UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Carolina
N. am. 19/8/75

UMA TENTATIVA DE MELHORIA DA CONVERGÊNCIA
DO MÉTODO APW CONVENCIONAL

MÁRIO JOSÉ DE OLIVEIRA

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

SÃO PAULO

1975

AGRADECIMENTOS

Agradecemos:

- ao Prof.Dr. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação,
- à Srta. Gilena Maria Gil Graça e ao Sr. Edison Zacarias da Silva, pela cooperação,
- à Sra. Dayse Duarte Caliô e aos Srs. Perclides de Oliveira e Bruno Manzon, pelos trabalhos de datilografia e impressão, e
- à FAPESP, pela bolsa de Aperfeiçoamento concedida.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
FUNDAMENTOS	2
FORMULAÇÃO DO PRINCÍPIO VARIACIONAL	4
CONSEQUÊNCIAS DO PRINCÍPIO VARIACIONAL	7
DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO SECULAR	10
APLICAÇÃO NO MODELO DE KRONIG-PENNEY UNIDIMENSIONAL ..	14
CÁLCULOS NUMÉRICOS, CRITÉRIOS E DISCUSSÃO	18
CONCLUSÃO	23
BIBLIOGRAFIA	24

ABSTRACT

In this work, a variational parameter is introduced in the conventional APW method in order to improve its convergence.

We discuss some consequences of the variational expression and also establish some criteria for the choice of the parameter which furnishes the best convergence. After making a test with the one-dimensional Kronig-Penney model we conclude that the best choice among the possible values of the parameter corresponds to the conventional APW method.

R E S U M O

Neste trabalho fazemos uma tentativa para melhorar a convergência do método APW convencional por meio de um parâmetro introduzido através de um princípio variacional generalizado.

Discutimos algumas consequências da expressão variacional estabelecida e fazemos a aplicação no modelo unidimensional de Kronig - Penney. Estabelecemos certos critérios para a escolha do parâmetro que fornece a melhor convergência. Concluimos que a melhor escolha do parâmetro é aquele correspondente ao método APW convencional.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho tratamos da determinação dos níveis de energia e das funções de onda de um único elétron sujeito a um potencial periódico, problema fundamental no cálculo de bandas eletrônicas em sólidos.

Fazemos uma modificação no método APW convencional com o objetivo de tentar melhorar sua convergência. Entre os diversos métodos de cálculo de bandas eletrônicas, o método das ondas planas aumentadas, proposto por Slater¹, é aquele que reúne as vantagens da expansão da função tentativa em ondas planas fora das esferas que circunscrevem os átomos e em harmônicas esféricas dentro delas. Além disso deve-se impor a continuidade da função tentativa sobre a superfície esférica.

Mudanças nesse método foram propostas por Leigh² e por Schlosser e Marcus³ por meio da introdução de princípios variacionais a partir dos quais obtém-se as equações seculares. Mais recentemente, outras modificações introduzidas por Ferreira e colaboradores resultaram no método APW Generalizado^{4,5}. Esse método elimina a imposição da continuidade da função tentativa na superfície e impõe a continuidade da seguinte combinação: $\psi + \lambda R^2 \partial_n \psi$. A escolha do parâmetro variacional λ que fornece a melhor convergência é determinada por certos critérios estabelecidos.

Este trabalho possui algumas idéias introduzidas no método APW Generalizado. Quando formulamos o princípio variacional a partir do qual obtemos a equação secular, fazemos uma generalização sobre uma expressão variacional que aparece no primeiro⁴ dos dois artigos sobre esse método. Os critérios que utilizamos são semelhantes aos introduzidos no segundo artigo⁵.

Nosso trabalho está dividido em duas partes; uma que trata da obtenção da equação secular e das consequências do princípio variacional estabelecido, e a outra que trata da aplicação num modelo unidimensional de Kronig-Penney⁶ com a finalidade de testar o método.

FUNDAMENTOS

O problema fundamental em teoria de bandas eletrônicas em sólidos consiste em determinar as funções de onda e as energias de um único elétron sujeito a um potencial que possui a periodicidade da rede cristalina em consideração. Mais explicitamente, isto significa que devemos encontrar as soluções da equação de Schroedinger:

$$\left[-\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

para um potencial que possui a propriedade $V(\vec{r} + \vec{\ell}) = V(\vec{r})$, sendo $\vec{\ell}$ um vetor de translação da rede. Aqui estamos usando o sistema atômico de unidades onde $\hbar^2/2m = 1$.

Devido à invariância translacional do potencial e portanto da hamiltoniana, as funções de onda obedecem o teorema de Bloch; para cada solução da equação (1) existe um vetor de onda $\vec{k}$ restrito à zona de Brillouin tal que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\ell}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2)$$

Desse teorema conclui-se que basta conhecer a função de onda dentro dos limites de uma única célula unitária para que ela fique determinada em todo o espaço. O mesmo pode-se dizer a respeito do gradiente da função de onda, pois aplicando o gradiente em ambos os membros de (2) obtém-se

$$\nabla \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\ell}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \nabla \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3)$$

Assim, o problema fica reduzido à determinação das soluções da equação de Schroedinger dentro de uma única célula unitária. É necessário, no entanto, estabelecer as novas condições de contorno que devem ser satisfeitas pelas funções de onda.

As condições de contorno são estabelecidas para pontos conjugados sobre a superfície que delimita a célula primitiva, isto é, que diferem de um vetor primitivo de translação. Aplicando as relações (2) e (3) em dois pontos conjugados $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ que diferem de $\vec{a}$ obtém-se as condições desejadas

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_2) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) \quad (4)$$

$$\partial_n \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_2) = - e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \partial_n \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) \quad (5)$$

Aparece um sinal negativo na segunda condição por que as derivadas normais são para fora da célula unitária.

