embora algumas funções, associadas a outras triplas, pudessem igualmente ser consideradas como tal. Na Tabela 6.8 estão os coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$  para essa particular função.

Tendo em vista o valor das frequências calculadas com funções associadas a FSUMSQ mais baixos, fica evidente que a função associada a um FSUMSQ, como o exibido na Tabela 6.8, não leva a frequências mais bem ajustadas às frequências experimentais. Assim, também com seis camadas, os ramos acústicos continuaram a apresentar valores mais altos que os experimentais. As constantes elásticas, a frequência Raman e a energia de vacância têm boa concordância. Para essas grandezas, com a mesma função da Tabela 6.8, foram obtidos os seguintes valores:

Raman = 15.50199 THz,  $C_{11} = 1.64386$ ,  $C_{12} = 0.64952$  e  $C_{44} = 0.77437$ , para as constantes elásticas em  $10^{12}$  dina  $\text{cm}^{-2}$  e 2.35781 eV para a energia de vacância. Mostra-se a forma da função nas Figuras 6.4 e 6.4(a).

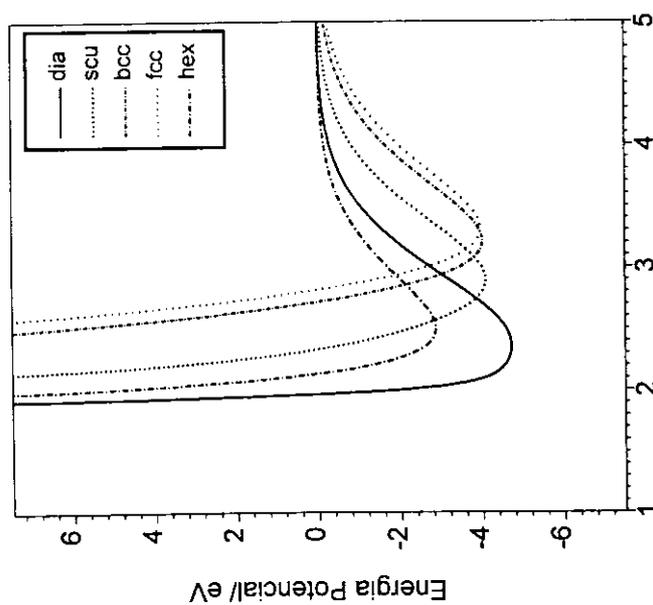
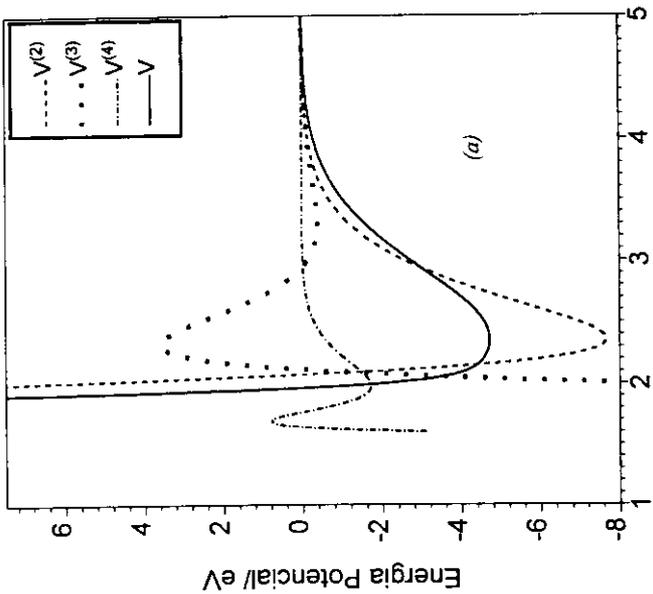
**Tabela 6.8.** Coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$  da função de quatro corpos para seis camadas.

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.66496	-1.11766	12.57315	-10.10991	-10.39066	19.90164	15.21579
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-3.35876	3.34732	-9.81213	-11.23700			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$		
-.19612	.07774	-.50452	.37896	.73236		
$a_2$	$a_3$	$a_4$	FSUMSQ	De/eV	relÅ	
8.5	5.0	5.0	.03457	3.45803	2.29381	

Observa-se na Figura 6.4(a), como para cinco camadas, a pouca contribuição do termo de quatro corpos na região do mínimo. Entretanto, a presença desse termo altera o processo de otimização, levando a um FSUMSQ mais baixo.

Igualmente a cinco camadas, tomar os coeficientes da função de um determinado *output* como *input*, em rodadas subsequentes do programa, produz algum resultado satisfatório no máximo em duas rodadas consecutivas. Além desse número de rodadas, as funções se deformam para FSUMSQ mais baixos.

É importante notar que as constantes elásticas  $C_{12}$  e  $C_{44}$  têm valores próximos. É sabido que para diamante  $C_{44}$  é maior do que  $C_{12}$ , fato tomado como *indicador importante* de uma boa função. Com o modelo de Murrell, sempre obtivemos as constantes elásticas na ordem correta de valores, seja com cinco ou com seis camadas.



Distância ao Primeiro Vizinho/ Å

Distância ao Primeiro Vizinho/ Å

**Figura 6.4** Comportamento da função energia potencial das diversas fases cristalinas do silício indicadas na figura. A função contém quatro termos, com  $a_2 = 8.5$ ,  $a_3 = 5.0$  e  $a_4 = 5.0$ . A Figura 6.4(a) exibe a contribuição de cada termo à função  $V(r)$ , (Tabela 6.8), da fase diamante. Seis camadas.

Até aqui vimos usando o decaimento exponencial tanto no termo  $V_{ijk}^{(3)}$  como no termo  $V_{ijkl}^{(4)}$ . Porém, além da exponencial, outras funções podem ser usadas como função decaimento, desde que possuam certas propriedades, sendo essencial, em grandes distâncias interatômicas, que seu valor tenda a zero. Na próxima seção discutiremos duas outras funções decaimento, expondo também alguns resultados decorrentes do seu uso.

### 6.3 OUTROS DECAIMENTOS

O termo de três corpos  $V_{ijk}^{(3)}$  de  $V$  (1.24) pode, genericamente, ser escrito como  $V_{ijk}^{(3)}/D = P_3(Q_1, Q_2, Q_3) T(Q_1)$ , com  $T(Q_1)$  representando a função decaimento. Nos diversos trabalhos com o modelo de Murrell [1-3, 13-14],  $T(Q_1)$  foi sempre uma função exponencial. Não obstante, Murrell [15] diz da conveniência das funções hiperbólicas como funções decaimento: o alto valor que uma função exponencial adquire, em distâncias menores do que a de equilíbrio, pode ser relevante nos processos físicos que ocorram em moléculas poliatômicas. Comenta também que os termos  $V^{(n)}$ , para  $n > 2$ , nas funções potenciais de muitos corpos, variam mais lentamente do que o termo de dois corpos, porque este último contém a repulsão núcleo-núcleo, que o torna singular quando a distância internuclear é nula.

Uma função que não tem essa desvantagem, e ainda se comporta como uma exponencial para grandes distâncias internucleares, é baseada na tangente hiperbólica. Com a tangente hiperbólica tomada como decaimento,  $T(Q_1)$  assume a forma

$$T(Q_1) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{a_3 Q_1}{2}\right) \right], \quad (6.1)$$

com  $T(Q_1) \rightarrow 0$  se  $Q_1 \rightarrow +\infty$ ,  $T(Q_1) \rightarrow 1/2$  se  $Q_1 \rightarrow 0$  e  $T(Q_1) \rightarrow 1$  se  $Q_1 \rightarrow -\infty$ .

Uma outra função hiperbólica que também pode ser usada como função decaimento é a secante hiperbólica,

$$\operatorname{sech}(a_3 Q_1), \quad (6.2)$$

que tende a zero quando  $Q_1$  vai a  $\pm \infty$  e tende a 1 para  $Q_1$  tendendo a zero. Fizemos um estudo para o silício cristalino, tomando como decaimento cada uma das funções hiperbólicas mencionadas. A metodologia foi a mesma usada com o decaimento exponencial.

Como já referido no Capítulo 5, seq 2.1, usamos para o termo  $V_{ij}^{(2)}$  o potencial de Rydberg, somado a uma função, o denominado termo *hard wall*, representado pela função  $fhard = \exp[-50(\rho_{ij} + 0.2)]$ . Tal procedimento se fez necessário pois, para certos conjuntos de coeficientes explorados pelo programa de otimização, o termo de três corpos na função total se torna demasiadamente atrativo na região próxima do mínimo. Em tal condição, pode não haver compensação dessa parte atrativa pela parte repulsiva do termo de dois corpos, e a função  $V$  total acaba colapsando nessa região. A presença da função *fhard* evita que a distância internuclear calculada, caia abaixo de  $r_{min} = 0.8r_e$ , isto é, quando  $\rho_{min} = -0.2$ . Porém, apesar do termo *hard wall*, foram encontrados muitos casos de colapso de  $V$ .

Devido ao comportamento intrínseco das duas funções hiperbólicas mencionadas, pensamos dispensar a função *fhard* no termo de dois corpos, quando do uso das hiperbólicas em  $V_{ijk}^{(3)}$ , como decaimento. Esse procedimento conduziu-nos a curvas que colapsaram e a outras que não colapsaram. Na dúvida, explorou-se a grade de pares de expoentes  $a_2, a_3$  com e sem *fhard* incluída no potencial de dois corpos. Não se pode extrair uma indicação muito precisa para o método mais vantajoso: algumas funções  $V$ , associadas a certos pares de expoentes  $a_2, a_3$ , que colapsam na ausência de

*fhard* não mais colapsam com sua presença. Mas esse comportamento não pode ser tomado como regra.

Com as funções hiperbólicas como decaimento, também verificamos a influência da energia de vacância no processo de otimização. A energia de vacância, como no caso do decaimento exponencial, mostrou ser um dado importante no processo de otimização, pois sua introdução sempre levou a valores de FSUMSQ mais baixos, tanto para cinco como para seis camadas.

As funções energia potencial de muitos corpos, geradas com decaimento hiperbólico, em geral têm boa forma. Frente às outras estruturas pesquisadas, estabilizam a fase diamante com a mesma frequência que as geradas com decaimento exponencial. Como no decaimento exponencial, parece que a curvatura da função na região próxima do mínimo é mais *suave*, com o modelo de seis camadas. Com cinco camadas o valor de FSUMSQ também é mais baixo. Exibimos a seguir os coeficientes das funções energia potencial com decaimento hiperbólico com cinco e seis camadas. Por coincidência ou não, as curvas selecionadas foram todas obtidas com a função *fhard* somada ao termo de dois corpos, não obstante muitas das funções sem *fhard* pudessem igualmente ser aceitas. Muitos são os fatores que entram na seleção das funções potenciais, e a função *fhard* passou a ser mais um. Com tantos critérios de seleção, a decisão por uma dentre as funções classificadas como aceitáveis acaba sendo, neste ponto, quase intuitiva.

As Tabelas 6.9a e 6.10 ilustram alguns exemplos de funções com decaimento hiperbólico.

A Tabela 6.9b mostra as frequências calculadas com a função da Tabela 6.9a e as Figuras 6.5, 6.5(a) e 6.5(b) exibem a forma da função e a curva de dispersão dos fonons, respectivamente.

Na Tabela 6.10 estão os coeficientes da função energia potencial para o modelo de seis camadas, cuja forma é mostrada na Figura 6.6 e 6.6(a). Na Figura 6.6(b)

mostra-se a curva de dispersão dos fonons. Observe-se com seis camadas o decaimento dado pela secante hiperbólica.

**Tabela 6.9a.** Coeficientes do polinômio  $P_3$  para cinco camadas, com a tangente hiperbólica como função decaimento.

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
4.27305	-9.48223	15.35494	-39.54711	23.28155	87.32331	46.69189
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-46.15092	-18.94269	-24.98177	-42.79941			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	re/Å		
9.5	6.5	.02877	3.34445	2.38190		

**Tabela 6.9b.** Freqüências e demais grandezas calculadas com a função da Tabela 6.9a. Tangente hiperbólica como decaimento. Modelo com cinco camadas.

$q$	$\Delta$	$q$	$\Lambda$	$q$	$\Sigma$	$q$	$\Sigma$
.50 Lo	14.76141	.30 Lo	13.93152	.20 $\Sigma_1^+$	15.08400	.20 $\Sigma_3^+$	14.97545
1.0	12.29986	.50	12.55278	.50	14.60812	.50	12.97420
.50 La	7.26342	.30 La	7.89169	.75	14.44341	.75	11.87037
1.0	12.29986	.50	10.44039	.85	14.11902	.85	12.08575
.50 To	14.47914	.30 To	14.93236	.20 $\Sigma_1^-$	4.47876	.20 $\Sigma_3^-$	2.95521
1.0	13.63539	.50	14.72580	.50	8.69054	.50	6.76223
.50 Ta	4.40083	.30 Ta	3.96634	.75	10.69401	.75	7.19084
1.0	5.51452	.50	4.76916	.85	11.51231	.85	6.31321
				.50 $\Sigma_2$	14.71051	.20 $\Sigma_4$	2.29734
						.50	4.56760
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância			
15.39570	1.64833	.64737	.76995	2.36040			

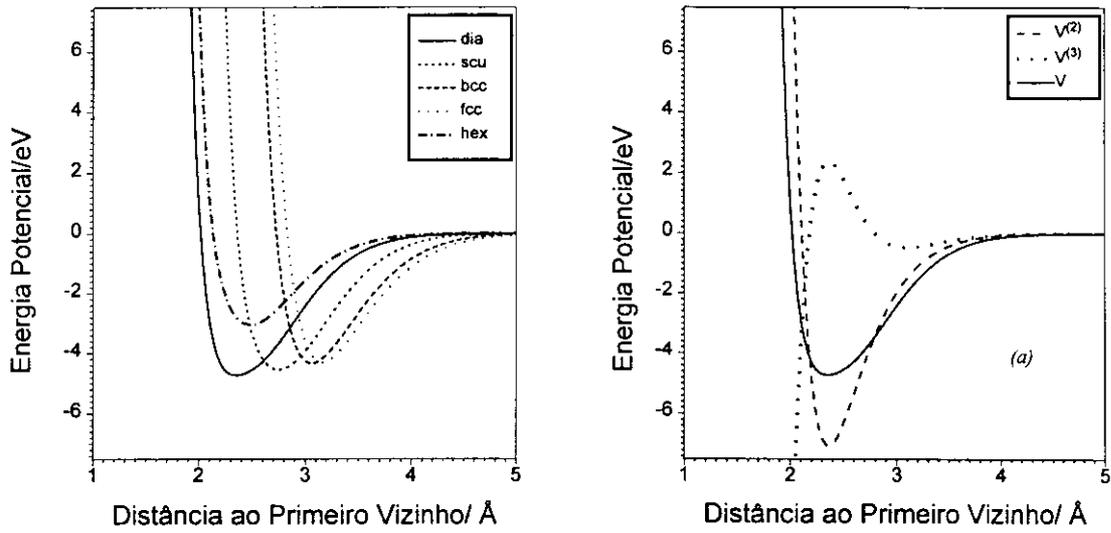


Figura 6.5. Funções potenciais de três corpos, geradas com decaimento *tangente hiperbólica* no termo  $V_{ijk}^{(3)}$  e *hard wall* incluída em  $V_{ij}^{(2)}$ ; (a) Contribuição dos termos de dois e de três corpos, (Tabela 6.9a), à função  $V(re)$  da fase diamante. *Cinco camadas*.

