UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CÁLCULO AUTOCONSISTENTE DE ESTRUTURA ELETRÔNICA NO ESPAÇO DIRETO

PASCOAL ROBERTO PEDUTO

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

SBI-IFUSP

305M810T1711

SÃO PAULO

1990

*Sonvia Fátima Pessoa
F. de A. Romão
Bernardo Leite*

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CÁLCULO AUTOCONSISTENTE DE ESTRUTURA ELETRÔNICA NO ESPAÇO DIRETO

PASCOAL ROBERTO PEDUTO

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

SBI-IFUSP

305M810T1711

SÃO PAULO

1990

*Sônia Lúcia Pessoa
Peduto
Reinaldo Lelis*

537.5

P372c

M

e.2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Peduto, Pascoal Roberto

Cálculo autoconsistente de estrutura eletrônica no espaço direto. São Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof^a Dra. Sonia Frota-Pessoa

Unitermos: 1. Cálculo de estrutura eletrônica; 2. Metais de transição.

Los Meus Pais:

Giuseppe e Antonetta

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os colegas que direta ou indiretamente colaboraram e/ou incentivaram a realizar tal trabalho, em especial agradeço:

à Sonia pela orientação segura e competente;

à Helena e ao Jaime pelas valiosas discussões durante este trabalho;

à Sandra pelo auxílio no desenvolvimento do formalismo LMTO-ASA e pelo apoio prestado durante todo trabalho;

à Claudia e ao Valdir pela ajuda dispensada, principalmente, durante a elaboração dos relatórios da FAPESP;

ao Vagner, Hamilton e Kintop pelo valioso auxílio na área de computação;

ao Grupo do Prof. Andersen pelos programas computacionais de espaço k;

ao pessoal do VAX (em especial: à Cecília (Mituko), Vanilda, Maria Lúcia e ao Adilson) que tornaram a convivência com o computador extremamente agradável;

à Bia, Ellen, Enza, Claudia, Marisa e Rose pela colaboração e paciência ao tratarem dos serviços burocráticos necessários a realização do presente trabalho;

à FAPESP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO I	
Introdução.....	1
CAPÍTULO II	
Formalismo LMT0 - ASA.....	7
II.A - ...na base canônica.....	9
II.B - ...numa base ortogonal.....	15
II.C - ...numa base geral.....	19
II.D - ... numa base localizada.....	21
CAPÍTULO III	
Método de Autoconsistência no espaço direto.....	24
III.A - Descrição do procedimento no espaço recíproco.....	25
III.B - Descrição do procedimento no espaço direto.....	30
CAPÍTULO IV	
Resultados e conclusões.....	36
IV.A - Dados sobre o material.....	38
IV.B - Primeira otimização usando o deslocamento de banda rígida.....	41
IV.C - Estabelecimento do critério de convergência do procedimento autoconsistente.....	44
IV.D - Resultados Autoconsistentes a partir de uma estimativa grosseira.....	47
IV.E - Autoconsistência a partir dos parâmetros puros.....	54
IV.E.a - Segunda otimização usando um processo de linearização.....	56
IV.E.b - Resultados Autoconsistentes para o Zr ₂ Fe a partir dos parâmetros puros.....	58

CAPÍTULO V	Conclusões.....	67
------------	-----------------	----

APÊNDICES

A - Propriedades de φ , $\bar{\varphi}$ e $\bar{\bar{\varphi}}$	71
B - Relações Ligadas a base <i>tight-binding</i>	77
C - Método de Recorrência.....	88
D - Terminador de Beer & Pettifor.....	95
E - Cálculo do parâmetro de potencial P_ℓ	102
F - Potencial de Madelung.....	108
G - Gráficos e Tabelas Iteração por Iteração.....	111
G.A - partindo-se de uma estimativa grosseira.....	113
G.B - partindo-se de uma estimativa ideal..	151

