

# Teoria de Múltiplo Espalhamento

Luis Henrique de Lima

22 de janeiro de 2013

## A função de Green

A equação de Schrödinger a ser resolvida é:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad (1)$$

se definimos  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  e  $U = 2mV/\hbar^2$ ,

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = U\psi \quad (2)$$

sendo a função de Green definida como a solução da equação:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3)$$

temos a seguinte solução para a equação (2):

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^{3/2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int G(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')\psi_k(\vec{r}')d^3r' \quad (4)$$

A equação (3) admite infinitas soluções, entre elas uma bastante útil que é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (5)$$

Conhecido como o propagador de partícula livre ou operador de translação.

## Phase-shifts

Voltando para a equação de Schrödinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)\psi \quad (6)$$

Para um problema de potencial central (esfericamente simétrico):

$$\psi_k = R_{l,k}(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{u_{l,k}(r)}{r}Y_l^m(\theta, \phi) \quad (7)$$

onde

$$\left[-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}V(r) - k^2\right]R_{l,k}(r) = 0 \quad (8)$$

e

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}V(r) - k^2\right]u_{l,k}(r) = 0 \quad (9)$$

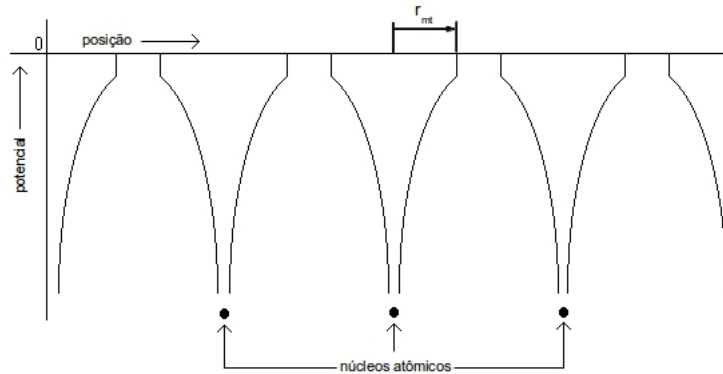


Figura 1: A aproximação de muffin-tin para o potencial cristalino. Nas regiões entre os átomos o potencial é definido como sendo nulo.

Para  $r > r_{mt}$  temos que  $V = 0$  e

$$R_{l,k}(r) = \frac{u_{l,k}(r)}{r} = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr) \quad (10)$$

E no limite assintótico, para  $kr$  grande,

$$R_{l,k}(r) = \frac{u_{l,k}(r)}{r} \approx A_l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} + B_l \frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (11)$$

se  $V = 0$  em todo lugar temos que  $B_l = 0$ . Logo  $B_l$  comparado a  $A_l$  é uma medida da intensidade do espalhamento.

Definimos então os *phase-shifts* ( $\delta_l$ ) como:

$$\frac{B_l}{A_l} = -\tan(\delta_l) \quad (12)$$

e a equação (11) fica sendo

$$R_{l,k}(r) = \frac{u_{l,k}(r)}{r} \approx \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr} \quad (13)$$

O *phase-shift*  $\delta_l$  mede o quanto a fase da onda radial de momento angular  $l$  difere da onda não espalhada ( $\delta_l = 0$ ). Cada *phase-shift* é função da energia do elétron ou de  $k$ .

### Amplitude de espalhamento e ondas parciais

Novamente com a equação de Schrödinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)\psi \quad (14)$$

Se  $V = 0$  temos,

$$\nabla^2\psi = -k^2\psi \quad (15)$$

e

$$\psi_k = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{2^{3/2}} \quad (16)$$

E para  $V \neq 0$  (próximo da origem) e  $r$  grande, temos:

$$\psi_k \approx \frac{1}{2^{3/2}} \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (17)$$

onde  $\cos(\theta) = \hat{r} \cdot \hat{k}$

Voltando na equação (7), expandindo  $Y_l^m(\theta, \phi)$  e tomando o limite assintótico:

$$\psi_k = Y_l^m(\theta, \phi) \frac{u_{l,k}(r)}{r} \approx \sum_{l=0}^{\infty} C_l(k) P_l(\cos\theta) \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{r} \quad (18)$$

e re-escrevendo  $\frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{r}$  temos:

$$\psi_k \approx -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} C_l(k) i^l e^{-i\delta_l} P_l(\cos\theta) + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} C_l(k) (-i)^l e^{i\delta_l} P_l(\cos\theta) \quad (19)$$