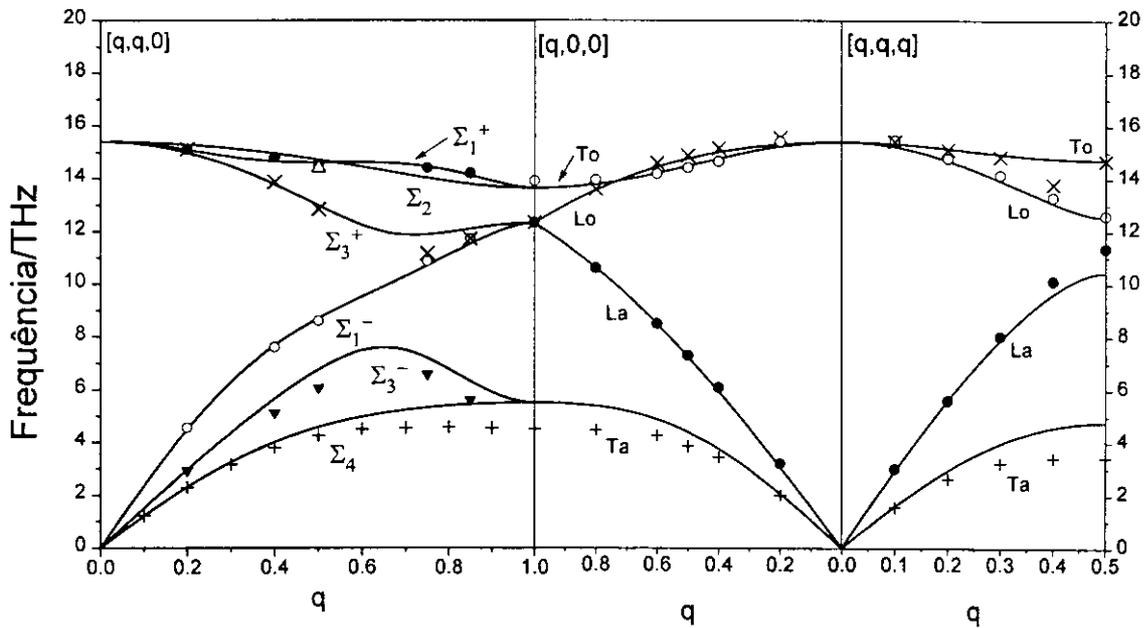


Figura 6.5(b). Curvas de dispersão dos fonons para a fase diamante do silício, construídas com a função  $V(re)$  da Figura 6.5. Vetor de onda  $q$  em unidades de  $2\pi/r_1$ .

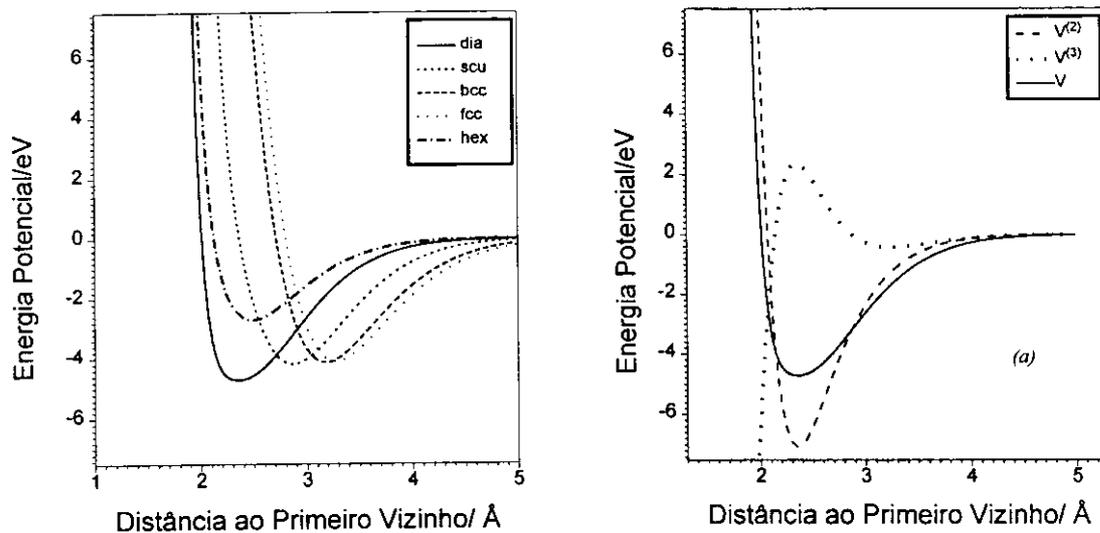
Como se pode observar dos exemplos, as funções energia potencial com decaimento hiperbólico têm comportamento análogo às funções geradas com decaimento exponencial. Isso se repete com outros resultados igualmente aceitáveis, embora com FSUMSQ um pouco mais elevado, e por essa razão não expostos aqui.

**Tabela 6.10.** Coeficientes do polinômio  $P_3$  para seis camadas. Neste caso usou-se a função secante hiperbólica como decaimento.

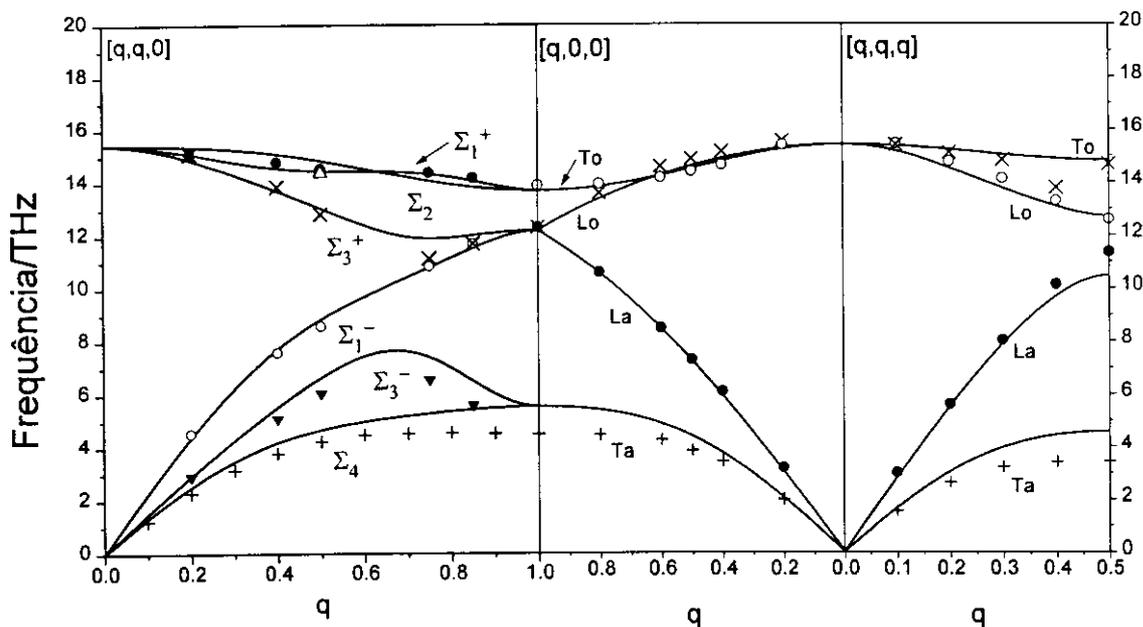
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.38861	-.70222	5.60649	-5.08995	-4.29479	10.48191	7.63556
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-2.09164	1.38543	-4.87878	-5.52886			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	$De/eV$	$re/\text{Å}$		
8.5	5.0	.03596	3.18918	2.39341		

A semelhança de comportamento entre as funções energia potencial com diferentes funções decaimento, acrescido ainda da pouca influência do termo de quatro corpos na função  $V$  total, levou-nos a não mais utilizar o termo de quatro corpos, quando a função de três corpos contivesse decaimento hiperbólico. *Neste trabalho o estudo sobre funções potenciais de muitos corpos se estende até quatro, somente com o decaimento exponencial.*

Otimizar os coeficientes de  $P_3$  e eventualmente de  $P_4$ , às constantes de força obtidas por Zdetsis, foi o método usado no início do trabalho. Sua pouca flexibilidade no sentido de se obter funções  $V$  que estabilizassem a fase diamante, impeliu-nos a abandonar este procedimento. Por outro lado, o considerável progresso obtido nas investigações, pela potencialidade exploratória dos programas computacionais automáticos, motivou o retorno ao processo inicial de otimização.



**Figura 6.6.** Funções potenciais de três corpos, geradas com decaimento *secante hiperbólica* no termo  $V_{ijk}^{(3)}$  e *hard wall* incluída em  $V_{ij}^{(2)}$ ; (a) Contribuição dos termos de dois e de três corpos, (Tabela 6.10), à função  $V(re)$  da fase diamante. *Seis camadas*.



**Figura 6.6(b).** Curvas de dispersão dos fonons para a fase diamante do silício, construídas com a função  $V(re)$  da Figura 6.6. Vetor de onda  $q$  em unidades de  $2\pi/r_f$ .

A metodologia não foi mudada, e a importância já notada da energia de vacância no processo de otimização, levou-nos a usá-la em conjunto com as constantes de força. Também se pesquisou  $V_{ijk}^{(3)}$  com as diversas funções de decaimento, seja exponencial ou hiperbólico, e  $V_{ij}^{(2)}$  com e sem a função *hhard*.

Com a otimização dos coeficientes às constantes de força, o desvio mínimo quadrado fica em torno de 0.2 para cinco camadas, e para seis é da ordem de 0.6. Um ponto a ser lembrado é que constantes de força calculadas, com funções energia potencial assim otimizadas, estarão naturalmente mais próximas das obtidas por Zdetsis.

Apesar da grande capacidade exploratória dos programas automáticos, e como já acontecera, foram poucas as funções que estabilizaram diamante. Para seis camadas a função  $V$ , gerada com o par  $a_2 = 9.5$ ,  $a_3 = 6.0$  e decaimento exponencial, a única aceitável em forma, foi imediatamente descartada, devido a curva de dispersão dos fonons ter se mostrado bastante discordante dos valores experimentais. Com cinco camadas, encontram-se maior número de funções satisfatórias.

O par  $a_2, a_3$  selecionado tem a tangente hiperbólica no termo  $V_{ijk}^{(3)}$  como função de decaimento, e a função *hhard* em  $V_{ij}^{(2)}$ . Mostram-se na Tabela 6.11, os coeficientes de  $P_3$  e a energia de vacância calculada com a função.

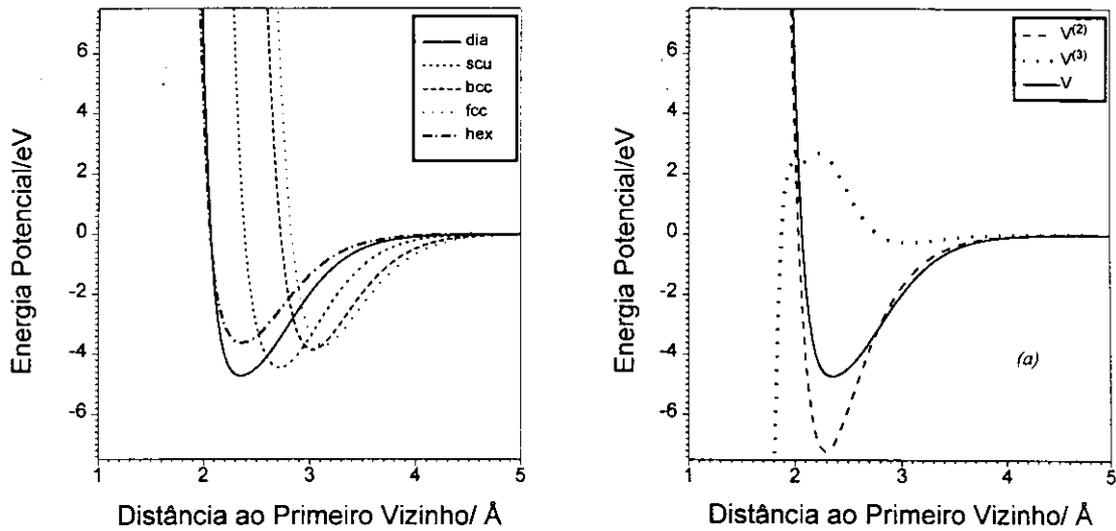
Com decaimento exponencial no termo de três corpos, foram encontradas outras funções aceitáveis, porém com um FSUMSQ maior que 0.2. Observe-se que FSUMSQ da função selecionada é igual a 0.17652. A introdução do termo de quatro corpos, com a finalidade única de baixar o valor da soma do desvio mínimo quadrado, não produziu resultado melhor do que o exposto na Tabela 6.11. O menor valor obtido com a inclusão do termo de quatro corpos foi cerca de 0.19, não obstante a boa forma das curvas.

**Tabela 6.11.** Coeficientes do polinômio  $P_3$  otimizado às constantes de força de Zdetsis, para cinco camadas. Função tangente hiperbólica como decaimento no termo  $V_{ijk}^{(3)}$ . *Hard wall* incluso.