Referências.....	157
------------------	-----

Neste trabalho, propusemos um método autoconsistente de espaço direto para o cálculo de estrutura eletrônica. O método se baseia no formalismo LMTO-ASA na representação fortemente ligada (*tight-binding*) e no método de Recorrência aliado ao terminador de Beer & Pettifor. Neste método o custo computacional cresce linearmente com o número de átomos não equivalentes na cela primitiva sendo, portanto, ideal para tratar sistemas complexos que não apresentam periodicidade ou que possuem um grande número de átomos não equivalentes por cela primitiva. Podemos, por exemplo, estudar de forma autoconsistente a estrutura eletrônica das vizinhanças de uma impureza com um custo computacional apenas cinco ou seis vezes maior que o de um metal puro. O método aqui proposto tem a vantagem adicional de ser fisicamente transparente.

Para avaliarmos a eficácia do método, comparamos nossos resultados autoconsistentes obtidos para a liga cristalina Zr_2Fe com os resultados obtidos pelo processo autoconsistente de espaço recíproco. O material em questão tem uma estrutura cristalina simples com seis átomos por cela primitiva e o cálculo de estrutura eletrônica pode ser resolvido por métodos usuais de espaço recíproco. A presença do Fe com sua banda *d* estreita e com uma alta densidade de estados no nível de Fermi tornará o processo de convergência não trivial.

ABSTRACT

In this work we have proposed a first-principles self-consistent method which allows us to perform electronic structure calculations in real space. The scheme, based on the LMTO -ASA formalism and the Recursion Method, enables us to evaluate the electronic structures of complex systems, with good degree of precision and low computational costs.

Using Zr_2Fe as test case, we compare our real-space results with those obtained in reciprocal space using the standard LMTO - ASA procedure.

The agreement is very good showing the efficiency of the real-space approach. We note that the real-space method developed here presents advantages for the evaluation of local properties and can be applied for non-periodic systems. For instance, we can describe the electronic structure in a large region around a substitutional impurity with very little cost. If we consider five shells around the impurity the cost in real-space will be about seven times the cost of the calculation for a mono atomic system.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Como sabemos, os elétrons em condições normais governam, em grande parte a nível microscópico, as propriedades físicas e químicas dos materiais. Portanto, para entender melhor tais propriedades e para fazermos uso delas (construção de melhores: imãs, super-condutores, semi-condutores etc), faz-se necessário realizarmos um cálculo de estrutura eletrônica.

Procedimentos razoavelmente simples baseados no espaço recíproco têm sido usados para descrever com sucesso a estrutura eletrônica de materiais contendo poucos átomos por cela primitiva. No entanto, ultimamente tem crescido o interesse, tanto do ponto de vista tecnológico como acadêmico, por materiais com estrutura complexa - seja por ter um grande número de átomos por cela primitiva, seja pela ausência de simetria, pela presença de vacâncias ou impurezas e/ou no caso de cálculos de superfícies. Em tais sistemas, os métodos de primeiros princípios baseados no espaço recíproco são inadequados pelos custos computacionais envolvidos que crescem, aproximadamente, com o cubo do número de átomos não equivalentes na cela primitiva. Em tais situações é conveniente o uso de tais métodos implementados no espaço direto. Para tanto, seria interessante um método que tratasse em pé-de-igualdade as bandas s , p e d e, que o Hamiltoniano do sistema fosse do tipo fortemente ligado, isto é, que as interações entre os vizinhos muito distantes pudessem ser desprezados.

Em 1984, Andersen et al^[1] propuseram, em termos de uma base teórica sólida, o formalismo LMTO-ASA *tight-binding* que satisfazia os requisitos citados acima bem como, tinha a vantagem de

ser fisicamente transparente.

A Hamiltoniana nesse formalismo é descrita em termos dos chamados parâmetros de potencial que dependem do potencial em cada sítio e; da constante de estrutura que depende somente da posição em que os átomos se encontram.