FORMULAÇÃO DO PRINCÍPIO VARIACIONAL

Com a finalidade de chegar à equação secular, é necessário, de início, estabelecer uma expressão para o princípio variacional. Essa expressão deve ser tal que ao se fazer uma variação na função de onda acarrete uma variação nula na energia, em primeira ordem.

Para estabelecer tal expressão fizemos uma generalização da seguinte expressão variacional⁴:

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{\int_{\Omega_1} [\nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_1 + \psi_1^* \nabla^2 \psi_1] dv + \int_{\Omega_2} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* \nabla^2 \psi_2] dv}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv} + \\
 & + \frac{\int_S (\psi_2^* - \psi_1^*) \partial_n \psi_1 dS + \int_S (\psi_2 - \psi_1) \partial_n \psi_1 dS}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (6)
 \end{aligned}$$

Aqui, como no método APW convencional, a célula unitária Ω é dividida em duas regiões separadas por uma superfície fechada S , a interna Ω_1 , e a externa Ω_2 . As derivadas normais são para fora de S . As funções ψ_1 e ψ_2 são, respectivamente, as funções tentativas em Ω_1 e Ω_2 , sendo que ψ_2 deve satisfazer as condições de contorno (4) e (5).

A generalização é feita pela introdução de duas funções reais $f(\vec{r})$ e $g(\vec{r})$ de tal forma que todas as integrais se tornem integrais de volume sobre toda a célula unitária. Assim

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{\int_{\Omega} f [\nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_1 + \psi_1^* \nabla^2 \psi_1] dv + \int_{\Omega} g [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* \nabla^2 \psi_2] dv}{\int_{\Omega} f \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega} g \psi_2^* \psi_2 dv} + \\
 & + \frac{\int_{\Omega} \nabla f \cdot [\psi_1^* \nabla \psi_1 + \psi_1 \nabla \psi_1^*] dv + \int_{\Omega} \nabla g \cdot [\psi_2^* \nabla \psi_1 + \psi_2 \nabla \psi_1^*] dv}{\int_{\Omega} f \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega} g \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (7)
 \end{aligned}$$

É fácil ver que a energia E é sempre real.

Utilizando a seguinte identidade

$$\int_{\Omega} \left[g \nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + g \psi_2^* \nabla^2 \psi_2 + \nabla g \cdot (\psi_2^* \nabla \psi_2) \right] dv = \int_{S_C} g \psi_2^* \partial_n \psi_2 dS$$

e a análoga para ψ_1 ; e observando que a integral sobre a superfície S_C que delimita a célula unitária é nula devido as condições de contorno, podemos escrever a expressão (7) da seguinte forma

$$E = \frac{\int_{\Omega} f \psi_1^* H \psi_1 dv + \int_{\Omega} g \psi_2^* H \psi_2 dv + \int_{\Omega} (\psi_1 \nabla f + \psi_2 \nabla g) \cdot \nabla \psi_1^* dv}{\int_{\Omega} f \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega} g \psi_2^* \psi_2 dv} + \frac{\int_{\Omega} \nabla g \cdot (\nabla \psi_1 - \nabla \psi_2) \psi_2^* dv}{\int_{\Omega} f \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega} g \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (8)$$

onde $H = -\nabla^2 + V$

Impondo que a variação de E em primeira ordem seja nula, obtêm-se

$$\int_{\Omega} \delta \psi_1^* f (H - E) \psi_1 dv + \int_{\Omega} \delta \psi_2^* \left[g (H - E) \psi_2 + \nabla g \cdot (\nabla \psi_1 - \nabla \psi_2) \right] dv + \int_{\Omega} \nabla \delta \psi_1^* (\psi_2 \nabla g + \psi_1 \nabla f) dv + C.C. = 0$$

Observando essa expressão conclui-se que devemos impor certas condições sobre as funções f e g para que o princípio variacional seja válido. A primeira condição é que $\nabla f = -\nabla g$ a fim de que $\psi_1 = \psi_2$. A segunda é a de que ∇g seja quase sempre nulo para que $(H - E) \psi_2 = 0$.

Definindo f e g da seguinte forma

$$f = \begin{cases} 1 & \text{em } \Omega_1 \\ 0 & \text{em } \Omega_2 \end{cases} \quad g = \begin{cases} \eta & \text{em } \Omega_1 \\ 1 + \eta & \text{em } \Omega_2 \end{cases}$$

onde η é uma constante, vê-se que elas satisfazem as condições impostas acima. Substituindo-as na expressão (8), obtemos

$$\begin{aligned}
E = & \frac{\int_{\Omega_1} [\nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_1 + \psi_1^* \nabla \cdot \psi_1] dv + \int_{\Omega_2} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* \nabla \cdot \psi_2] dv}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} + \\
& + \frac{\eta \int_{\Omega} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* \nabla \cdot \psi_2] dv}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} + \\
& + \frac{\int_S (\psi_2 - \psi_1) \partial_n \psi_1^* dS + \int_S (\psi_2^* - \psi_1^*) \partial_n \psi_1 dS}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (9)
\end{aligned}$$

Note-se que essa expressão se reduz à (6) quando se faz $\eta = 0$. Impondo que a variação de E em primeira ordem seja nula obtemos

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_1} \delta \psi_1^* (H - E) \psi_1 dv + \eta \int_{\Omega_1} \delta \psi_2^* (H - E) \psi_2 dv + (1 + \eta) \int_{\Omega_2} \delta \psi_2^* (H - E) \psi_2 dv + \\
& + \int_S \delta \psi_2^* (\partial_n \psi_1 - \partial_n \psi_2) dS + \int_S \partial_n \delta \psi_1^* (\psi_2 - \psi_1) dS + \text{C.C.} = 0 \quad (10)
\end{aligned}$$

donde se conclui que

$$\begin{aligned}
(H - E) \psi_1 &= 0 \quad \text{em } \Omega_1 & (\partial_n \psi_1 - \partial_n \psi_2) &= 0 \quad \text{em } S \\
(H - E) \psi_2 &= 0 \quad \text{em } \Omega_1 \text{ e } \Omega_2 & \psi_1 - \psi_2 &= 0 \quad \text{em } S
\end{aligned}$$

o que mostra que a expressão variacional (9) é realmente válida.