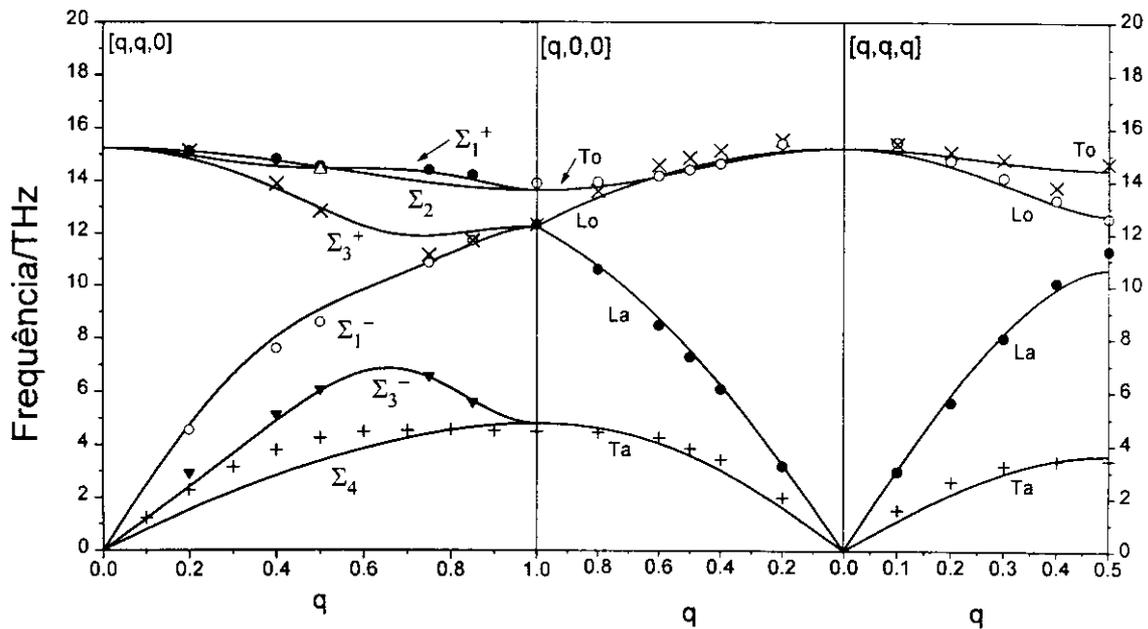
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
6.72669	-15.89815	32.64139	-50.52158	9.43067	61.15246	59.41353
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-53.75904	33.04067	-12.00043	-67.62611			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	relÅ	Energia de Vacância/eV	
9.0	7.0	.17652	3.35223	2.31735	2.37630	

As figuras 6.7, 6.7(a) e 6.7(b) mostram, para a função da Tabela 6.11, a forma da função  $V$  e a curva de dispersão dos fonons. É interessante notar, na curva  $q \times \omega(q)$ , a boa concordância com as frequências experimentais, nos ramos translacionais acústicos, nas direções  $\Delta$  e  $\Lambda$ . Observe-se que os ramos  $\Sigma_3^-$  e  $\Sigma_4$  se ajustam às frequências experimentais de um modo diferente do usual. Para o ramo  $\Sigma_3^-$  temos obtido em geral, valores mais altos do que os experimentais. A curva teórica agora se sobrepõe muito bem a eles. Em relação ao ramo  $\Sigma_4$ , a curva teórica se ajusta melhor em valores mais altos do vetor de onda, divergindo nos mais baixos. Exibe, assim, um comportamento oposto ao obtido, quando se otimizam os coeficientes de  $P_3$  a frequências e a constantes elásticas .

Com a mesma função, as constantes elásticas mostraram-se piores que as anteriores. Em unidades de  $10^{12}$  dina  $\text{cm}^{-2}$  o valor é para  $C_{11} = 1.88081$ , para  $C_{12} = 1.45575$  e para  $C_{44} = 0.47591$ . A constante  $C_{11}$  é 13.5 % maior que a experimental,  $C_{12}$  é cerca de 127 % maior, enquanto que  $C_{44}$  é 40.2 % menor. A frequência Raman, igual a 15.22882 THz, é 1.94 % menor do que o valor experimental.



**Figura 6.7.** Funções energia potencial  $V(re)$  de três corpos, geradas com os coeficientes de  $P_3$  otimizados às constantes de força de Zdetsis e à energia de vacância.  $V_{ijk}^{(3)}$  tem decaimento *secante hiperbólica* e *hard wall* foi incluído em  $V_{ij}^{(2)}$ ; (a) Contribuição do termo de 2 e de 3 corpos, (Tabela 6.11), à função  $V(re)$  da fase diamante. *Cinco camadas.*



**Figura 6.7(b).** Curvas de dispersão dos fonons para a fase diamante do silício, construídas com a função  $V(re)$  da Figura 6.7. Observe-se a boa concordância no ramo  $\Sigma_3^-$ . Há um melhor ajuste dos ramos acústicos aos valores experimentais, nas três direções do vetor de onda.  $q$  em unidades de  $2\pi/r_1$ .

O menor desvio mínimo quadrado exposto neste trabalho é o da Tabela 6.5b, igual a 0.02420. Para efeito de comparação, as constantes elásticas e a frequência Raman, Tabela 6.5c, calculadas com aquela função, exibem a seguinte diferença em relação ao valor experimental:  $C_{11}$  é igual,  $C_{12}$  é 0.424 % maior,  $C_{44}$  é 3.04 % menor e a frequência Raman 0.660 % menor. Evidentemente, grandezas incluídas no processo de otimização se ajustam melhor às experimentais, quando calculadas com a função  $V$  gerada.

Também para comparação, colocamos na Tabela 6.12 as constantes de força obtidas com os dois métodos de otimização. Para tanto, escolhemos as constantes de força calculadas com a função energia potencial de três corpos, e  $P_3$  com os coeficientes da Tabela 6.11, ajustados portanto a constantes de força. O outro conjunto de constantes de força foi calculado com a função energia potencial de quatro corpos, com coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$  da Tabela 6.5b, estes ajustados às frequências demais parâmetros. Metodologicamente, o FSUMSQ associado a cada uma dessas funções não é comparável.

Obtém-se o valor 0.25710 quando se calcula, sem a minimização que a Nag faz, o desvio mínimo quadrado entre as constantes de força da coluna  $V^{(2)} + V^{(3)} + V^{(4)}$  e as da coluna Zdetsis. Esse número é 31.4 % maior do que 0.17652, o FSUMSQ real (Tabela 6.11) obtido pelo programa.

Nota-se que, apesar da otimização dos coeficientes de  $P_3$  às constantes de força de Zdetsis, algumas delas, calculadas com a função  $V$ , ainda se mostram bem diferentes, quando comparadas às de Zdetsis. Os piores casos ocorrem com aquelas da terceira e da quinta camada.

Até aqui tomou-se, para a energia de formação de uma vacância no silício, o valor de 2.36 eV [10]. Na próxima seção discorreremos um pouco sobre defeitos

pontuais e energia de formação de vacância de estruturas cristalinas, incluindo alguns resultados para o silício.

**Tabela 6.12.** Comparação entre constantes de força calculadas com funções energia potencial otimizadas por diferentes processos: frequências, constantes elásticas e energia de vacância (coluna *b*); constantes de força e energia de vacância (coluna *c*). Cinco camadas. Na coluna *a* estão as constantes de força obtidas por Zdetsis. O cabeçalho das colunas *b* e *c* indica o número de corpos usados na função *V*.

	Zdetsis <sup>a</sup>	$V^{(2)}+V^{(3)}+V^{(4)b}$	% <sup>d</sup>	$V^{(2)}+V^{(3)c}$	% <sup>d</sup>
$\alpha$	5.10630	5.23179	-2.46	5.12027	-2.73
$\beta$	3.78420	3.63196	4.02	3.76692	.456
$\mu$	.30730	.37821	-23.1	.39040	-27.0
$\lambda$	-.74180	-.63626	14.2	-.65399	11.8
$\nu$	.50240	.21303	57.6	.40535	19.3
$\delta$	.13880	.17389	-25.3	.04744	65.8
$\mu'$	.00500	.06196	-1139	.00606	-21.1
$\lambda'$	.03480	-.04279	222	.02705	22.3
$\nu'$	-.11140	.06430	157	.09054	181
$\delta'$	-.06720	.03125	146	.04481	167
$\mu''$	.11020	.06449	41.5	.00098	99.1
$\lambda''$	.04150	-.00622	115	.04221	-1.70
$\mu'''$	.06320	.05550	12.2	.07488	-18.5
$\lambda'''$	.30400	.05375	82.3	.02840	90.6
$\nu'''$	.02490	.01556	37.5	.06014	-141
$\delta'''$	.01400	.00531	62.1	.04103	-193

<sup>a</sup>Referência [4,5] ; <sup>b,c</sup>Este trabalho: Tabela 6.5b e Tabela 6.11 respectivamente; <sup>d</sup>Diferença percentual em relação à coluna Zdetsis.

#### 6.4 DEFEITOS PONTUAIS E ENERGIA DE FORMAÇÃO DE VACÂNCIA

A descrição de um cristal ideal envolve a combinação de uma base com um espaço reticular periódico infinito. Todavia, um cristal real tem um tamanho limitado

por superfícies, onde há quebra de ligações entre os átomos, interrompendo a periodicidade do cristal. A superfície por si só é uma imperfeição. A periodicidade do cristal também é rompida por imperfeições outras, tais como defeitos pontuais, deslocamentos etc. [16-18], não detalhadas aqui, uma vez que fogem do objetivo deste trabalho. Claramente, a presença de imperfeições introduz distorções no cristal.

Entre os defeitos pontuais, estão incluídos por exemplo as vacâncias, as substituições intersticiais e as impurezas intersticiais. A vacância, ausência de um átomo na rede, algumas vezes referida como defeito de Schottky, é uma das mais importantes imperfeições a ser considerada, pois de algum modo ela acontece em todos os cristais.

Devido a relaxação, os átomos ao redor de uma vacância se movem em alguma direção, se aproximando ou se afastando da vacância, até encontrar alguma configuração energeticamente estável.

Ocorrem substituições intersticiais quando átomos, removidos da superfície do cristal, são colocados em posições intersticiais. A distorção da estrutura ao redor do átomo intersticial, dependerá principalmente da repulsão e do espaço útil do interstício. Quando houver uma substituição intersticial em conjunção com uma vacância, dá-se o chamado defeito de Frenkel. Combinação de imperfeições e impurezas pontuais levam a outros tipos de defeitos, que estarão subordinados ao arranjo geométrico e à natureza química do defeito.

Imperfeições tendem a aumentar a energia potencial do cristal. A energia necessária para criar a imperfeição é a entalpia de formação da imperfeição, expressa em unidades de energia por átomo, ou em unidades de energia por mol de átomos.

O uso de potenciais interatômicos torna-se vantajoso [19] quando se pretende determinar, em sólidos, a energia de formação e a estrutura de vacâncias, bem como a de outros defeitos. Nesse caso, cálculos quanto-mecânicos *ab initio* tornam-se extremamente penosos. Também se fala [19] que o teste para um bom potencial

interatômico é sua habilidade em descrever defeitos. No caso do silício, é raro se encontrar dados experimentais para a energia de formação de defeitos, havendo por sua vez, uma grande variedade de valores teóricos provenientes de diferentes métodos [20], que devem ser tratados com certa cautela.

Na Tabela 6.13, compilados de [19] e provenientes de diversas referências, expõem-se alguns valores da energia de vacância para o silício.

**Tabela 6.13.** Energias de formação de vacância para o silício, predita por potenciais interatômicos, cálculos quanto-mecânicos e outros potenciais clássicos.

$E_{vac}/eV$	4.7 <sup>a</sup>	3.6-5.0 <sup>b</sup>	4.1 <sup>c</sup>	3.7 <sup>d</sup>	3.2 <sup>e</sup>	3.8 <sup>f</sup>	2.9 <sup>g</sup>
<sup>a</sup> Referência [19].							
<sup>b</sup> Método do funcional densidade local [21, 22].							
<sup>c</sup> Método <i>tight binding</i> empírico [23].							
<sup>d,e,f,g</sup> Outros potenciais clássicos [24-27].							

Nesta tese, tanto quanto em [10], os cálculos para a energia de vacância, foram feitos com os átomos não relaxados. Nesse caso, o valor da energia de vacância pode ser obtido com o potencial de dois e de três corpos, eventualmente de quatro corpos, calculado na posição de equilíbrio.

A energia de coesão, para um potencial de três e de quatro corpos, como exposto no Capítulo 5, seq 2.1, é dada pelas expressões (5.6). Por sua vez, a energia para formar uma vacância é a energia necessária para remover o átomo de sua posição regular, no interior do cristal, sem removê-lo do cristal.

A energia para se remover um átomo para o infinito,  $E_{inf}$ , assumindo nenhuma relaxação, é a energia para formar vacância, somada à energia necessária para se remover o átomo do cristal para o infinito. Portanto  $E_{inf} = E_{vac} + E_{coe}$ , com

$$E_{inf} = -\left(V_{tot}^{(2)} + V_{tot}^{(3)}\right), \quad (6.3)$$

correspondente à expressão (5.3), para três corpos. Assim, a energia de formação da vacância que fica dada por  $E_{vac} = E_{inf} - E_{coe}$ , isto é,

$$E_{vac} = -\left(V_{tot}^{(2)} + V_{tot}^{(3)} - \frac{1}{2}V_{tot}^{(2)} - \frac{1}{3}V_{tot}^{(3)}\right), \quad \text{levará a}$$

$$E_{vac} = -\left(\frac{1}{2}V_{tot}^{(2)} + \frac{2}{3}V_{tot}^{(3)}\right). \quad (6.4)$$

Com as equações (5.6a) e (6.4) chega-se a

$$V_{tot}^{(2)} = 2(E_{vac} - 2E_{coe}) \quad (6.5a)$$

$$V_{tot}^{(3)} = 3(E_{coe} - E_{vac}), \quad (6.5b)$$

observando-se em (6.5b) que, se  $V_{tot}^{(3)}$  fosse nulo, então  $E_{coe} = E_{vac}$ .

Analogamente a (5.5), se o termo de quatro corpos for incluído na função  $V$ , então  $E_{inf}$  será dada por

$$E_{inf} = -\left(V_{tot}^{(2)} + V_{tot}^{(3)} + V_{tot}^{(4)}\right), \quad (6.6)$$

com a energia de vacância tendo uma expressão semelhante a equação (6.4), isto é,

$$E_{vac} = -\left(\frac{1}{2}V_{tot}^{(2)} + \frac{2}{3}V_{tot}^{(3)} + \frac{3}{4}V_{tot}^{(4)}\right), \quad (6.7)$$

para a qual se usaram as expressões (5.1), (5.2), (5.4) e (5.6b).