Desta forma, para se obter a Hamiltoniana do sistema teríamos que calcular autoconsistentemente os parâmetros de potencial sítio-a-sítio no material. Tal tarefa é usualmente feita por procedimentos autoconsistentes de espaço recíproco, o que restringe os cálculos a materiais com estrutura simples (materiais periódicos com um número não muito grande de átomos por cela) e dificilmente aplicáveis a materiais de grande interesse como: sistemas magnéticos complexos, materiais amorfos, superfícies etc. Assim, seria interessante um cálculo autoconsistente de espaço direto para tais sistemas.

Fujiwara^[18] foi o primeiro a fazer um cálculo de estrutura eletrônica de espaço direto usando o formalismo LMTO-ASA em conjunção com o Método de Recorrência. Ele efetuou os cálculos para um binário amorfo composto de 20% de Ferro e de 80% de Boro. No entanto, o sistema escolhido foi extremamente complexo e, na época, não se tinha uma maneira exata de se obter a constante de estrutura. Assim, ele usou para os termos *off site* (elementos fora da diagonal principal) uma constante de estrutura parametrizada sugerida por O. K. Andersen^[1]. E os termos *on site* foram obtidos a partir de uma média ponderada entre os termos de uma fcc, bcc e hcp. Mais tarde, o uso dessa aproximação para os termos *on site* provocou um erro bastante grande na posição relativa das bandas do Ferro e do Boro.

Desta forma, não foi possível fazer uma autoconsistência sítio a sítio. A autoconsistência foi feita para um átomo médio de Boro e um átomo médio de Ferro. Assim, o termo de Madelung foi obtido para o átomo médio obtido a partir das curvas RDF. Com isto, ele considerou que o potencial de Madelung fosse igual para todos os átomos de Ferro e para todos os átomos de Boro do aglomerado, ignorando por completo as variações locais do potencial.

Além disso, o sistema foi considerado como não magnético quando se sabia que sendo um material magnético deveria ter sido feito um cálculo autoconsistente de spin polarizado.

Tais fatos fazem com que este primeiro trabalho esteja longe de ser considerado um cálculo de estrutura local. Mas não queremos desmerecer este trabalho precursor que apesar das falhas que todos nós estamos sujeitos tem um importância histórica importantíssima. Baseados no trabalho de Fujiwara é que pudemos corrigir algumas de suas falhas e elaboramos um método autoconsistente de espaço direto para o cálculo dos parâmetros de potencial do formalismo LMTO-ASA. Esperamos que o presente trabalho venha ser um passo importante no estabelecimento de um método autoconsistente de espaço direto iniciado por Fujiwara devido a importância que tal método representa.

Para testarmos o método proposto confrontaremos nossos resultados com os obtidos pelo método de espaço recíproco para a liga cristalina Zr_2Fe .

O procedimento LMTO-ASA parametrizado, onde a Hamiltoniana é descrita em termos dos parâmetros de potencial dos elementos puros e a posição relativa das bandas é fixada usando o deslo-

camento de banda rígida, tem sido usado^[19,20] com sucesso para descrever propriedades de ligas de metal de transição densamente empacotados. No entanto, quando a transferência de carga é razoável tal aproximação não é verdadeira. Pretendemos verificar se a parametrização funciona bem no caso da liga cristalina Zr_2Fe .

A liga cristalina foi escolhida por vários motivos que descreveremos no capítulo IV, mas um dos principais foi pela presença de uma alta densidade de estados na banda d o que pode nos gerar grandes oscilações de carga, dificultando a convergência do processo. Desta forma, o Zr_2Fe caracteriza-se como um bom teste ao método.