CONSEQUÊNCIAS DO PRINCÍPIO VARIACIONAL

A primeira consequência proveniente do princípio variacional estabelecido por meio da expressão (9) é que a probabilidade de se encontrar o elétron numa determinada posição vai possuir uma forma bem peculiar. A probabilidade $P(\vec{r}_0)$ de encontrar o elétron no ponto $\vec{r}_0$ pode ser determinada por meio da fórmula $P(\vec{r}_0) = \delta E/a$ onde δE é a variação da energia consequente da seguinte variação na energia potencial $V \rightarrow V + a \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$. A partir de (9) obtém-se

$$\delta E = \frac{\int_{\Omega_1} \psi_1^* a \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* a \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \psi_2 dv + n \int_{\Omega} \psi_2^* a \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \psi_2 dv}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + n \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv}$$

Se $\vec{r}_0$ for um ponto em Ω_1 , então

$$P(\vec{r}_0) = \frac{|\psi_1(\vec{r}_0)|^2 + n |\psi_2(\vec{r}_0)|^2}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + n \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (11)$$

Se $\vec{r}_0$ for um ponto em Ω_2 , a probabilidade será dada por

$$P(\vec{r}_0) = \frac{(1 + n) |\psi_2(\vec{r}_0)|^2}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + n \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (12)$$

Fazendo a seguinte normalização

$$\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + n \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv = 1$$

podemos escrever as seguintes fórmulas equivalentes para a energia média

$$E = \int_{\Omega_1} [\nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_1 + \psi_1^* V \psi_1] dv + \int_{\Omega_2} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* V \psi_2] dv +$$

$$+ \eta \int_{\Omega} \left[\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* \nabla^2 \psi_2 \right] dv + \int_S (\psi_2 - \psi_1) \partial_n \psi_1^* dS + \int_S (\psi_2^* - \psi_1^*) \partial_n \psi_1 dS \quad (13)$$

$$E = \int_{\Omega_1} \psi_1^* H \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* H \psi_2 dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* H \psi_2 dv + \\ + \int_S \psi_2^* (\partial_n \psi_1 - \partial_n \psi_2) dS + \int_S \partial_n \psi_1^* (\psi_2 - \psi_1) dS \quad (14)$$

A segunda consequência é que o momento médio também vai possuir uma forma bastante peculiar. Podemos obtê-lo a partir do valor médio da energia por meio da seguinte fórmula

$$\vec{p} = \frac{1}{2} \frac{\partial E'}{\partial \vec{k}} \Big|_{\vec{k}=0}$$

onde E' é a energia que se obtém ao se fazer a seguinte transformação na função de onda $\psi(\vec{r}) \rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r})$. A partir de (13) encontra-se

$$E' = \int_{\Omega_1} \left[(\nabla - i\vec{k}) \psi_1^* \cdot (\nabla + i\vec{k}) \psi_1 + \psi_1^* \nabla^2 \psi_1 \right] dv + \\ + \int_{\Omega_2} \left[(\nabla - i\vec{k}) \psi_2^* \cdot (\nabla + i\vec{k}) \psi_2 + \psi_2^* \nabla^2 \psi_2 \right] dv + \\ + \eta \int_{\Omega} \left[(\nabla - i\vec{k}) \psi_2^* \cdot (\nabla + i\vec{k}) \psi_2 + \psi_2^* \nabla^2 \psi_2 \right] dv + \\ + \int_S (\psi_2 - \psi_1) (\nabla - i\vec{k}) \psi_1^* \cdot \vec{n} dS + \int_S (\psi_2^* - \psi_1^*) (\nabla + i\vec{k}) \psi_1 \cdot \vec{n} dS$$

Donde chega-se a

$$\vec{p} = \frac{i}{2} \int_{\Omega_1} \left[\psi_1 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_1 \right] dv + \frac{i}{2} \int_{\Omega_2} \left[\psi_2 \nabla \psi_2^* - \psi_2^* \nabla \psi_2 \right] dv + \\ + \eta \frac{i}{2} \int_{\Omega} \left[\psi_2 \nabla \psi_2^* - \psi_2^* \nabla \psi_2 \right] dv + \frac{i}{2} \int_S (\psi_2^* \psi_1 - \psi_2 \psi_1^*) \vec{n} dS$$

vê-se claramente que $\vec{p}$ é sempre real. A expressão acima pode ser escrita ainda na seguinte forma

$$\vec{p} = \int_{\Omega_1} \psi_1^* (-i \nabla \psi_1) dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* (-i \nabla \psi_2) dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* (-i \nabla \psi_2) dv + \\ + \frac{i}{2} \int_S (\psi_1^* + \psi_2^*) (\psi_1 - \psi_2) \vec{n} dS$$

A terceira consequência é que a função de onda não fica bem definida, ou melhor, ela fica determinada em termos de probabilidade como será visto em seguida.

Para chegar a uma conclusão a esse respeito devemos observar inicialmente que nem todos os valores do parâmetro η são aceitáveis. Os únicos valores que η pode assumir são os positivos ou nulo, pois, em caso contrário o espectro de energia não será limitado inferiormente. Realmente, supondo que η seja negativo e escolhendo uma função ψ_2 suficientemente grande na região Ω_1 , a energia, dada pela expressão .. (14) pode assumir valores arbitrariamente grandes em módulo.