Agora, expandindo também a onda plana da equação (17):

$$\psi_k \approx \frac{1}{2^{3/2}} \left[ -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (-1)^l P_l(\cos\theta) + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (20)$$

Comparando (19) e (20) temos,

$$C_l = \frac{1}{2^{3/2}} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} \quad (21)$$

e

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} P_l(\cos\theta) \quad (22)$$

ou

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos\theta) \quad (23)$$

e definindo  $t_l = e^{i\delta_l} \sin(\delta_l)$  (matriz  $t$  de espalhamento), temos:

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l P_l(\cos\theta) \quad (24)$$

onde  $f_k(\theta)$  é chamado de amplitude de espalhamento.

## Propagador total do espalhamento múltiplo

Temos o propagador de partícula livre  $G_{L,L'} = \langle L, \vec{R} | G | L', \vec{R}' \rangle$ , onde  $L = (l, m)$  e  $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ , assim o propagador total pode ser descrito como:

$$G_{L_n, L_0}^{(n-1)}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_n) = \sum_{paths \{L_i\}} \sum G_{L_n, L_{n-1}}(\vec{\rho}_n) t_{l_{n-1}}(\vec{R}_{n-1}) G_{L_{n-1}, L_{n-2}}(\vec{\rho}_{n-1}) \dots t_{l_2}(\vec{R}_2) G_{L_2, L_1}(\vec{\rho}_2) t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_1, L_0}(\vec{\rho}_1) \quad (25)$$

Assim a intensidade total fica:

$$I_{n_i l_i}^{(n_{max})}(k, \theta, \phi) \propto \sum_{emitter} \sum_{m_i} \left| \sum_{l_f=l_i \pm 1} m_{l_f, c} \exp(i\delta_{l_f, c}) G_{L_n, L_0}^{(n-1)}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_n) \right|^2 \quad (26)$$

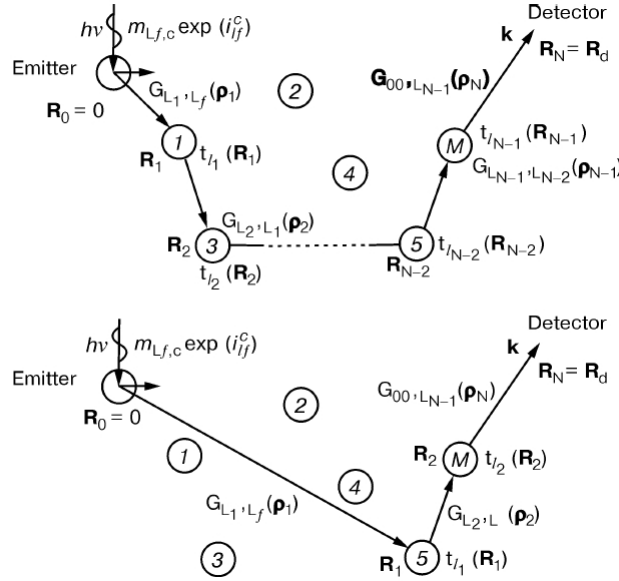


Figura 2: Dois exemplos de possíveis caminhos de um fotoelétron desde o emissor até o detetor.

onde os termos  $m_{l_f, c}$  e  $e^{i\delta_{l_f, c}}$  são, respectivamente, a amplitude e a fase dos elementos da matriz de dipolo  $\langle \Psi_{E_{kin}, l_f} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \Phi_{n_i l_i} \rangle$ .

O problema principal resulta em resolver as matrizes  $G_{L,L'}$ , que tem dimensão de  $(l_{max} + 1)^2 \times (l_{max} + 1)^2$ , onde podemos estimar  $l_{max} \sim k_{max} r_{mt}$ . Para baixa energia ( $E_{kin} < 100eV$ ),  $G_{L,L'}$  tem dimensão de  $(36 \times 36)$ , o que é muito custoso computacionalmente.

## A aproximação de Rehr-Albers (PRB, 41, 8139 (1990))

A aproximação de Rehr-Albers (R-A) é implementada no software MSCD. ([www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/mscd/mscdpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html)).