No próximo capítulo, dividido em quatro secções, procuramos descrever o formalismo LMT0-ASA desenvolvido por Andersen et al^[1,2,3]. Na secção A, descreveremos o formalismo na base canônica ou tradicional; na secção B, procuraremos descrevê-lo em termos de uma base ortogonal; na secção C, generalizaremos o formalismo para uma base genérica; e, finalmente, na secção D, o formalismo será descrito em termos de uma base localizada chamada *tight-binding*.

No capítulo III, primeiramente na secção A, descreveremos como o procedimento autoconsistente é feito no espaço recíproco e, em seguida na secção B, proporemos como tal procedimento pode ser feito no espaço direto.

No capítulo IV, inicialmente explicaremos os motivos pelos quais nos levaram a escolher a liga cristalina Zr_2Fe como corpo de prova para o nosso método. Na secção A, teceremos algumas considerações gerais sobre o material; na secção B, sugerimos um procedimento, baseado no deslocamento de banda rígida que suaviza as oscilações de carga e acelera a obtenção da autoconsistência;

na secção C, partindo-se de um mesmo conjunto de parâmetros de potencial, faremos uma comparação entre os resultados obtidos pelo método de espaço recíproco e os obtidos pelo nosso método a fim de que possamos estabelecer uma margem de erro em nossos resultados e elaboraremos a partir daí um critério de convergência para o método; na secção D, exibiremos os resultados obtidos para o Zr_2Fe partindo-se de uma estimativa bastante grosseira, confrontaremos, em seguida, nossos resultados com os convergidos pelo método recíproco; na secção E.a, descreveremos uma segunda otimização usada quando as variações em $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ não forem muito grandes quando comparadas com os valores obtidos para o material puro; na secção E.b, exibiremos os resultados obtidos para o Zr_2Fe partindo-se de uma estimativa bem mais razoável baseada na parametrização LMT0-ASA. Confrontaremos nossos resultados com os convergidos pelo espaço recíproco e pelo espaço direto (secção D).

Finalmente, no capítulo V, apresentaremos nossas conclusões.

CAPÍTULO II - FORMALISMO LMTO-ASA:

II.A: Formalismo LMTO-ASA na base canônica

II.B: Formalismo LMTO-ASA numa base ortogonal

II.C: Formalismo LMTO-ASA numa base geral

II.D: Formalismo LMTO-ASA numa base localizada

CAPÍTULO II - FORMALISMO LMTO-ASA

O cálculo de estrutura eletrônica pode ser, em geral, iniciado resolvendo-se a equação de Schrödinger para um elétron movendo-se sob o campo do núcleo mais o campo gerado pelos outros elétrons. Este campo inclui as interações eletrostáticas além do termo de correlação e troca ("exchange correlation"). Esses potenciais são, geralmente, determinados por um procedimento autoconsistente que descrevemos de forma sucinta a seguir: a partir de uma estimativa inicial para a densidade de cargas (η), determinamos o potencial correspondente resolvendo-se a equação de Poisson. A este potencial acrescentamos o termo de correlação e troca e, em seguida, resolvemos a equação de Schrödinger para os autoestados de energia E_j do material.

$$(-\nabla^2 + V - E_j) \psi_j(r) = 0 \quad (\text{II.1})$$

Assim, obtemos a função de onda ψ_j . E, conseqüentemente, uma nova distribuição de cargas e um novo potencial a ser corrigido pelo termo de correlação e troca. Fazendo-se uma média ponderada entre o antigo e o novo potencial, encontramos uma nova estimativa para o potencial. Determina-se em seguida, novas funções de onda ψ_j e repete-se o processo até que os campos se tornem consistentes de uma iteração para outra.

Vários métodos se propõem a efetuar da melhor maneira

possível a tarefa acima. Dentre esses, destacamos o LMTO-ASA^{1[1,2,3]} que alia a simplicidade da resolução de um problema de autovalores (usualmente encontrado em métodos de base fixa) com a precisão e conveniência dos métodos de onda parcial, sem que seja necessário, para tanto, utilizar muitas funções de base (utiliza-se um conjunto mínimo de funções s , p , d e, eventualmente f).