Fazendo a seguinte mudança de parâmetro $\eta \rightarrow \xi$ onde ξ é definido por $\xi = \eta/(1+\eta)$ podemos limitar o novo parâmetro ao intervalo $[0,1]$. Introduzindo o novo parâmetro nas expressões (11) e (12) a probabilidade pode ser escrita assim

$$P(\vec{r}) = (1-\xi) |\psi_A(\vec{r})|^2 + \xi |\psi_B(\vec{r})|^2$$

onde

$$\psi_A \equiv \begin{cases} \psi_1 & \text{se } \vec{r} \text{ pertencer a } \Omega_1 \\ \psi_2 & \text{se } \vec{r} \text{ pertencer a } \Omega_2 \end{cases} \quad \psi_B \equiv \psi_2$$

Pode-se concluir daí que não existe uma função $\psi(\vec{r})$ que seja combinação linear de ψ_A e ψ_B tal que $P(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ a menos que ξ seja 0 ou 1, casos em que a probabilidade seria dada por $|\psi_A|^2$ ou $|\psi_B|^2$, respectivamente. Vê-se que, de certa forma, o parâmetro ξ dá a probabilidade de a descrição ser feita por meio da função ψ_B , e $(1-\xi)$ por ψ_A . Mais adiante será visto que ψ_A se identifica com a expansão em ondas planas aumentadas e ψ_B em ondas planas, quando então poderemos dizer que o parâmetro ξ indica a probabilidade de uma descrição em termos de ondas planas.

DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO SECULAR

Analogamente ao método APW convencional, as funções tentativas ψ_1 e ψ_2 são tomadas, respectivamente, na seguinte forma

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sum_{\ell m} C_{\ell m} Y_{\ell m}(\hat{r}) \mu_{\ell E}(r) \quad \text{em } \Omega_1 \\ \psi_2 &= \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} \quad \text{em } \Omega_1 \text{ e } \Omega_2\end{aligned}$$

As funções $\mu_{\ell E}(r)$ são as soluções da equação de Schroedinger radial

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] \left(r \mu_{\ell E} \right) = E \left(r \mu_{\ell E} \right)$$

Aqui $\vec{g}$ são os vetores de translação da rede recíproca e $\vec{k}$ o vetor de onda restrito à zona de Brillouin.

Como pretendemos que as funções tentativas sejam contínuas na superfície esférica S , de raio R , deve haver uma relação entre os coeficientes $C_{\ell m}$ e $C_{\vec{g}}$. A partir do desenvolvimento de uma onda plana em harmônicos esféricos podemos escrever

$$\psi_2 = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} 4\pi e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}_0} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(|\vec{k} + \vec{g}|R) Y_{\ell m}^*(\hat{k} + \hat{g}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad \text{em } S$$

Comparando com o desenvolvimento de ψ_1 em S :

$$\psi_1 = \sum_{\ell m} C_{\ell m} Y_{\ell m}(\hat{r}) \mu_{\ell E}(R)$$

conclui-se que

$$C_{\ell m} = \frac{4\pi}{\mu_{\ell E}(R)} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}_0} i^\ell j_\ell(|\vec{k} + \vec{g}|R) Y_{\ell m}^*(\hat{k} + \hat{g})$$

A função tentativa ψ_1 adquire assim a seguinte forma

$$\psi_1 = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} 4\pi e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}_0} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(|\vec{k} + \vec{g}|R) Y_{\ell m}^*(\hat{k} + \hat{g}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \frac{\mu_{\ell E}(r)}{\mu_{\ell E}(R)}$$

Como as funções tentativas são feitas contínuas em S , a expressão variacional a ser utilizada pode ser escrita assim

$$\begin{aligned}
E = & \frac{\int_{\Omega_1} [\nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_1 + \psi_1^* V \psi_1] dv + \int_{\Omega_2} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* V \psi_2] dv}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} + \\
& + \frac{\eta \int_{\Omega} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* V \psi_2] dv}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dv} \quad (15)
\end{aligned}$$

já que as integrais de superfície da expressão (9) se anulam. Ou ainda

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_1} \psi_1^* (H - E) \psi_1 dv + \int_{\Omega_2} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* (V - E) \psi_2] dv + \\
& + \int_S \psi_1^* \partial_n \psi_1 dS + \eta \int_{\Omega} [\nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2 + \psi_2^* (V - E) \psi_2] dv = 0 \quad (16)
\end{aligned}$$

Ao substituir nessa expressão as funções tentativas, a primeira integral se anula, enquanto a segunda, a terceira e a quarta dão, respectivamente, os seguintes resultados

$$\begin{aligned}
& \sum_{\vec{g}'} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}'}^* C_{\vec{g}} \left\{ \left[(\vec{k} + \vec{g}') \cdot (\vec{k} + \vec{g}) - E \right] \int_{\Omega_2} e^{i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}} dv + \right. \\
& \quad \left. + \int_{\Omega_2} V(\vec{r}) e^{i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}} dv \right\} \\
& \sum_{\vec{g}'} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}'}^* C_{\vec{g}} 4\pi e^{i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}_0} \sum_{\ell} j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{g}|R) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{g}'|R) (2\ell + 1) \times \\
& \quad \times P_{\ell}(\cos \gamma) \frac{\mu_{\ell E}^*(R)}{\mu_{\ell E}(R)} R^2 \\
& \sum_{\vec{g}'} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}'}^* C_{\vec{g}} \left\{ \left[(\vec{k} + \vec{g}') \cdot (\vec{k} + \vec{g}) - E \right] \int_{\Omega} e^{i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}} dv + \right. \\
& \quad \left. + \int_{\Omega} V(\vec{r}) e^{i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}} dv \right\}
\end{aligned}$$

O ângulo γ é o ângulo entre $\vec{k} + \vec{g}$ e $\vec{k} + \vec{g}'$.