Com o par de equações (5.6a) e (6.4) chegou-se às expressões (6.5), que permitem estabelecer relações entre energia de vacância e energia de coesão, com os termos de dois e de três corpos. É interessante notar que a introdução do termo de quatro corpos leva a um sistema análogo ao (6.5), obtido com as equações (5.6b) e (6.7), porém indeterminado. Este fato possivelmente indique a inaplicabilidade das expressões do tipo (6.5), quando a função energia potencial tem contribuições de termos de alta ordem.

Diferentemente de [10], o objetivo deste trabalho não é o estudo da energia de formação da vacância, mas sim a obtenção de uma função energia potencial de muitos corpos eficiente para calculá-la, utilizando ou não a energia de vacância no processo de otimização. Dentro desse contexto, utilizamos para essa grandeza o valor de 2.36 eV.

Observa-se, da Tabela 6.13, que esse é um valor baixo, podendo-se inferir pelos valores lá expostos, que a energia de vacância deva estar entre 3.2 eV e 4.7 eV. Além do mais, cálculos feitos com a teoria do funcional densidade local [28] têm indicado que a energia de vacância está mais próxima de 4.0 eV. Com essas informações em mente, testou-se o modelo de Murrell para os valores de 3.2 eV e 4.0 eV, fazendo-se uso da mesma metodologia, juntamente com as diversas funções decaimento.

Os coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  foram otimizados a frequências, constantes elásticas e energia de vacância. A otimização a constantes de força não produziu nenhuma curva aceitável, seja com cinco ou seis camadas, mesmo tendo-se incluindo o termo de quatro corpos. A Tabela 6.14 mostra os coeficientes de  $P_3$  de algumas funções selecionadas, e as Figuras 6.8 e 6.9 seu comportamento.

**Tabela 6.14.** Coeficientes de  $P_3$  com decaimento exponencial e hiperbólico, otimizados a frequências, constantes elásticas e energia de vacância. A energia de vacância foi tomada igual a 3.2 eV. Cinco camadas.

<u>Decaimento: exponencial</u>						
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
3.55304	-11.52593	26.99824	-30.48285	22.91889	57.82450	36.95769
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-56.08226	-9.03286	-15.95398	-33.00374			
$a_2$	$a_3$	FSUSMQ	De/eV	rel/Å		
8.5	7.0	.03663	2.8565	2.44275		
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.40297	1.64387	.65287	.76552	3.20122		

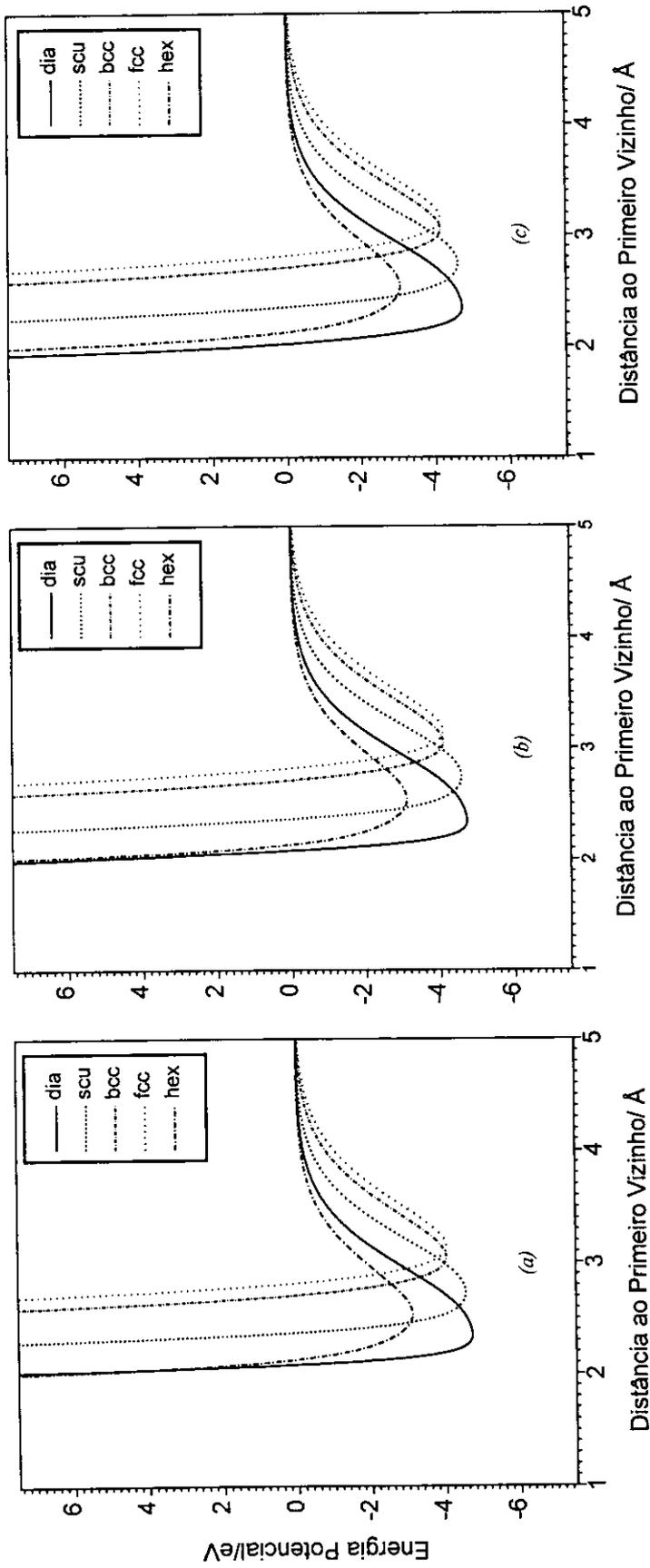
Decaimento: secante hiperbólica. Função *fhard* incluída.

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
1.85741	-5.91908	13.62717	-15.71376	11.62497	29.93070	18.99070
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-28.54474	-4.76155	-8.08513	-17.39131			
$a_2$	$a_3$	FSUSMQ	De/eV	rel/Å		
8.5	7.0	.03628	2.8577	2.44337		
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.40053	1.64414	.65255	.76627	3.20118		

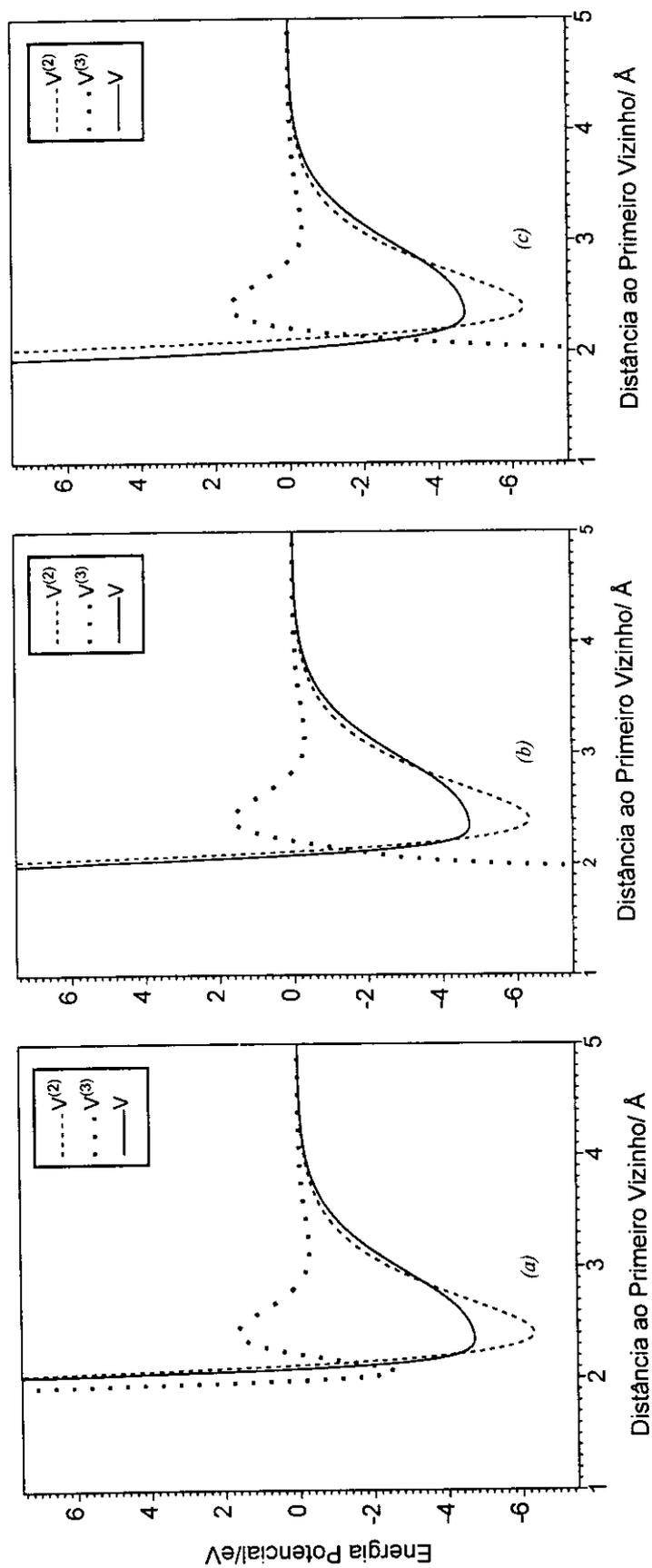
Decaimento: tangente hiperbólica. Função *fhard* incluída.

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
3.90984	-8.25742	12.89698	-36.62596	44.34500	72.17905	42.44121
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-68.15545	-17.20494	-16.51203	-40.00530			
$a_2$	$a_3$	FSUSMQ	De/eV	rel/Å		
8.5	7.0	.03521	2.84526	2.43654		
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.39550	1.64414	.65186	.76730	3.20143		

Com cinco camadas foram encontradas boas curvas, tanto com o decaimento exponencial quanto com o hiperbólico. A forma dessas funções ao redor do mínimo é



**Figura 6.8.** Curvas da função energia potencial  $V(re)$  de três corpos para o silício. Para gerá-las ( Tabela 6.14), a energia de vacância de input foi tomada igual a 3.2 eV e  $V_{ijk}^{(3)}$  com três decaimentos: (a) *exponencial*, (b) *secante hiperbólica*, (c) *tangente hiperbólica*. Para as três condições de decaimento,  $a_2 = 8.5$  e  $a_3 = 7.0$ . *Cinco camadas*.



**Figura 6.9.** Contribuição dos termos de dois e três corpos à função  $V$  total da fase diamante do silício. O polinômio  $P_3$  tem os coeficientes indicados na Tabela 6.14 para os diversos decaimentos de  $V_{ijk}^{(3)}$ : (a) exponencial, (b) secante hiperbólica, (c) tangente hiperbólica. *Cinco camadas.*

vista com certa restrição, se as compararmos com a das curvas precedentes. Mas não deixam de ser aceitáveis. A introdução do termo de quatro corpos, quando  $V_{ijk}^{(3)}$  tem decaimento exponencial, deformou um pouco o mínimo da função, que em razão disso foi desconsiderada. Acrescente-se que o comportamento individual da função  $V_{ijkl}^{(4)}$  não diferiu dos casos anteriores.

Repetiu-se aqui o que vínhamos observando em relação ao mínimo da função: com seis camadas, as curvas da energia potencial exibem um mínimo mais suave do que com cinco. Entretanto, diferentemente do que acontecia, o FSUMSQ para seis camadas é levemente mais alto que o de cinco camadas. Cerca de 10 %, mas em alguns casos chegando a ser ainda mais baixo.

Com seis camadas, foi possível selecionar uma função energia potencial de quatro corpos. Na Tabela 6.15 indicam-se os coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  para as funções selecionadas. As Figuras 6.10 e 6.11 mostram o comportamento dessas funções.

No conjunto de funções energia potencial, obtido com *input* de 3.2 eV para a energia de vacância e seis camadas, consideramos que a função  $V$ , gerada com a secante hiperbólica como função decaimento (o terceiro conjunto de dados da Tabela 6.15), é a melhor dentre todas daquele conjunto, tanto em forma como em relação ao desvio mínimo quadrado. Observe-se que a função  $V$ , com o termo de quatro corpos incluído, apresenta um desvio mínimo quadrado maior do que aquela com decaimento hiperbólico.

As curvas de dispersão dos fonons, construídas com as funções potenciais indicadas, não tiveram comportamento diferente das anteriores, o que não é surpreendente, tendo-se em vista que o valor de FSUMSQ pouco difere. Essa é a razão pela qual não as expomos aqui.

Obteve-se, também, uma boa função  $V$ , com a tangente hiperbólica como função decaimento, porém com o desvio mínimo quadrado maior que o da secante hiperbólica. Seu valor é 0.03773, exatamente o mesmo que o obtido com decaimento exponencial, com o modelo de quatro corpos.

**Tabela 6.15.** Coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  com decaimento exponencial. Coeficientes de  $P_3$  com secante hiperbólica como função decaimento. Otimização a frequências, constantes elásticas e energia de vacância, tomada igual a 3.2 eV. Seis camadas.