Secção II.A - Formalismo LMTO-ASA na base canônica

No formalismo LMTO-ASA, aproximamos as células de Wigner-Seitz por esferas de raios apropriados, de forma a preencherem perfeitamente todo material. Esta aproximação funciona muito bem para materiais densamente empacotados. Nesse método as funções de base são escolhidas usando funções envelopes dadas por orbitais "muffin-tin" (soluções da equação de Schrödinger para um potencial "muffin-tin" isolado). Para compreendermos melhor como tal escolha é feita consideramos uma esfera isolada de raio r_R com um potencial esfericamente simétrico no interior e constante na parte externa da esfera (vide fig. 2.1)^[2,3].

Fig 2.1^[2,3]

a) Exemplo de potencial real para o Ni cristalino.

b) Aproximação Muffin-Tin do potencial representado na Fig 2.1.a

1 Linear Muffin-Tin Orbital in the Atomic Sphere Approximation (LMTO-ASA).

Assume-se como nula a energia cinética dos elétrons na região externa da esfera, de forma que a equação de Schrödinger reduz-se na equação de Laplace cujas soluções são bem conhecidas:

$$Ar^l Y_{l,m}(r) + Br^{-l-1} Y_{l,m}(r)$$

onde $l=0,1,2$; respectivamente caracteriza os orbitais s , p , d .

Devemos desprezar, aqui, a solução r^l visto que ela diverge para grandes valores de r .

O orbital "muffin-tin" é escolhido de forma que as derivadas logarítmicas nos contornos das esferas sejam contínuas. Conforme esquematizado na figura abaixo (Fig. 2.2).

Fig 2.2: Função Envelope

Este conjunto de orbitais "muffin-tin" representam apenas um conjunto de funções envelopes que serão usadas para manter as condições de contorno nas superfícies das esferas.

Para facilitar a compreensão, consideremos apenas a função de base associada ao orbital "muffin-tin" centrado na esfera R . É interessante sempre procurar obter uma função de base a mais próxima possível da solução do problema. Isso pode ser feito,

imaginando a distribuição de esferas de Wigner-Seitz para o problema que queremos resolver e substituindo a parte do orbital "muffin-tin" que penetra no interior das esferas por uma combinação linear de φ e $\bar{\varphi}$ (calculadas para cada esfera não equivalente do material). Pode-se mostrar (Apêndice A) que essas funções além de estarem relacionadas com a solução da equação de Schrödinger no interior das esferas são ortogonais entre si e, aproximadamente ortogonais aos estados de "core". As funções de base assim escolhidas são apropriadas para a solução do problema, o que reduz o número de funções de base necessárias a uma boa descrição do sistema, além de acelerar o processo de convergência. Para fazermos a substituição, é apropriado reescrevermos o orbital "muffin-tin" como uma expansão em multi-pólos em torno de cada sítio R' ($R \neq R'$) de forma a podermos identificar e isolar a parte do orbital correspondente a uma dada esfera R' e substituí-lo por uma combinação linear de $\varphi_{R',1}$ e $\bar{\varphi}_{R',1}$ correspondente. Sendo a uma escala arbitrária (raio de Wigner-Seitz médio, parâmetro de rede etc) a expansão do orbital centrado em R na região da esfera centrada em R' pode ser escrita como:

$$\left[\frac{r_R}{a} \right]^{-1-1} Y_{1,m}(r_R) = \sum_{1',m'} \left[\frac{r_{R'}}{a} \right] \frac{Y_{1',m'}(\hat{r}_{R'})}{2(2\ell'+1)} S_{R'1',m';R1m}^0 \quad (\text{II.2})$$

onde $r_R = r - R$

Os coeficientes $S_{R'1',m';R1m}^0$ são conhecidos e só dependem da estrutura do material, isto é, da posição dos sítios não importando qual o átomo (Fe, Zr, Mo ...) que possa estar presente neles.