Definindo

$$O_{\vec{g}-\vec{g}'} \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_2} e^{i(\vec{g}-\vec{g}') \cdot \vec{r}} dv = \delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi R^2}{\Omega} \cdot \frac{j_1(|\vec{g}-\vec{g}'|R)}{|\vec{g}-\vec{g}'|} e^{i(\vec{g}-\vec{g}') \cdot \vec{r}_0}$$

$$V_{\vec{g}-\vec{g}'} \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_2} V(\vec{r}) e^{i(\vec{g}-\vec{g}') \cdot \vec{r}} dv$$

$$O_{\vec{g}-\vec{g}'} \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{g}-\vec{g}') \cdot \vec{r}} dv = \delta_{\vec{g}\vec{g}'}$$

$$V_{\vec{g}-\vec{g}'} \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\vec{r}) e^{i(\vec{g}-\vec{g}') \cdot \vec{r}} dv \quad L_{\ell}(E) \equiv R^2 \frac{\mu'_{\ell E}(R)}{\mu_{\ell E}(R)}$$

a equação (16) fica

$$\sum_{\vec{g}'} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^* C_{\vec{g}} D_{\vec{g},\vec{g}} = 0 \quad (17)$$

onde o elemento de matriz $D_{\vec{g},\vec{g}}$ é dado por

$$\begin{aligned} D_{\vec{g},\vec{g}} = & \Omega \left[(\vec{k}+\vec{g}') \cdot (\vec{k}+\vec{g}) O_{\vec{g}-\vec{g}'} - E O_{\vec{g}-\vec{g}'} + V_{\vec{g}-\vec{g}'} \right] + \\ & + 4\pi e^{i(\vec{g}-\vec{g}') \cdot \vec{r}_0} \sum_{\ell} (2\ell+1) j_{\ell}(|\vec{k}+\vec{g}|R) j_{\ell}(|\vec{k}+\vec{g}'|R) P_{\ell}(\cos\gamma) L_{\ell}(E) + \\ & + \eta \Omega \left[(\vec{k}+\vec{g}') \cdot (\vec{k}+\vec{g}) O_{\vec{g}-\vec{g}'} - E O_{\vec{g}-\vec{g}'} + V_{\vec{g}-\vec{g}'} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Note-se que o elemento de matriz $D_{\vec{g},\vec{g}}$ coincide com o do método APW convencional quando $\eta = 0$; e que o coeficiente de η é o elemento de matriz do método de expansão em ondas planas. Isso nos permite escrever

$$\sum_{\vec{g}'} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^* C_{\vec{g}} \left(D_{\vec{g},\vec{g}}^{\text{APW}} + \eta D_{\vec{g},\vec{g}}^{\text{PW}} \right) = 0$$

Derivando essa equação com relação aos $C_{\vec{g}}^*$, obtém-se o sistema linear

$$\sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} \left(D_{\vec{g},\vec{g}}^{\text{APW}} + \eta D_{\vec{g},\vec{g}}^{\text{PW}} \right) = 0$$

que admite solução não trivial quando

$$\det \left(D_{\vec{g}, \vec{g}}^{\text{APW}} + \eta D_{\vec{g}, \vec{g}}^{\text{PW}} \right) = 0 \quad (19)$$

Usando o novo parâmetro, a equação secular pode ser escrita assim

$$\det \left[(1 - \xi) D_{\vec{g}, \vec{g}}^{\text{APW}} + \xi D_{\vec{g}, \vec{g}}^{\text{PW}} \right] = 0$$

APLICAÇÃO NO MODELO DE KRONIG-PENNEY
UNIDIMENSIONAL

A aplicação foi feita no modelo de Kronig - Penney unidimensional cujo potencial é mostrado na figura abaixo

Segundo Kronig e Penney⁶ os autovalores de energia para um potencial dessa forma podem ser calculados exatamente pois eles são raízes de uma equação transcendental. Para energias entre 0 e V_0 o espectro de energia correspondente a um vetor de onda k são raízes da equação:

$$\cos kd = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sen} \alpha a \operatorname{senh} \beta b + \cos \alpha a \cosh \beta b$$

onde $b = d - a$, $\alpha = \sqrt{E}$, $\beta = \sqrt{V_0 - E}$. Para energias maiores que V_0 o espectro de energia são raízes de

$$\cos kd = \frac{-\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sen} \alpha a \operatorname{sen} \beta b + \cos \alpha a \cos \beta b$$

Nessa equação β é definido por $\beta = \sqrt{E - V_0}$.

As funções tentativas ψ_1 e ψ_2 são

$$\psi_1 = A \cos \alpha x + B \operatorname{sen} \alpha x \quad \text{em } \Omega_1 \quad (20)$$

$$\psi_2 = \sum_g C_g e^{i(k+g)x} \quad \text{em } \Omega_1 \text{ e } \Omega_2 \quad (21)$$

com $g = \frac{2\pi}{d} n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

A região Ω_1 é definida como sendo a região entre $-a/2$ e $a/2$; enquanto que Ω_2 , como sendo a região entre $-d/2$ e $-a/2$, e entre $a/2$ e $d/2$. As funções $\cos \alpha x$ e $\operatorname{sen} \alpha x$, com $\alpha = \sqrt{E}$

são as soluções da equação de Schroedinger em Ω_1 .