Decaimento: exponencial

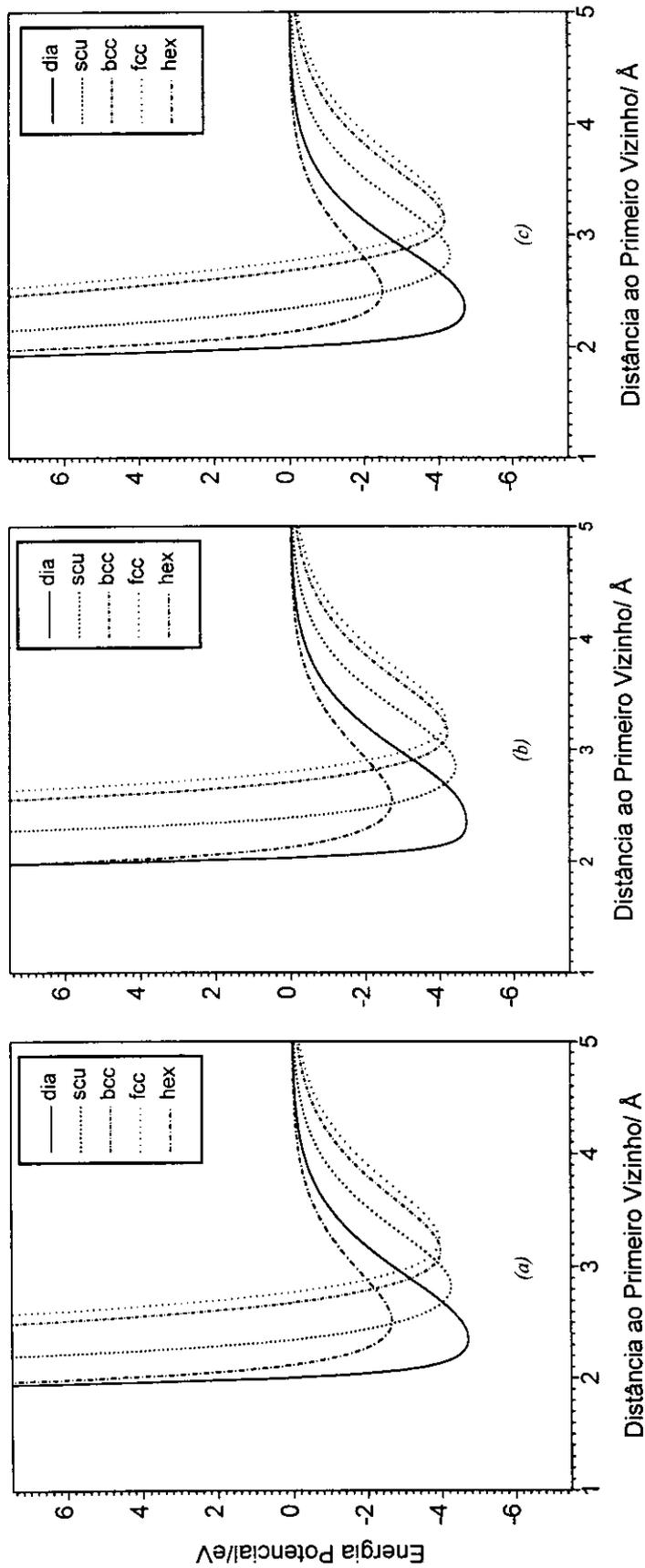
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.93378	-2.24349	14.93554	-10.41407	-14.32319	19.49526	13.23417
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-.73778	-1.15209	-5.71015	-10.15566			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	rel/Å		
8.0	5.0	.03947	2.71329	2.42764		
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.41068	1.64371	.65210	.76863	3.20096		

Decaimento: exponencial. Quatro corpos, com  $a_4 = 7.5$

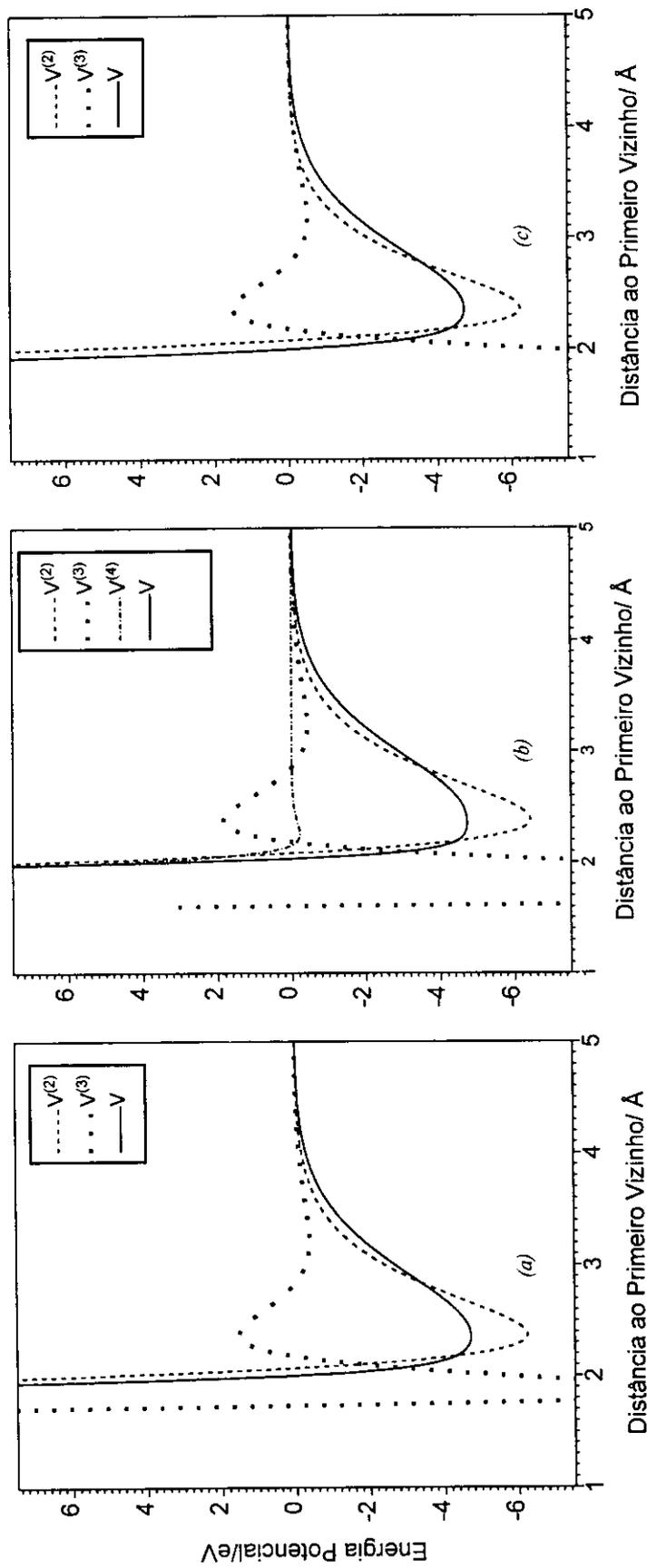
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.84668	-1.10179	12.53033	-10.98390	-12.34562	20.52011	13.99898
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-1.33423	-1.52433	-5.81748	-11.74666			
$b_0$	$b_1$	$b_4$	$b_9$			
1.25768	-2.64877	2.53793	1.17128			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	rel/Å		
8.0	5.0	.03773	2.79302	2.44165		
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.33935	1.65540	.65569	.77373	3.19921		

Decaimento: secante hiperbólica. Função  $f_{hard}$  incluída

$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.42309	-.12924	3.79414	-5.70195	-2.25664	11.32931	7.68383
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-2.77297	-1.1002	-3.99141	-5.68996			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	rel/Å		
8.5	5.0	.03501	2.81150	2.39850		
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.41838	1.64590	.64907	.77210	3.20055		



**Figura 6.10.** Curvas geradas com o modelo de seis camadas com a energia de vacância de *input* igual a 3.2 eV. (a) Função  $V(re)$  de três corpos, para  $a_2 = 8.0$  e  $a_3 = 5.0$ , com decaimento *exponencial*. (b) Função  $V(re)$  de quatro corpos, para  $a_2 = 8.0$ ,  $a_3 = 5.0$  e  $a_4 = 7.5$ , com decaimento *exponencial*. (c) Função  $V(re)$  de três corpos, para  $a_2 = 8.5$  e  $a_3 = 5.0$ , com decaimento *secante hiperbólica*. Observe-se em (b) que o termo de quatro corpos introduziu um leve patamar na região do mínimo. Detalhes na Tabela 6.15.



**Figura 6.11.** Função energia potencial para a fase diamante do silício, com propriedades exibidas na Tabela 6.15. (a) Função  $V(r)$  de três corpos, com decaimento *exponencial*. (b) Função  $V(r)$  de quatro corpos, com decaimento *exponencial*. (c) Função  $V(r)$  de três corpos, com decaimento *secante hiperbólica*.

Como já citado, o modelo de seis camadas conduz a funções energia potencial com um mínimo suave, mais do que o de cinco. Essa diferença se acentuou quando o valor da energia de vacância passou de 2.36 eV para 3.2 eV. O mesmo ocorreu quando se usou 4.0 eV como input para a energia de vacância, quando nenhuma função aceitável foi encontrada para cinco camadas. Com tal número de camadas, funções  $V$  com boa forma apresentaram um valor muito alto para o desvio mínimo quadrado, o que nos levou a rejeitá-las completamente.

Com seis camadas e 4.0 eV para a energia de vacância, muitas curvas de boa forma apresentaram FSUMSQ dentro dos critérios adotados e, fato inédito, o valor de IFAIL igual a zero. Faz-se importante lembrar que IFAIL representa um indicador de erro, provido pela subrotina E04FDF, que também funciona como advertência. É ideal que no final de cada rodada do programa o valor de IFAIL seja zero, o que indicará que um mínimo garantido da soma dos quadrados foi encontrado. Valores diferentes de zero indicam algum problema interno de formulação, ou falha na rotina para encontrar um mínimo garantido.

Foram poucas as vezes em que se obteve IFAIL zero nas rodadas do programa. Seu valor em geral ficou entre três e cinco, indicando uma boa estimativa da posição do mínimo, segundo o manual [11]. Entretanto, com seis camadas, quando o *input* para a energia de vacância foi 4.0 eV, obteve-se IFAIL zero para muitas funções aceitáveis. Tal situação ocorreu tanto com o decaimento exponencial quanto com o hiperbólico, e em alguns casos após duas rodadas subsequentes do programa. Na Tabela 6.16 exibem-se propriedades das funções selecionadas, sendo interessante notar a concordância entre o valor da energia de vacância de *input* e o calculado. Como se pode observar, o desvio mínimo quadrado não é muito diferente do que em geral se tem obtido, com esse número de camadas, levando a prever igual comportamento em relação às curvas de dispersão dos fonons.

**Tabela 6.16.** Coeficientes de  $P_3$  e de  $P_4$  com decaimento exponencial. Coeficientes de  $P_3$  com secante hiperbólica como função decaimento. Otimização a frequências, constantes elásticas e energia de vacância. Energia de vacância tomada igual a 4.0 eV. Seis camadas.

(\*) Funções obtidas com duas rodadas subseqüentes do programa.

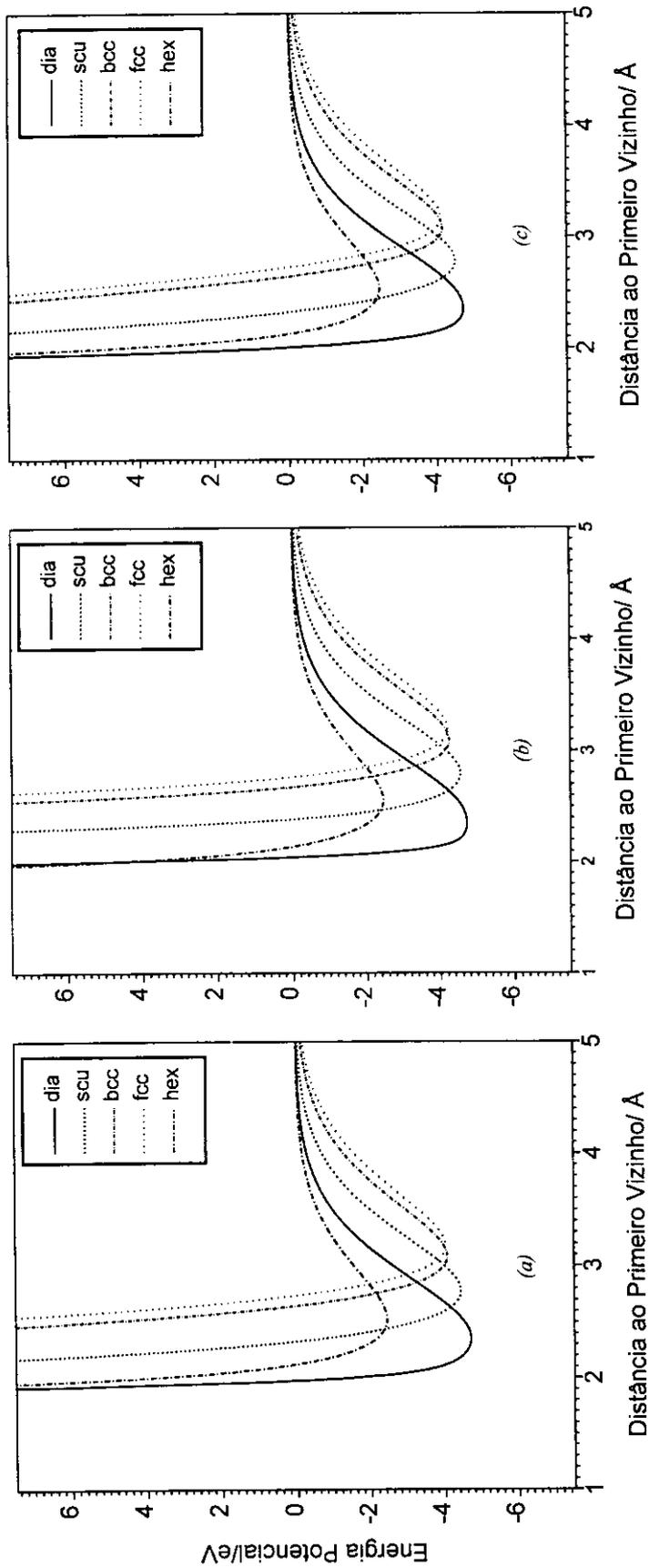
<u>Decaimento: exponencial (*)</u>						
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
1.02263	-1.06886	11.11533	-11.74583	-10.06508	21.29510	13.31345
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-2.00937	-4.84259	-3.64009	-10.60477			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	rel/Å	IFAIL	
8.0	5.0	.03797	2.36896	2.43430	0	
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.40981	1.64382	.65183	.77030	4.00091		
<u>Decaimento: exponencial. Quatro corpos, com <math>a_4=9.0</math></u>						
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.93473	-.28966	9.34177	-11.61230	-9.03643	21.98451	13.49440
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-2.13277	-5.15551	-4.17999	-10.70260			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$		
3.96278	-10.43727	4.36719	.30355	2.93784		
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	rel/Å	IFAIL	
8.0	5.0	.03694	2.40797	2.44723	3	
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.40270	1.65463	.65061	.77118	4.00210		
<u>Decaimento: secante hiperbólica. Função <i>shard</i> inclusa (*)</u>						
$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
.59909	-.45614	4.80567	-6.25095	-4.07938	11.52072	6.93041
$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$			
-1.25959	-3.27621	-1.73382	-5.62539			
$a_2$	$a_3$	FSUMSQ	De/eV	rel/Å	IFAIL	
8.0	5.0	.03750	2.36700	2.43059	0	
Raman	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Energia de Vacância/eV		
15.40735	1.64467	.65049	.77181	4.00080		

As Figuras 6.12 e 6.13 mostram as funções energia potencial da Tabela 6.16, e a Figura 6.14 as curvas de dispersão dos fonons para a função  $V_{ijk}^{(3)}$ , com decaimento hiperbólico.