Podemos, agora, substituir as soluções do orbital

"muffin-tin", na região em torno de um sítio genérico R' , por um combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ de forma que esta possua a mesma derivada logarítmica da função envelope (de forma a conservarem a continuidade e a diferenciabilidade), isto é, $-\ell-1$; para a esfera centrada em R e ℓ para as outras esferas.

Assim, nossa função de base, no formalismo LMTO-ASA pode ser escrita como:

$$\chi_{Rlm}^0 = \begin{cases} \Phi_{Rlm}^- & , r \leq \Delta_R \\ -\left[\frac{\Delta_{R'}}{a} \right]^{l'} \left[\frac{a}{\Delta_{R'}} \right]^{-l-1} \frac{\Phi_{R',l',m'}^+(r_{R'})}{2(2\ell'+1)\Phi_{R',l',m'}^+(\Delta_{R'})} S_{R',l',m',Rlm}^0 \Phi_{Rlm}^-(\Delta_R) & r \geq \Delta_R \end{cases} \quad (\text{II-3})$$

onde:

$$\begin{cases} \Phi^- = \varphi + \omega_- \dot{\varphi} \\ \Phi^+ = \varphi + \omega_+ \dot{\varphi} \end{cases} \quad \text{e } \omega_- \text{ e } \omega_+ \text{ são escolhidos de forma que } \Phi^- \text{ e } \Phi^+ \text{ tenham, respectivamente, derivadas logarítmicas iguais a } -\ell-1 \text{ e } \ell.$$

Para simplificarmos a notação acima, seguiremos a literatura^[2,3] relacionando $\Phi_{R',l',m'}^+(\ell',r)$ e Φ_{Rlm}^- com os seguintes parâmetros de potencial:

$$\Delta_{Rl}^{1/2} = \left[\frac{a}{\Delta_R} \right] \left[\frac{a}{2} \right]^{1/2} \Phi_{Rl}^-(\Delta_R) \quad (\text{II.5.1})$$

$$Q_{Rl}^{-1} \Delta_{Rl}^{1/2} = 2(2\ell+1) \left[\frac{a}{\Delta_R} \right] \left[\frac{a}{2} \right]^{1/2} \Phi_{Rl}^+(\Delta_R) \quad (\text{II.5.2})$$

Com isto, nossa função de base χ^0 será reescrita como:

$$\chi^{\circ} = \begin{cases} \Phi_{Rlm}^{-}, & r \leq \Delta_R \\ -\sum_{R',l',m'} \Phi_{R',l',m'}^{+} (Q_{Rl',m'}^{-1} \Delta_{R',l',m'}^{1/2}) S_{R',l',m',Rlm}^{\circ} \Delta_{Rlm}^{1/2} \end{cases} \quad (\text{II.6.1})$$

ou na notação (vetorial) de Dirac:

$$|\chi^{\circ}\rangle^{\infty} = |\Phi^{-}\rangle - |\Phi^{+}\rangle (Q^{-1} \Delta^{1/2})^{-1} S^{\circ} \Delta^{1/2} \quad (\text{II.6.2})$$

onde: $\begin{cases} | \rangle^{\infty} \text{ é definido no espaço todo} \\ | \rangle \text{ é definido somente dentro da esfera} \end{cases}$

Como a função de base χ° é uma combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ ela pode ser reescrita em termos dos coeficientes o° e h° relacionados com as grandezas acima e determinados pelas condições de contorno nas superfícies das esferas, isto é:

$$\chi_{Rlm}^{\circ}(\mathbf{r}) = \sum_{R',l',m'} \left[\varphi_{Rlm} \left[1 + o_{Rlm}^{\circ} h_{Rlm,R',l',m'}^{\circ} \right] + \dot{\varphi} h_{Rlm,R',l',m'}^{\circ} \right] Y_{l',m'}(\hat{\mathbf{r}}_R) \quad (\text{II.7})$$

A combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ foi escrita propositadamente da maneira acima, visto que as constantes o° e h° possuem significados físicos importantes como veremos adiante.