Os coeficientes A e B são encontrados impondo a igualdade de ψ_1 e ψ_2 nas fronteiras de Ω_1 , isto é, em $-a/2$ e $a/2$. Procedendo assim encontram-se

$$A = \frac{1}{\cos \alpha \frac{a}{2}} \sum_g C_g \cos(k+g) \frac{a}{2}$$

$$B = \frac{i}{\sin \alpha \frac{a}{2}} \sum_g C_g \sin(k+g) \frac{a}{2}$$

Dessa forma a função tentativa ψ_1 se escreve

$$\psi_1 = \sum_g C_g \left\{ \cos(k+g) \frac{a}{2} \cdot \frac{\cos \alpha x}{\cos \alpha \frac{a}{2}} + i \sin(k+g) \frac{a}{2} \cdot \frac{\sin \alpha x}{\sin \alpha \frac{a}{2}} \right\} \quad (22)$$

A expressão variacional a ser utilizada é análoga à expressão (15)

$$E = \frac{\int_{\Omega_1} \left[\frac{d\psi_1^*}{dx} \frac{d\psi_1}{dx} + \psi_1^* V \psi_1 \right] dx + \int_{\Omega_2} \left[\frac{d\psi_2^*}{dx} \frac{d\psi_2}{dx} + \psi_2^* V \psi_2 \right] dx}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dx + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dx + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dx} + \frac{\eta \int_{\Omega} \left[\frac{d\psi_2^*}{dx} \frac{d\psi_2}{dx} + \psi_2^* V \psi_2 \right] dx}{\int_{\Omega_1} \psi_1^* \psi_1 dx + \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dx + \eta \int_{\Omega} \psi_2^* \psi_2 dx}$$

A última integral, tanto do numerador quando do denominador, deve ser calculada entre $-d/2$ e $d/2$. Integrando por partes a primeira integral do numerador, chegamos a

$$\int_{\Omega_1} \psi_1^* (H - E) \psi_1 dx + \int_{\Omega_2} \left[\frac{d\psi_2^*}{dx} \frac{d\psi_2}{dx} + \psi_2^* (V - E) \psi_2 \right] dx + \left[\psi_1^* \frac{d\psi_1}{dx} \right]_{-a/2}^{a/2} + \eta \int_{\Omega} \left[\frac{d\psi_2^*}{dx} \frac{d\psi_2}{dx} + \psi_2^* (V - E) \psi_2 \right] dx = 0$$

Substituindo as funções tentativas nessa expressão, a primeira integral se anula, enquanto a segunda e a última dão, respectivamente, os seguintes resultados

$$\sum_{g'} \sum_g C_{g'}^* C_g \left\{ \left[(k+g') (k+g) - E \right] \int_{\Omega_2} e^{i(g-g')x} dx + \int_{\Omega_2} V(x) e^{i(g-g')x} dx \right\}$$

$$\sum_{g'} \sum_g C_{g'}^* C_g \left\{ \left[(k+g') (k+g) - E \right] \int_{\Omega} e^{i(g-g')x} dx + \int_{\Omega} V(x) e^{i(g-g')x} dx \right\}$$

O termo restante dá o seguinte

$$\left[\psi_1^* \frac{d\psi_1}{dx} \right]_{-a/2}^{a/2} = -2\alpha \operatorname{tg} \alpha \frac{a}{2} \cos(k+g') \frac{a}{2} \cos(k+g) \frac{a}{2} +$$

$$+ 2\alpha \cot \alpha \frac{a}{2} \operatorname{sen}(k+g') \frac{a}{2} \operatorname{sen}(k+g) \frac{a}{2}$$

Fazendo as seguintes definições

$$O_{g-g'} \equiv \frac{1}{d} \int_{\Omega_2} e^{i(g-g')x} dx = \delta_{gg'} - \frac{2}{d(g-g')} \operatorname{sen}(g-g') \frac{a}{2}$$

$$V_{g-g'} \equiv \frac{1}{d} \int_{\Omega_2} V(x) e^{i(g-g')x} dx$$

$$O_{g-g'} \equiv \frac{1}{d} \int_{\Omega} e^{i(g-g')x} dx = \delta_{gg'}$$

$$V_{g-g'} \equiv \frac{1}{d} \int_{\Omega} V(x) e^{i(g-g')x} dx$$

$$l_1 \equiv -\alpha \operatorname{tg} \alpha \frac{a}{2}$$

$$l_2 \equiv \alpha \cot \alpha \frac{a}{2}$$

chega-se a

$$\sum_{g'} \sum_g C_{g'}^* C_g \left(D_{g'g}^{\text{APW}} + \eta D_{g'g}^{\text{PW}} \right) = 0 \quad (23)$$

onde $D_{g'g}^{\text{APW}}$ e $D_{g'g}^{\text{PW}}$, que são os elementos de matriz do método APW e das ondas planas, respectivamente, são dados por

$$D_{g'g}^{\text{APW}} = d \left[(k+g') (k+g) O_{g-g'} - E O_{g-g'} + V_{g-g'} \right] +$$

$$+ 2l_1 \cos(k+g') \frac{a}{2} \cos(k+g) \frac{a}{2} + 2l_2 \operatorname{sen}(k+g') \frac{a}{2} \operatorname{sen}(k+g) \frac{a}{2}$$

$$D_{g'g}^{\text{PW}} = d \left[(k+g') (k+g) O_{g-g'} - E O_{g-g'} + V_{g-g'} \right]$$