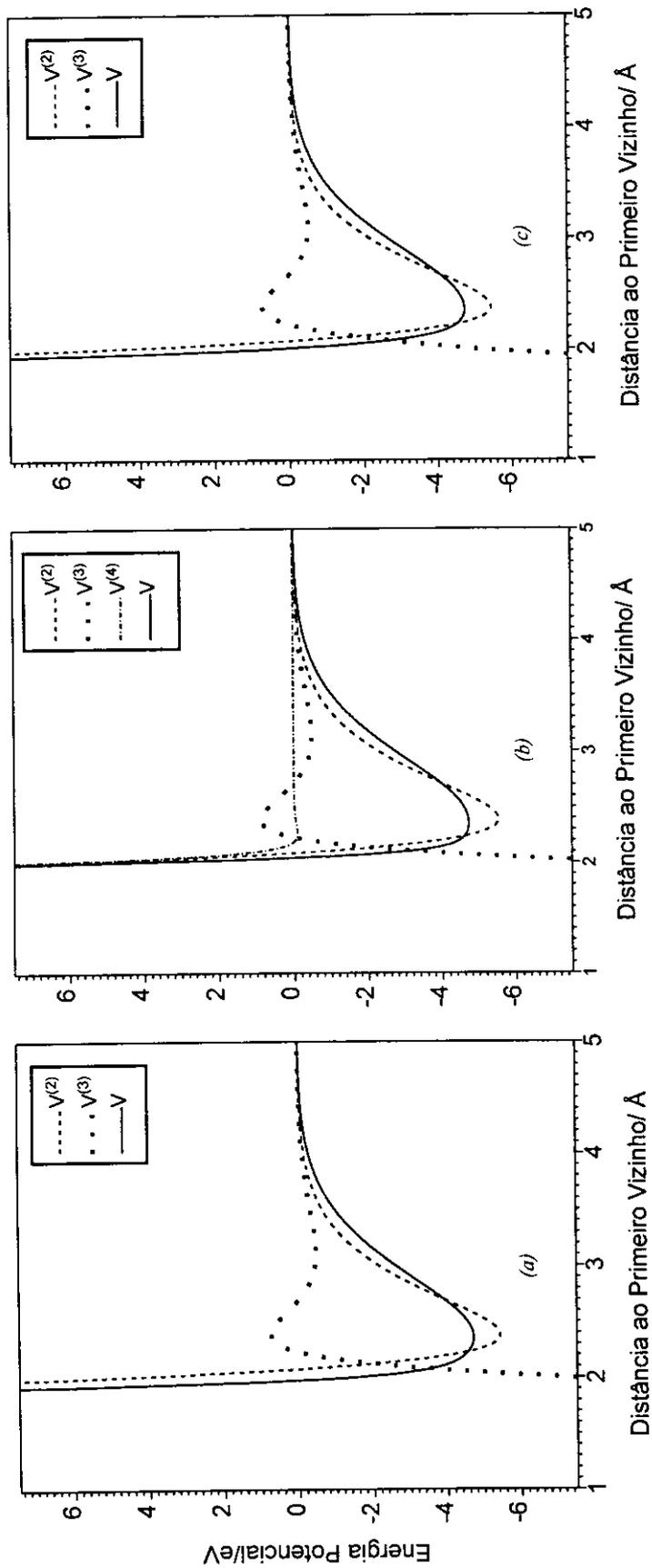
Analogamente ao *input* de 3.2 eV para a energia de vacância, com 4.0 eV também não foi possível selecionar qualquer função  $V$ , quando se otimizaram os coeficientes de  $P_3$  a constantes de força. Nenhuma função gerada com a grade de pares  $a_2, a_3$  estabilizou a estrutura diamante.

A função energia potencial da Tabela 6.16, com secante hiperbólica como decaimento, é a melhor função desse grupo, em nossa opinião. Com o par de expoentes  $a_2 = 7.5, a_3 = 5.0$  e tangente hiperbólica como função decaimento, também se obteve uma função  $V$  aceitável, embora com FSUMSQ maior, igual a 0.04056, razão pela qual deixou de ser selecionada.

Ao finalizar a exposição dos resultados, queremos justificar a escolha dos dois conjuntos de coeficientes de  $P_4$ ,  $\{b_0, b_1, b_2, b_3, b_4\}$  e  $\{b_0, b_1, b_4, b_9\}$ . Em relação ao primeiro, tomando-o, estamos trabalhando com um polinômio de grau dois. Esta técnica de subir gradativamente o grau do polinômio, otimizando seus coeficientes por etapas, mostrou-se eficiente com  $P_3$ . A adoção do segundo conjunto está ligada ao número de zeros da matriz de transformação das coordenadas (1.26), que leva a anular alguns termos do polinômio (1.28), individualmente ou através de algum produto entre eles.



**Figura 6.12.** Curvas da função energia potencial para diferentes fases do silício, Tabela 6.16, geradas com a energia de vacância de *input* igual a 4.0 eV. Modelo com *seis camadas*. (a) Funções de três corpos, com  $a_2 = 8.0$ ,  $a_3 = 5.0$  e decaimento *exponencial*. (b) Funções de quatro corpos, com  $a_2 = 8.0$ ,  $a_3 = 5.0$ ,  $a_4 = 9.0$  e decaimento *exponencial*. (c) Funções de três corpos, com  $a_2 = 8.0$ ,  $a_3 = 5.0$  e decaimento *secante hiperbólica*.



**Figura 6.13.** Função energia potencial para a fase diamante do silício, com propriedades exibidas na Tabela 6.16. (a) Função  $V(r)$  de três corpos, com decaimento *exponencial*. (b) Função  $V(r)$  de quatro corpos, com decaimento *exponencial*. (c) Função  $V(r)$  de três corpos, com decaimento *secante hiperbólica*. Seis camadas.

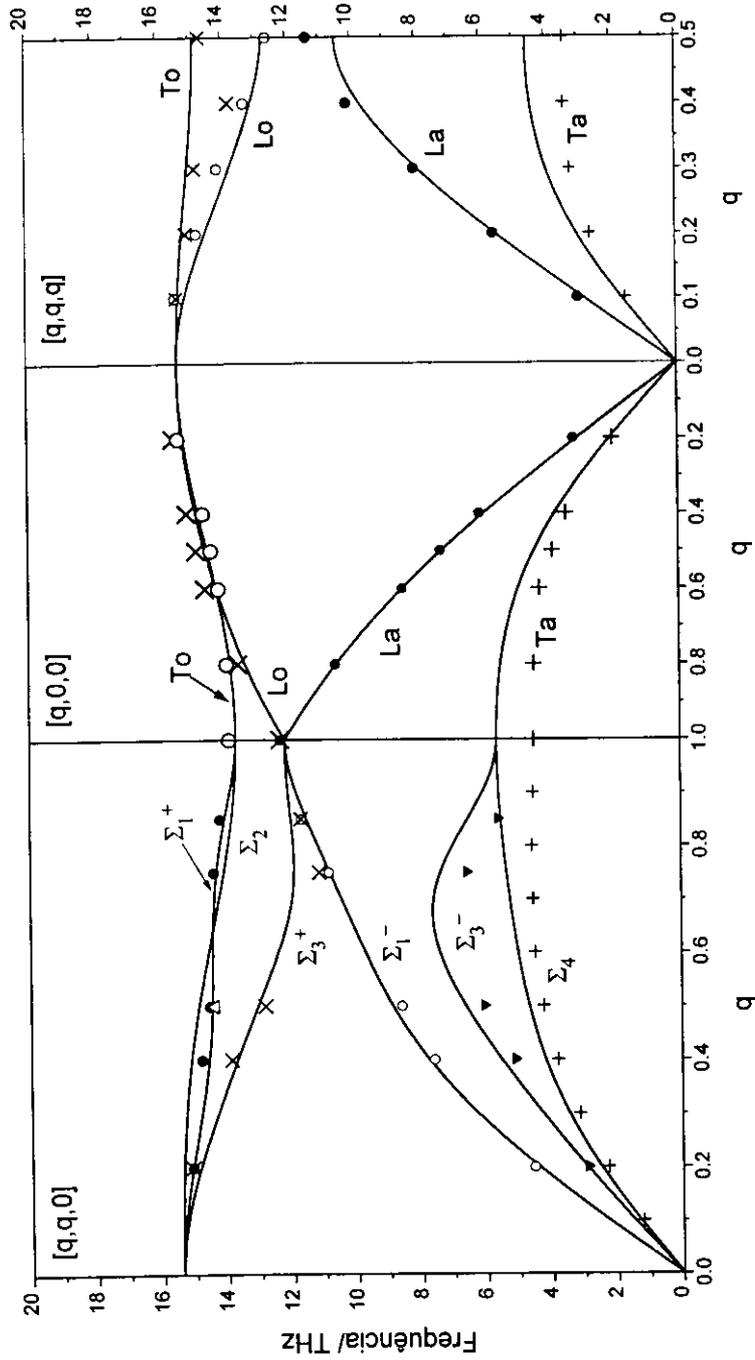


Figura 6.14. Curvas de dispersão dos fonons para silício, obtidas com a função energia potencial com propriedades exibidas na Tabela 6.16.  $V_{ijk}^{(3)}$  com decaimento *secante hiperbólica*. Seis camadas.

## 6.5 CONCLUSÃO

Na Tabela 6.17 exibimos todas as funções energia potencial de três e de quatro corpos, discutidas nesta tese, juntamente com algumas de suas propriedades. Além dessas funções, encontramos outras, igualmente aceitáveis, nos termos dos critérios adotados. Foram, porém, desconsideradas devido a um valor mais alto do desvio mínimo quadrado. Dentre as funções da Tabela 6.17, fica difícil dizer qual a melhor. Todavia, todas elas estabilizam a fase diamante do silício.

Acreditamos que outras funções poderão ser encontradas com o mesmo modelo de potencial, porém com diferentes *metodologias dinâmicas*, vinculadas ou não ao mesmo conjunto de expoentes  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$ , aqui mencionados. Durante a pesquisa evidenciou-se para nós a importância da metodologia adotada, em um trabalho com tantas variáveis e critérios como este. Conseguimos encontrar uma, mas certamente outras existem.

No processo de otimização, após intenso trabalho e diferentes abordagens, ficou claro *que otimizar coeficientes dos polinômios  $P_3$  e  $P_4$  a constantes de força, raras vezes conduzirá a funções energia potencial, com as quais diamante é a fase mais estável. O melhor processo é o da otimização a frequências de fonons, constantes elásticas e outras grandezas. Para um bom julgamento da função selecionada, é importante que as grandezas incluídas na otimização dependam da função  $V$ , ao serem calculadas.* Por exemplo, neste trabalho foi marcante a introdução da energia de vacância no processo de otimização, quando se pretendeu baixar o valor do desvio mínimo quadrado. *Influenciou até no número de funções selecionáveis.*

O desvio mínimo quadrado, inúmeras vezes citado nesta tese como FSUMSQ, denominação encontrada na rotina de otimização, foi um dos fatores decisivos na seleção das funções. Entretanto, esse não foi o único critério: a escolha de uma função

com dado FSUMSQ, sempre esteve associada à estabilidade da fase diamante, à forma da função e à curva de dispersão dos fonons.

**Tabela 6.17.** Conjunto selecionado de funções energia potencial de muitos corpos para silício cristalizado na estrutura diamante.

Número de Corpos	$a_2$	$a_3$	$a_4$	FSUMSQ	Função Decaimento	Número de Camadas	Energia de Vacância de <i>Input</i>	Tabela	Figura
3	9.5	6.5	*	0.03000 <sup>a</sup>	Exponen.	5	2.36	6.3a	6.1
4	9.5	6.5	10.0	0.02963 <sup>a</sup>	Exponen.	5	2.36	6.4a	6.2
3	10.0	6.5	*	0.02708 <sup>a</sup>	Exponen.	5	2.36	6.5a	*
4	10.0	6.5	7.5	0.02420 <sup>a</sup>	Exponen.	5	2.36	6.5b	*
3	8.5	5.0	*	0.03656 <sup>a</sup>	Exponen.	6	2.36	6.6a	6.3
4	8.5	5.0	5.0	0.03457 <sup>a</sup>	Exponen.	6	2.36	6.8	6.4
3	9.5	6.5	*	0.02877 <sup>a</sup>	Tang.Hiperb.	5	2.36	6.9a	6.5
3	8.5	5.0	*	0.03596 <sup>a</sup>	Secan.Hiperb.	6	2.36	6.10	6.6
3	9.0	7.0	*	0.17652 <sup>b</sup>	Tang.Hiperb.	5	2.36	6.11	6.7
3	8.5	7.0	*	0.03663 <sup>a</sup>	Exponen.	5	3.2	6.14	6.8(a), 6.9(a)
3	8.5	7.0	*	0.03628 <sup>a</sup>	Secan.Hiperb.	5	3.2	6.14	6.8(b), 6.9(b)
3	8.5	7.0	*	0.03521 <sup>a</sup>	Tang.Hiperb.	5	3.2	6.14	6.8(c), 6.9(c)
3	8.0	5.0	*	0.03947 <sup>a</sup>	Exponen.	6	3.2	6.15	6.10(a), 6.11(a)
4	8.0	5.0	7.5	0.03773 <sup>a</sup>	Exponen.	6	3.2	6.15	6.10(b), 6.11(b)
3	8.5	5.0	*	0.03501 <sup>a</sup>	Secan.Hiperb.	6	3.2	6.15	6.10(c), 6.11(c)
3	8.0	5.0	*	0.03797 <sup>a</sup>	Exponen.	6	4.0	6.16	6.12(a), 6.13(a)
4	8.0	5.0	9.0	0.03694 <sup>a</sup>	Exponen.	6	4.0	6.16	6.12(b), 6.13(b)
3	8.0	5.0	*	0.03750 <sup>a</sup>	Secan.Hiperb.	6	4.0	6.16	6.12(c), 6.13(c)

<sup>a</sup> indica otimização a frequências, constantes elásticas e energia de vacância;

<sup>b</sup> indica otimização a constantes de força e energia de vacância.