Ela consiste em expandir o propagador de partícula livre  $G_{L,L'}$ , de tal forma a garantir uma boa convergência truncando termos de mais baixa ordem em comparação ao caso anterior. Por exemplo, para o caso de baixa energia, a aproximação R-A garante boa convergência com matrizes  $(6 \times 6)$  ante a  $(36 \times 36)$  do caso anterior.

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \frac{e^{i|\vec{\rho}|}}{|\vec{\rho}|} \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) \quad (27)$$

onde  $\lambda = (\mu, \nu)$ , em que para uma representação exata,  $-l_{max} \leq \mu \leq l_{max}$  e  $0 \leq \nu \leq |\mu|$ , as quantidades  $\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho})$  e  $\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho})$  são definidas como:

$$\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) = (-1)^{\mu} N_{l\mu} \frac{C_l^{(|\mu|+\nu)}(z)}{(|\mu|+\nu)!} z^{|\mu|+\nu} R_{\mu m}^l(\Omega_{\rho}) \quad (28)$$

$$\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) = R_{\mu m}^l(\Omega_{\rho}^{-1}) \frac{(2l+1) C_l^{(\nu)}(z)}{N_{l\mu} (\nu)!} z^{\nu} \quad (29)$$

com

$$N_{l\mu} = \left[ \frac{(2l+1)(1-|\mu|)!}{(1+|\mu|)!} \right]^{1/2} \quad (30)$$

$$C_l^{\nu}(z) = \frac{d^{\nu}}{dz^{\nu}} C_l(z) \quad (31)$$

onde  $z = 1/(i|\vec{\rho}|)$ ,  $C_l(z)$  é o fator polinomial de grau- $l$  das funções de Hankel esféricas,  $R_{\mu m}^l(\Omega_{\rho})$  é a matriz de rotação que leva o vetor  $\vec{\rho}$  no eixo  $z$  e  $\Omega_{\rho}$  representa os ângulos de Euler desta rotação.

assim temos:

$$G_{00,L_f}^{(n-1)}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = \sum_{paths} \sum_{\{\lambda_i\}} \tilde{\Gamma}_{\lambda_n}^{00}(\vec{\rho}_n) F_{\lambda_n, \lambda_{n-1}}(\vec{\rho}_n, \vec{\rho}_{n-1}) \dots \times F_{\lambda_3, \lambda_2}(\vec{\rho}_3, \vec{\rho}_2) F_{\lambda_2, \lambda_1}(\vec{\rho}_2, \vec{\rho}_1) \Gamma_{\lambda_1}^{L_f}(\vec{\rho}_1) \quad (32)$$

onde definimos a matriz de espalhamento  $F_{\lambda_j, \lambda_{j-1}}(\vec{\rho}_j, \vec{\rho}_{j-1})$  como sendo:

$$F_{\lambda\lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}') = \frac{e^{i|\vec{\rho}'|}}{|\vec{\rho}'|} \sum_L t_L \Gamma_\lambda^L(\vec{\rho}) \tilde{\Gamma}_{\lambda'}^L(\vec{\rho}') \quad (33)$$

onde  $\vec{\rho}'$  e  $\vec{\rho}$  são dois vetores interatômicos ligando três centros espalhadores (onde o primeiro pode ser um emissor) como mostra a figura 3.

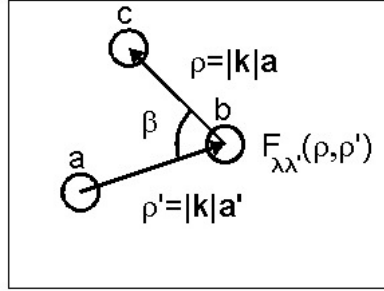


Figura 3: Um evento de espalhamento de um átomo **a** até um átomo **c** via o átomo **b**.

A representação R-A como mostrada na equação (33) é uma expansão exata, desde que todos os valores de  $\lambda = (\mu, \nu)$  sejam levados em conta. Porém na prática, devido a forma assintótica  $F_{\lambda, \lambda'} \propto \rho^{-(2\nu+\mu)} \cdot \rho'^{-(2\nu'+\mu')}$  para  $\rho'$  e  $\rho$  grande, podemos truncar  $F_{\lambda, \lambda'}$  para valores pequenos de  $\lambda, \lambda'$ .