Derivando a equação (23) com relação aos $C_{g'}^*$, ob-
têm-se o sistema linear

$$\sum_g C_g \left(D_{g'g}^{APW} + \eta D_{g'g}^{PW} \right) = 0$$

que admite solução não trivial quando

$$\det \left(D_{g'g}^{APW} + \eta D_{g'g}^{PW} \right) = 0$$

Usando o novo parâmetro, a equação secular pode ser escrita assim

$$\det \left[(1 - \xi) D_{g'g}^{APW} + \xi D_{g'g}^{PW} \right] = 0 \quad (24)$$

Para o potencial de Kronig-Penney o cálculo de $V_{g-g'}$, $V_{g-g'}$ fornecem, respectivamente

$$V_{g-g'} = V_0 \delta_{gg'} - \frac{2V_0}{d(g-g')} \sin(g-g') \frac{a}{2}$$

$$V_{g-g'} = V_0 \delta_{gg'} - \frac{2V_0}{d(g-g')} \sin(g-g') \frac{a}{2}$$

O coeficiente C_g pode ser calculado usando o fato de que o complemento algébrico correspondente ao elemento de matriz $D_{g'g} \equiv D_{g'g}^{APW} + \eta D_{g'g}^{PW}$ é proporcional ao produto $C_g^* C_g$.

CÁLCULOS NUMÉRICOS, CRITÉRIOS E DISCUSSÃO

Se fosse possível tratar com um determinante de dimensão infinita, a energia seria independente do parâmetro variacional. Para determinantes finitos, entretanto, a energia depende fortemente de ξ . Variando o parâmetro podemos estudar a convergência da solução.

No caso em que a equação é um determinante de ordem n é fácil ver que ela é um polinômio de grau n , com relação ao parâmetro ξ , fixado o valor de E . Utilizando essa

propriedade não é difícil calcular o par (E, ξ) que anula o determinante (24). Procedendo assim encontra-se a dependência de E com ξ . Um comportamento típico é mostrado na figura acima para um potencial de Kronig-Penney com as seguintes características: $V_0 = 30$, $d = 1.75$, $a = 1.00$.

As energias determinadas pela expansão em ondas planas aumentadas ($\xi = 0$) e em ondas planas ($\xi = 1$) constituem limites superiores para os valores exatos. Para um cálculo melhor foram estabelecidos certos critérios⁵ para a escolha do parâmetro ξ que fornecessem um valor de E mais próximo do valor exato que os determinados quando $\xi = 0$ ou $\xi = 1$.

Os critérios são baseados na minimização de uma determinada grandeza. Para cada par (E, ξ) , solução da equação secular, calculam-se os coeficientes C_g e a partir daí, a grandeza em consideração. O valor ideal de energia seria aquele correspondente ao menor valor que essa grandeza pudesse atingir.

Dos três critérios postos à prova, o primeiro deles possui um caráter probabilístico enquanto os outros dois não tem essa característica. Aquele seria, pois, ideal quando se tratasse de matrizes seculares de grandes dimensões ao passo que esses serviriam para qualquer tamanho, inclusive um por um.

1º critério: entropia mínima na distribuição dos C_g . A entropia, definida como

$$S = - \sum_g |C_g|^2 \ln |C_g|^2$$

com
$$\sum_g |C_g|^2 = 1$$

deve ser mínima quando a energia atingir o valor ideal, já que os coeficientes correspondentes a g grandes seriam desprezíveis.

2º critério: salto na derivada da função tentativa na superfície de separação das regiões Ω_1 e Ω_2 .

Como ficou estabelecido, as funções tentativas ψ_1 e ψ_2 são feitas contínuas na superfície de separação das regiões Ω_1 e Ω_2 , mas o mesmo não acontecendo com suas derivadas. Este critério é baseado na minimização da diferença das derivadas normais dessas funções, mais precisamente na seguinte grandeza

$$A = \frac{\int_S (\partial_n \psi_1^* - \partial_n \psi_2^*) (\partial_n \psi_1 - \partial_n \psi_2) dS}{\eta \int_{\Omega_1} \psi_2^* \psi_2 dv + (1+\eta) \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv}$$

3º critério: obediência da equação de Schroedinger.

Quando a grandeza B definida por

$$B = \frac{\eta \int_{\Omega_1} (H-E) \psi_2^* (H-E) \psi_2 dv + (1+\eta) \int_{\Omega_2} (H-E) \psi_2^* (H-E) \psi_2 dv}{\eta \int_{\Omega_1} \psi_2^* \psi_2 dv + (1+\eta) \int_{\Omega_2} \psi_2^* \psi_2 dv}$$

for mínima a energia correspondente deve ser ideal. Em primeiro lugar porque se $(H-E) \psi_2 = 0$ em Ω_1 e Ω_2 então $\delta B = 0$. Em segundo porque se B for pequeno então os dois termos (as integrais de volume e a integral de superfície) da seguinte expressão serão pequenos, com maior razão

$$\eta \int_{\Omega_1} \delta \psi_2^* (H-E) \psi_2 dv + (1+\eta) \int_{\Omega_2} \delta \psi_2^* (H-E) \psi_2 dv + \int_S \delta \psi_2^* (\partial_n \psi_1 - \partial_n \psi_2) dS = 0$$

Esse último argumento é válido também para o segundo critério.

Para chegar à expressão apresentada acima basta tomar a expressão (10) e lembrar que a função tentativa ψ_1 satisfaz as condições $(H-E) \psi_1 = 0$ em Ω_1 e $\psi_1 = \psi_2$ em S.