Para o termo de três corpos foram pesquisadas diferentes funções decaimento, que se mostram mais ou menos equivalentes. *Acreditamos, porém, que os decaimentos hiperbólicos estudados, de certa forma se sobrepõem em qualidade ao exponencial, em especial a função secante hiperbólica.*

O modelo de seis camadas sempre mostrou *uma convergência mais fácil* durante o processo de otimização, seja quando da introdução do termo de quatro corpos, ou no estudo das diversas funções decaimento, seja com os diferentes valores para a energia de vacância usados como *input*. Com esse número de camadas, as funções apresentam um *mínimo com melhor contorno, e o número de iterações pouco ou nada varia em relação ao modelo de cinco.*

A introdução do termo de quatro corpos na função  $V$  total não teve uma finalidade única. A primeira, certamente foi estudá-lo, pois com o modelo de Murrell nunca se utilizou uma função energia potencial com quatro corpos. As equações relacionadas com esse termo no Capítulo 4, na forma em que estão expressas, são inéditas portanto.

O uso do termo de quatro corpos motivou-nos a pesquisar diversas metodologias, até a escolha de uma. *Com esta, o termo de quatro corpos pouco influencia em relação à posição do mínimo da função, tendo em vista o comportamento de  $V_{ijkl}^{(4)}$  individualmente. Este termo foi, em alguns casos, o responsável pelo achatamento do mínimo da função. Não sabemos se com outras metodologias, diferentes das aqui testadas, seu comportamento será o mesmo. Não obstante, o termo de quatro corpos foi útil, pois sua presença provocou o decréscimo do valor de FSUMSQ. Tais decréscimos, que sempre ocorreram, não chegaram a ser 20 % menores. O maior, dentre as funções selecionadas, foi de 10.6 % (Tabelas 6.5a e 6.5b).*

Foi com o estudo de  $V_{ijkl}^{(4)}$  que adquirimos alguma experiência com os termos de ordem mais alta, que possam ocorrer em funções potenciais de muitos corpos, e que

*percebemos a necessidade de automatizar os programas computacionais, utilizados na pesquisa.*

A segunda finalidade da introdução do termo de quatro corpos foi obter uma curva teórica de dispersão dos fonons, que melhor se ajustasse aos valores experimentais.

Como discutido, *certas frequências calculadas, dos ramos acústicos* nas três direções principais de simetria, são *sistematicamente* mais altas do que o valor experimental. Este fato está ligado às constantes de força de algumas camadas que *também têm valor muito baixo, sistematicamente*, quando comparadas às de Zdetsis, (veja-se Tabela 6.12).

Cálculos das frequências dos fonons, usando-se as constantes de força obtidas por Zdetsis para cinco camadas, mostram que um bom ajuste ocorreria se, no processo de otimização, FSUMSQ fosse igual a 0.013. Tal valor praticamente é 50 % menor do que o mais baixo valor de FSUMSQ obtido neste trabalho (Tabela 6.5b).

*Neste ponto, é importante reiterar-se que o modelo de Murrell aplicado em metais como cobre, prata e ouro, metais alcalinos e alcalinos terrosos, e no estudo de 'clusters' desses metais [29-31], conduz a curvas de dispersão dos fonons extremamente concordantes com os valores experimentais.* Por sua vez, esses metais cristalizam no sistema cúbico, de corpo e de face centrados, cuja curva de dispersão dos fonons é mais simples do que a da estrutura diamante. Talvez se conseguisse melhor ajuste aos valores experimentais, caso o modelo que descreve os fonons fosse mais apropriado aos modos acústicos da estrutura diamante. Estes, ao contrário dos modos óticos, podem não estar bem descritos com a *aproximação harmônica*, usada na teoria de Born-von Kármán.

Outro ponto a ser lembrado, é que um conjunto de constantes de força não fica univocamente determinado, quando apenas as frequências são conhecidas. Trabalhos como os de Leigh, Szigeti e Tewary, (*Proc. Roy. Soc. Lond.* 1971, A. 320, 505) e o de Cochran (*Acta Cryst.* 1971, A 27, 556), mostraram que a aplicação de uma

transformação unitária à matriz de constantes de força do cristal, pode alterar o valor das constantes de força completamente, embora essas continuem aceitáveis fisicamente, no sentido de satisfazerem as condições de simetria. Com as constantes de força assim modificadas, as frequências dos modos normais não são alteradas, havendo em consequência, um grande número de conjuntos de constantes de força que levam às mesmas frequências. A unicidade dos conjuntos parece estar relacionada com a determinação experimental dos deslocamentos atômicos dos diferentes modos normais, isto é, os autovetores, combinada com técnicas melhoradas de medidas das frequências, e não na medida precisa das frequências exclusivamente.

Conseguimos com este trabalho explorar o modelo dentro de certos critérios, produzindo um conjunto de dados que, usados como *input* são capazes de dar uma representação da energia de defeitos. As funções selecionadas deverão ser testadas em simulações, como nas de difusão e migração de defeitos, para estudar *clusters* simples e energias envolvidas na reconstrução de superfícies.

Ao elaborarmos a parte formal, não inédita da tese, tivemos também a oportunidade de complementar o que não se encontra na literatura, relativamente à estrutura diamante.

## 6.6 REFERÊNCIAS

- [1] J. N. MURRELL, J. A. RODRIGUEZ-RUIZ, *Molec. Phys.*, 1990, **71**, 823.
- [2] A. R. AL-DERZI, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Molec. Phys.*, 1991, **73**, 265.
- [3] B. R. EGGEN, R. L. JOHNSTON, S. LI, J. N. MURRELL, *Molec. Phys.*, 1992, **76**, 619.
- [4] A. D. ZDETSIS, *Chem. Phys.*, 1979, **40**, 345.
- [5] A. D. ZDETSIS, C. S. WANG, *Phys. Rev. B*, 1979, **19**, 2999.
- [6] G. DOLLING, *Inelastic Scattering of Neutrons*, 1963, (IAEA, Vienna), Vol.2 pag. 37.
- [7] G. NILSSON, G. NELIN, *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, 364.
- [8] G. NILSSON, G. NELIN, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 3777.
- [9] H. J. McSKIMIN, *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 988.
- [10] B. R. EGGEN, *Tese de doutoramento*, 1993 - University of Sussex, School of Chemistry and Molecular Sciences - Falmer, Brighton - Inglaterra.
- [11] JEN PHILLIPS, *The NAG Library: A Beginner's Guide*, 1986, Part 3, 10.7, Clarendon Press, Oxford.
- [12] *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, 1st Student Ed., 1988, CRC Press.
- [13] J. N. MURRELL, R. E. MOTTRAM, *Molec. Phys.*, 1990, **69**, 571.
- [14] A. SCHMELZER, J. N. MURRELL, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1985, **38**, 287.
- [15] J. N. MURRELL, S. CARTER, S. C. FARANTOS, A. J. C. VARANDAS, *Molecular Potential Energy Function*, 1984, A Wiley-Interscience Publication.
- [16] F. AGULLO-LOPEZ, C. R. A. CATLOW, P. D. TOWNSEND, *Point Defects in Materials*, 1988, Academic Press, London.

- [17] V. RAGHAVAN, *Material Science and Engineering, A First Course*, 1981, Prentice-Hall of India, New Delhi.
- [18] H. M. ROSENBERG, *The Solid State*, Third Edition, 1988, Oxford University Press.
- [19] K. M. GLASSFORD, J. R. CHELIKOWSKY, J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev. B*, 1991, **43**, 14557.
- [20] P. PÊCHEUR, E. KAUFFER, M. GERL, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1979, **46**, 174.
- [21] R. CAR, P. J. KELLY, A. OSHIYAMA, S. T. PANTELIDES, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 1814; 1985, **54**, 360.
- [22] G. A. BARAFF, M. SCHLÜTER, *Phys. Rev. B*, 1984, **30**, 3460 ;  
Y. BAR-YAM, J. D. JOANNOPOULOS, *Phys. Rev. B*, 1984, **30**, 1844;  
*Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 1129.
- [23] C. Z. WANG, C. T. CHAN, K. M. HO, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 189.
- [24] J. TERSOFF, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 9902.
- [25] M. I. BASKES, J. S. NELSON, A. F. WRIGHT, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 6085.
- [26] R. BISWAS, D. R. HAMANN, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2001.
- [27] E. KAXIRAS, K. C. PANDEY, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 12736.
- [28] *Potential Energy Functions Conference*, University of Exeter, Inglaterra, 07/07/95.
- [29] J.-Y. FANG, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1659.
- [30] J.-Y. FANG, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 1405.
- [31] K. M. ANDERSSON, R. L. JOHNSTON, J. N. MURRELL, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 3089.

## Apêndice A

### RELAÇÃO ENTRE A VELOCIDADE DO SOM E AS CONSTANTES ELÁSTICAS DE UM CRISTAL CÚBICO

Nas equações abaixo, consideram-se os vetores  $U$  e  $q$  com os componentes indicados na Tabela 3.1. A magnitude de  $q$  será tomada igual a  $q$ , a qual, em função da velocidade  $S$  do som para um meio que não exiba dispersão, será substituída por  $q = \omega/S$ .

i. *Onda paralela a direção [100]:*  $q = q_1 x$ ;  $|q|^2 = q^2$ .

*Onda polarizada na direção x:*  $U = U_1 x$ . Com esses vetores descreve-se uma onda longitudinal cuja velocidade é obtida com (3.17a), tal que

$$\begin{aligned} [(C_{11} - C_{44})q^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2] U_1 = 0 & \Leftrightarrow C_{11} \omega^2/S_1^2 - \rho\omega^2 = 0 \\ \rho S_1^2 = C_{11}. & \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

*Onda polarizada em qualquer direção perpendicular a x:*  $U = U_1 y$  ou  $U = U_1 z$ . A velocidade da onda transversal, obtida com (3.17b) ou (3.17c), é dada por

$$\begin{aligned} (C_{44}q^2 - \rho\omega^2) U_1 = 0 & \Leftrightarrow C_{44} \omega^2/S_t^2 - \rho\omega^2 = 0 \\ \rho S_t^2 = C_{44}. & \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ii. Onda paralela a direção [110]:  $q = q_1(x + y)$ ;  $|q|^2 = 2q_1^2 \Leftrightarrow q_1^2 = 1/2 q^2$ .

Onda longitudinal, polarizada na mesma direção de  $q$ :  $U = U_1(x + y)$ . Com as equações (3.17a) ou (3.17b), juntamente com os vetores de onda e de polarização, obtém-se

$$\begin{aligned} & [1/2(C_{11} - C_{44})q^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2 + 1/2(C_{12} + C_{44})q^2] U_1 = 0 \\ & 2C_{44}q^2 + (C_{11} + C_{12})q^2 - 2\rho\omega^2 = 0 \Leftrightarrow (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) - 2\rho S_l^2 = 0 \\ & \rho S_l^2 = 1/2(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}). \end{aligned} \quad (A.3)$$

Onda transversal, polarizada paralelamente a  $z$ :  $U = U_1z$ . Com (3.17c) chega-se a

$$\begin{aligned} & [C_{44}q^2 - \rho\omega^2] U_1 = 0 \Leftrightarrow C_{44} - \rho S_t^2 = 0 \\ & \rho S_t^2 = C_{44}. \end{aligned} \quad (A.4)$$

Onda transversal, polarizada perpendicularmente a  $z$ :  $U = U_1(x - y)$ . A equação (3.17a) conduz a

$$\begin{aligned} & [1/2(C_{11} - C_{44})q^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2 - 1/2(C_{12} + C_{44})q^2] U_1 = 0 \\ & 1/2(C_{11} - C_{12})q^2 - \rho\omega^2 = 0 \Leftrightarrow 1/2(C_{11} - C_{12}) - \rho S_t^2 = 0 \\ & \rho S_t^2 = 1/2(C_{11} - C_{12}). \end{aligned} \quad (A.5)$$

iii. Onda paralela a direção [111]:  $q = q_1(x + y + z)$ ;  $|q|^2 = 3q_1^2 \Leftrightarrow q_1^2 = 1/3 q^2$ .

Onda longitudinal polarizada na mesma direção de  $q$ :  $U = U_1(x + y + z)$ .

Utiliza-se (3.17a) para se obter

$$\begin{aligned} & [(C_{11} - C_{44})q_1^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2 + (C_{12} + C_{44})q_1^2 + (C_{12} + C_{44})q_1^2] U_1 = 0 \\ & 1/3(C_{11} - C_{44})q^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2 + 1/3 q^2 \cdot 2(C_{12} + C_{44}) = 0 \\ & (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})q^2 - 3\rho\omega^2 = 0 \Leftrightarrow C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44} - 3\rho S_l^2 = 0 \\ & \rho S_l^2 = 1/3(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \end{aligned} \quad (A.6)$$

Onda transversal com polarização dada por  $U = U_1(x + y - 2z)$ . Com (3.17a) chega-se à expressão

$$\begin{aligned} & [(C_{11} - C_{44})q_1^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2 + (C_{12} + C_{44})q_1^2 - 2(C_{12} + C_{44})q_1^2] U_1 = 0 \\ & 1/3 (C_{11} - C_{12} + C_{44})q^2 - \rho\omega^2 = 0 \\ & \rho S_l^2 = 1/3(C_{11} - C_{12} + C_{44}). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Em qualquer outra direção, as ondas não são mais nem puramente longitudinais, nem puramente transversais, a não ser que o material seja elasticamente isotrópico. A demonstração desse fato será feita para o caso de uma onda longitudinal.

Considere-se a onda longitudinal pura propagando-se em um cristal cúbico, em uma direção arbitrária, especificada pelos cossenos diretores  $f$ ,  $g$  e  $h$ . Fazendo-se  $q_1 = fq$ ,  $q_2 = gq$  e  $q_3 = hq$ , então  $q = fqx + gqy + hqz$ . Sendo a onda longitudinal, a amplitude  $U$  terá a mesma direção da propagação já que  $f$ ,  $g$  e  $h$  são cossenos diretores. Portanto,  $U = fUx + gUy + hUz$ , para  $U_1 = fU$ ,  $U_2 = gU$  e  $U_3 = hU$ . Substituindo-se  $q$  e  $U$  na equação (3.17a) obtém-se

$$\{[(C_{11} - C_{44})f^2 q^2 + C_{44}q^2 - \rho\omega^2]f + (C_{12} + C_{44})fg^2 q^2 + (C_{12} + C_{44})fh^2 q^2\}U = 0,$$

que equivale a

$$(g^2 + h^2 + 1 - f^2)C_{44} + C_{12}(g^2 + h^2) + C_{11}f^2 = \rho\omega^2/q^2,$$

já que  $f^2 + g^2 + h^2 = 1$ .