Substituindo as funções tentativas ψ_1 e ψ_2 dadas por (21) e (22) obtemos as seguintes fórmulas para o segundo e terceiro critérios, válidas para o modelo unidimensional de Kronig-Penney:

$$\begin{aligned} A = & \sum_{g'} \sum_g C_g^* C_g \left\{ \ell_1^2 \cos(k+g) \frac{a}{2} \cos(k+g') \frac{a}{2} + \right. \\ & + \ell_2^2 \sin(k+g) \frac{a}{2} \sin(k+g') \frac{a}{2} + (k+g)(k+g') \cos(g-g') \frac{a}{2} + \\ & + \ell_2(k+g') \sin(k+g) \frac{a}{2} \cos(k+g') \frac{a}{2} - \\ & - \ell_1(k+g') \cos(k+g) \frac{a}{2} \sin(k+g') \frac{a}{2} + \\ & + \ell_2(k+g) \sin(k+g') \frac{a}{2} \cos(k+g) \frac{a}{2} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \ell_1(k+g) \cos(k+g') \frac{a}{2} \sin(k+g) \frac{a}{2} \} \\
B = & \sum_{g'} \sum_g C_{g'}^* C_g \left\{ \left[(k+g')^2 + V_0 - E \right] \left[(k+g)^2 + V_0 - E \right] \times \right. \\
& \times \left[d \delta_{g'g} - \frac{2}{(g'-g)} \sin(g'-g) \frac{a}{2} \right] + \\
& + \xi \left[(k+g')^2 - E \right] \left[(k+g)^2 - E \right] \frac{2}{(g'-g)} \sin(g'-g) \frac{a}{2} \}
\end{aligned}$$

com a seguinte condição de normalização

$$\sum_{g'} \sum_g C_{g'}^* C_g \left\{ d \delta_{g'g} - (1-\xi) \frac{2}{(g'-g)} \sin(g'-g) \frac{a}{2} \right\}$$

Resultados

Em seguida são apresentados os resultados mais significativos que obtivemos ao aplicar o método no modelo unidimensional de Kronig-Penney para dois potenciais de profundidades diferentes.

A tabela 1 mostra os valores de energia correspondentes à segunda banda para um potencial com as seguintes características: $V_0 = 30$, $d = 1.75$, $a = 1.00$. Os cálculos foram feitos utilizando-se um determinante de terceira ordem.

Tabela 1

k		0.45	0.90	1.35	1.80
E	exato	20.18	19.48	18.87	18.63
	APW ($\xi = 0$)	21.22	20.44	19.78	19.50
	Crit.entropia	20.68	19.56	18.90	18.90
ξ	Crit.entropia	0.19	0.18	0.16	0.11

Nessa tabela, incluímos além dos valores exatos de energia para efeito de comparação, os valores de energia correspondentes ao valor nulo do parâmetro (Mét. APW) e os correspondentes ao mínimo da entropia acompanhados dos respectivos valores de ξ . As energias fornecidas pelos outros dois critérios não foram incluídas porque elas coincidem com as fornecidas pelo método APW.

Note-se que a energia dada pelo critério da entropia parece ser mais próxima do valor exato do que a fornecida pelo método APW. Com o intuito de verificar a validade dessa afirmação e se havia uma convergência para o valor exato, os cálculos seguintes foram efetuados tomando-se diversos tamanhos da matriz.

A tabela 2 mostra os mesmos cálculos da tabela 1. Aqui utilizamos um potencial mais profundo e mais estreito com as seguintes características: $V_0 = 60$, $d = 1.75$, $a = 0.50$.

Tabela 2

k	ordem da matriz	3 x 3	5 x 5	7 x 7	9 x 9	valor exato de E
0.45	E	APW ($\xi = 0$)	61.6	58.0	56.4	55.7
		Crit.entropia	60.2	57.5	56.1	
	ξ	Crit.entropia	0.54	0.49	0.35	
0.90	E	APW	60.3	57.2	55.8	55.2
		Crit.entropia	58.8	56.1	55.1	
	ξ	Crit.entropia	0.56	0.51	0.36	
1.35	E	APW	59.4	56.6	55.2	54.7
		Crit.entropia	58.0	55.2	54.4	
	ξ	Crit.entropia	0.57	0.51	0.36	
1.80	E	APW	59.0	56.3	55.0	54.5
		Crit.entropia	57.9	54.8	54.0	
	ξ	Crit.entropia	0.56	0.50	0.36	

Dessa tabela pode-se inferir que o critério da entropia não apresenta resultados que sejam substancialmente melhores que os que se obtêm pelo método APW convencional.

Quanto aos outros dois critérios, as energias que se obtêm por meio deles coincidem exatamente com as alcançadas pelo método APW convencional.

CONCLUSÃO

Neste trabalho propusemos uma maneira de modificar o método APW convencional por meio de um parâmetro introduzido através da generalização de uma expressão variacional. Obtivemos, como consequência, uma certa liberdade na determinação da energia que possibilitou o estabelecimento de certos critérios para a escolha do parâmetro correspondente à energia ideal.

Com a introdução desse parâmetro, esperávamos chegar a um método de cálculo de bandas eletrônicas de convergência mais rápida que a do método APW convencional. Entretanto, o método proposto não traz resultados extraordinários, vindo apenas a confirmar os que se obtêm por aquele método.

BIBLIOGRAFIA

1. J.C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential", Phys. Rev. 51, 846 (1937).
2. R.S. Leigh, "The Augmented Plane Wave and Related Methods for Crystal Eigenvalue Problems", Proc. Phys. Soc. (London) A69, 388 (1956).
3. H. Schlosser e P.M. Marcus, "Composite Wave Variational Method for Solution of Energy-band Problems in Solids", Phys. Rev. 131, 2529 (1963).
4. L.G. Ferreira, J.R. Pereira, D. Lida e A. Agostinho, "A Generalization of the Augmented Plane Wave Method", J. Phys. C (London) 7, 1076 (1974).
5. L.G. Ferreira, M.J. Oliveira, E.Z. Silva, G.M. Graça e B. J.O. Franco, "A Generalization of the Augmented Plane Wave Method II", J. Phys. C (London) 8, 992 (1975).
6. R.L. Kronig e W.G. Penney, "Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices", Proc. Phys. Soc. 130, 499 (1931).
7. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1965.