A substituição de  $g^2 + h^2 = 1 - f^2$ , leva à equação

$$\rho\omega^2/q^2 = C_{12} + 2C_{44} + f^2(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}). \quad (\text{A.8})$$

De forma semelhante, chega-se a outras duas equações, através da substituição de  $q$  e  $U$  nas equações (3.17b) e (3.17c).

O conjunto de equações

$$\begin{aligned}
\rho\omega^2/q^2 &= C_{12} + 2C_{44} + f^2(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \\
\rho\omega^2/q^2 &= C_{12} + 2C_{44} + g^2(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \\
\rho\omega^2/q^2 &= C_{12} + 2C_{44} + h^2(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}), \tag{A.9}
\end{aligned}$$

dá uma relação para  $\rho\omega^2/q^2$ , que é satisfeita para quaisquer  $f$ ,  $g$  e  $h$ , com duas possíveis condições,

$$(a) \quad C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$$

ou

$$(b) \quad f^2 = g^2 = h^2,$$

onde (a) é a condição de isotropia, discutida no Capítulo 3. Se (a) não valer, então o único modo de satisfazer o conjunto de equações simultâneas (A.9) é ter-se  $f = g = h$ , ou seja, a onda estará se propagando na direção paralela a [111].

Se *qualquer um* dos cossenos for nulo, como por exemplo tomando-se  $f = 0$ , e a condição (a) não valer, então  $g$  *deve ser igual a*  $h$ , e a propagação da onda sonora se dará paralela a [110]. Se *quaisquer dois* dos cossenos diretores forem nulos, então  $q$  será paralelo a [100], ou a condição (a) deve valer. Argumentos semelhantes podem ser dados se a onda for transversal.

É interessante verificar como a expressão de  $\rho S^2$  da Tabela 3.1 se transforma, quando a condição (a) é substituída nas equações que a calculam. A Tabela A.1 indica esse valor na coluna  $\rho S^2$ , de onde se conclui que a velocidade de propagação de ondas sonoras, em cristais cúbicos isotrópicos, é independente da sua direção. Ocorrem duas possíveis velocidades, uma para as ondas longitudinais e outra para as transversais.

**Tabela A.1.** Velocidade  $\rho S^2$ , de uma onda que se propaga em um cristal cúbico isotrópico, quando for usada a condição  $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ .

Ondas	$\rho S^2$	$\rho S^2$
Longitudinais		
[100]	$C_{11}$	$C_{11}$
[110]	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	$C_{11}$
[111]	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$	$C_{11}$
Ondas Transversais		
[100],    e $\perp$ a z	$C_{44}$	$C_{44}$
[110], $\perp$ a z	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	$C_{44}$
[110],    a z	$C_{44}$	$C_{44}$
[111]	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$	$C_{44}$

Os sinais || (paralelo) e  $\perp$  (perpendicular) se referem à polarização do vetor  $U$ .

## Apêndice B

### CONSTANTES DE FORÇA PARA UM POTENCIAL DE MUITOS CORPOS

#### B-1 DERIVADAS DO TERMO DE TRÊS CORPOS COM O MODELO DE MURRELL

A partir de

$$V_{0jk}^{(3)} = D \left[ \begin{array}{l} c_0 + Q_1(c_1 + c_2 Q_1 + c_4 Q_1^2) + (Q_2^2 + Q_3^2)(c_3 + c_5 Q_1) + \\ Q_3(Q_3^2 - 3Q_2^2)(c_6 + c_{10} Q_1) + c_7 Q_1^4 + c_8 Q_1^2(Q_2^2 + Q_3^2) + \exp(-a_3 Q_1), \text{ (B.1)} \\ c_9(Q_2^2 + Q_3^2)^2 + c_{10} Q_1(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) \end{array} \right]$$

chega-se às derivadas primeira e segunda de  $V_{0jk}^{(3)}$  em relação aos  $Q_i$ , que ocorrem nas igualdades (4.10a), e em (4.12a) a (4.12d).

São elas:

$$\frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1} = -a_3 V_{0jk}^{(3)} + D \left[ \underbrace{c_1 + 2c_2 Q_1 + 3c_4 Q_1^2 + c_5 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_{10} Q_3 (Q_3^2 - 3Q_2^2) + 4c_7 Q_1^3 + 2c_8 Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2)}_{(T)} \right] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1^2} = -a_3 \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_1} - D \left\{ a_3 [(T)] - \left[ \begin{array}{l} 2c_2 + 6c_4 Q_1 + 12c_7 Q_1^2 + \\ 2c_8 (Q_2^2 + Q_3^2) \end{array} \right] \right\} \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2} = D \left[ \begin{array}{l} 2Q_2 (c_3 + c_5 Q_1) - 6Q_2 Q_3 (c_6 + c_{10} Q_1) + 2c_8 Q_1^2 Q_2 + \\ 4c_9 Q_2 (Q_2^2 + Q_3^2) \end{array} \right] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2^2} = D \left[ \begin{array}{l} 2(c_3 + c_5 Q_1) - 6Q_3 (c_6 + c_{10} Q_1) + 2c_8 Q_1^2 + \\ 4c_9 (3Q_2^2 + Q_3^2) \end{array} \right] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3} = D \left[ \begin{array}{l} 2Q_3 (c_3 + c_5 Q_1) + 3(Q_3^2 - Q_2^2) (c_6 + c_{10} Q_1) + \\ 2c_8 Q_1^2 Q_3 + 4c_9 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2) \end{array} \right] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3^2} = D \left[ \begin{array}{l} 2(c_3 + c_5 Q_1) + 6Q_3(c_6 + c_{10} Q_1) + 2c_8 Q_1^2 + \\ 4c_9(Q_2^2 + 3Q_3^2) \end{array} \right] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2 \partial Q_1} = -a_3 \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2} + D[2c_5 Q_2 - 6c_{10} Q_2 Q_3 + 4c_8 Q_1 Q_2] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3 \partial Q_1} = -a_3 \frac{\partial V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_3} + D[2c_5 Q_2 + 3c_{10}(Q_3^2 - Q_2^2) + 4c_8 Q_1 Q_3] \exp(-a_3 Q_1), \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jk}^{(3)}}{\partial Q_2 \partial Q_3} = D[-6Q_2(c_6 + c_{10} Q_1) + 8c_9 Q_2 Q_3] \exp(-a_3 Q_1). \quad (\text{B.10})$$

## B-2 DERIVADAS DO TERMO DE QUATRO CORPOS COM O MODELO DE MURRELL

As derivadas  $\frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_m}$  e  $\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_m \partial S_n}$  que ocorrem nas expressões (4.17a), e em (4.18a) a (4.18i), obtidas a partir de

$$V_{0jkl}^{(4)} = DP_4(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6) \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.11})$$

com

$$\begin{aligned}
 P_4 = & b_0 + b_1 S_1 + b_2 S_1^2 + b_3 (S_2^2 + S_3^2 + S_4^2) + b_4 (S_5^2 + S_6^2) + b_5 S_1^3 + \\
 & b_6 S_1 (S_2^2 + S_3^2 + S_4^2) + b_7 S_1 (S_5^2 + S_6^2) + b_8 S_2 S_3 S_4 + b_9 (S_6^3 - 3S_6 S_5^2) + \\
 & b_{10} [S_6 (2S_2^2 - S_3^2 - S_4^2) + \sqrt{3} S_5 (S_3^2 - S_4^2)],
 \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

são expressas pelas igualdades:

$$\frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_1} = D \left[ \underbrace{b_1 + 2b_2 S_1 + 3b_5 S_1^2 + b_6 (S_2^2 + S_3^2 + S_4^2) + b_7 (S_5^2 + S_6^2)}_{R_1} - P_4 a_4 \right] \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_2} = D \left[ \underbrace{2S_2 (b_3 + b_6 S_1 + 2b_{10} S_6) + b_8 S_3 S_4}_{R_2} \right] \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_6} = D \left[ 2S_6 (b_4 + b_7 S_1) + 3b_9 (S_6^2 - S_5^2) + b_{10} (2S_2^2 - S_3^2 - S_4^2) \right] \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_1^2} = D \left[ 2(b_2 + 3b_5 S_1) - a_4 (2R_1 - P_4 a_4) \right] \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_2 \partial \mathcal{S}_1} = D(2b_6 S_2 - a_4 R_2) \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_3 \partial \mathcal{S}_1} = D \left\{ 2b_6 S_3 - a_4 \left[ \begin{array}{l} 2S_3(b_3 + b_6 S_1) + b_8 S_2 S_4 + \\ 2b_{10} S_3 (\sqrt{3} S_5 - S_6) \end{array} \right] \right\} \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_4 \partial \mathcal{S}_1} = D \left\{ 2b_6 S_4 - a_4 \left[ \begin{array}{l} 2S_4(b_3 + b_6 S_1) + b_8 S_2 S_3 + \\ -2b_{10} S_4 (\sqrt{3} S_5 + S_6) \end{array} \right] \right\} \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_5 \partial \mathcal{S}_1} = D \left\{ 2b_7 S_5 - a_4 \left[ \begin{array}{l} 2S_5(b_4 + b_7 S_1 - 3b_9 S_6) + \\ \sqrt{3} b_{10} (S_3^2 - S_4^2) \end{array} \right] \right\} \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_6 \partial \mathcal{S}_1} = D \left\{ 2b_7 S_6 - a_4 \left[ \begin{array}{l} 2S_6(b_4 + b_7 S_1) + 3b_9 (S_6^2 - S_5^2) + \\ b_{10} (2S_2^2 - S_3^2 - S_4^2) \end{array} \right] \right\} \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_2^2} = D 2(b_3 + b_6 S_1 + 2b_{10} S_6) \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_3 \partial \mathcal{S}_2} = D \exp(-a_4 S_1) b_8 S_4 \quad , \quad \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_4 \partial \mathcal{S}_2} = D \exp(-a_4 S_1) b_8 S_3, \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_6 \partial \mathcal{S}_2} = D \exp(-a_4 S_1) 4b_{10} S_2 \quad , \quad \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_5 \partial \mathcal{S}_2} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_3^2} = D \left[ 2(b_3 + b_6 S_1) + 2b_{10} (\sqrt{3} S_5 - S_6) \right] \exp(-a_4 S_1), \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_4 \partial \mathcal{S}_3} = D \exp(-a_4 S_1) b_8 S_2, \quad \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_5 \partial \mathcal{S}_3} = D \exp(-a_4 S_1) 2\sqrt{3} b_{10} S_3, \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_6 \partial \mathcal{S}_3} = -D \exp(-a_4 S_1) 2b_{10} S_3,$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_4^2} = D \exp(-a_4 S_1) \left[ 2(b_3 + b_6 S_1) + 2b_{10} (\sqrt{3} S_5 + S_6) \right], \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_5 \partial \mathcal{S}_4} = -D \exp(-a_4 S_1) 2\sqrt{3} b_{10} S_4 \quad , \quad \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial \mathcal{S}_6 \partial \mathcal{S}_4} = -D \exp(-a_4 S_1) 2b_{10} S_4, \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_5^2} = D \exp(-a_4 S_1) 2(b_4 + b_7 S_1 - 3b_9 S_6) \quad , \quad \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_6 \partial S_5} = -D \exp(-a_4 S_1) 6b_9 S_5, \quad (\text{B.28})$$

$$\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_6^2} = D [2(b_4 + b_7 S_1 + 3b_9 S_6)] \exp(-a_4 S_1). \quad (\text{B.29})$$

### B-3 PRODUTOS MATRICIAIS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE CERTAS DERIVADAS DO TERMO DE QUATRO CORPOS

Nas expressões (4.17b) a (4.17j) ocorrem as derivadas  $\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{st} \partial S_i}$ , que podem ser obtidas fazendo-se as derivações implicitamente, ou através de um produto entre matrizes. Este último método mostra-se útil quando da utilização de programas computacionais algébricos. O produto a que nos referimos é constituído por matriz, cujos elementos  $A, B, C$  e  $D$  correspondem às derivadas  $a_{mn} = \frac{\partial S_n}{\partial r_{st}}$ , com os valores numéricos  $A = \frac{1}{r_e \sqrt{6}}, B = \frac{1}{r_e \sqrt{2}}, C = \frac{1}{r_e \sqrt{3}}, D = \frac{1}{2r_e}$ .

O outro fator do produto matricial tem as derivadas  $\frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial S_m \partial S_n} = S_{mn}$  por elementos, no qual subscrito  $(m, n)$  indica linha e coluna, respectivamente, e

$S_{mn} = S_{nm}$  já que se trata de derivadas parciais. Para se obter todas as derivadas das expressões (4.17b) a (4.17j), é necessário que os  $r_{st}$  das derivadas  $a_{mn} = \frac{\partial \delta_n}{\partial r_{st}}$  sejam especificados. As matrizes e o produto matricial a que nos referimos são:

$$\begin{pmatrix}
 \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j} \partial \delta_1} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j} \partial \delta_2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0j} \partial \delta_6} \\
 \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial \delta_1} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial \delta_2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0k} \partial \delta_6} \\
 \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial \delta_1} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial \delta_2} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial \delta_3} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial \delta_4} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial \delta_5} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jk} \partial \delta_6} \\
 \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0l} \partial \delta_1} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0l} \partial \delta_2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{0l} \partial \delta_6} \\
 \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial \delta_1} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial \delta_2} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial \delta_3} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial \delta_4} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial \delta_5} & \frac{\partial^2 V_{0jkl}^{(4)}}{\partial r_{jl} \partial \delta_6} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix}
 A & B & 0 & 0 & 0 & C \\
 A & 0 & 0 & B & -D & \frac{-C}{2} \\
 A & 0 & B & 0 & D & \frac{-C}{2} \\
 A & 0 & -B & 0 & D & \frac{-C}{2} \\
 A & 0 & 0 & -B & -D & \frac{-C}{2} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\
 S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\
 S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\
 S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\
 S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\
 S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66}
 \end{pmatrix},$$

(B.30)

no qual  $a_{1n} = \frac{\partial \mathcal{S}_n}{\partial r_{0j}}$ ,  $a_{2n} = \frac{\partial \mathcal{S}_n}{\partial r_{0k}}$ ,  $a_{3n} = \frac{\partial \mathcal{S}_n}{\partial r_{jk}}$ ,  $a_{4n} = \frac{\partial \mathcal{S}_n}{\partial r_{0l}}$ ,  $a_{5n} = \frac{\partial \mathcal{S}_n}{\partial r_{jl}}$  para  $n = 1, 2, 3,$

4, 5, 6, tomando-se  $a_{6n}$  nulo para todo  $n$ .