Escrevendo a parte radial da função de base em termos da notação de Dirac, temos:

$$|\chi^{\circ}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle (1 + o^{\circ} h^{\circ}) + |\dot{\varphi}\rangle h^{\circ} \quad (\text{II.8})$$

Calculemos a matriz de overlap da função de base dada acima:

$$\begin{aligned} O^{\circ} = \langle \chi^{\circ} | \chi^{\circ} \rangle &= \left[(1 + o^{\circ} h^{\circ})^{\dagger} \langle \varphi | + h^{\circ \dagger} \langle \dot{\varphi} | \right] \left[|\varphi\rangle (1 + o^{\circ} h^{\circ}) + |\dot{\varphi}\rangle h^{\circ} \right] = \\ &= (1 + o^{\circ} h^{\circ})^{\dagger} (1 + o^{\circ} h^{\circ}) + h^{\circ \dagger} \langle \dot{\varphi}^2 \rangle h^{\circ} \end{aligned}$$

$$\therefore \mathcal{O}^0 = (1 + o^0 h^0)^\dagger (1 + o^0 h^0) + h^{0\dagger} p h^0 \quad (\text{II.9})$$

onde usamos que:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \quad (\text{A.2})$$

$$\langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 0 = \langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle \quad (\text{A.3})$$

$$p = \langle \dot{\varphi}^2 \rangle \quad (\text{A.13})$$

Sabe-se^[2] que a última parcela da equação (II.9) pôde ser desprezada, visto que além do termo p_{R1} ser pequeno (vide apêndice A), ele aparece multiplicado pelo autovalor de h ($\epsilon_j - \epsilon_\nu$) ao quadrado que geralmente é insignificante. Obviamente, isso vai depender do material a ser estudado e da precisão exigida aos resultados.

Assim, a matriz de overlap pode ser reescrita como:

$$\mathcal{O}^0 = \langle \varphi | \varphi \rangle = (1 + o^0 h^0)^\dagger (1 + o^0 h^0) \quad (\text{II.11})$$

Calculando a matriz Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} H^0 &= \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V | \chi^0 \rangle = \\ &= (1 + o^0 h^0)^\dagger \langle \varphi | -\nabla^2 + V | \dot{\varphi} \rangle (1 + o^0 h^0) + (1 + o^0 h^0)^\dagger \langle \varphi | -\nabla^2 + V | \varphi \rangle h^0 + \\ &+ h^{0\dagger} \langle \dot{\varphi} | -\nabla^2 + V | \varphi \rangle (1 + o^0 h^0) + h^{0\dagger} \langle \dot{\varphi} | -\nabla^2 + V | \varphi \rangle h^0 = \\ &= (1 + o^0 h^0)^\dagger h^0 + \epsilon_\nu (1 + o^0 h^0)^\dagger \mathcal{O} (1 + o^0 h^0) + h^0 \epsilon_\nu \mathcal{O} (1 + o^0 h^0) \end{aligned}$$

$$H^0 = h^0 + (o^0 h^0)^\dagger h^0 + \epsilon_\nu \mathcal{O} \quad (\text{II.12})$$

onde usamos que:

$$(-\nabla^2 + V) | \varphi \rangle = \epsilon_\nu | \varphi \rangle \quad (\text{A.1})$$

$$(-\nabla^2 + V) | \dot{\varphi} \rangle = | \varphi \rangle \quad (\text{A.4, com } u=1)$$

Da equação (II.11), vemos que o^0 dá o grau de ortogonalidade da base. Se, para algum material o^0 fosse nulo a base em

questão seria ortogonal. Nesse caso, h^o estaria diretamente relacionada com a Hamiltoniana através da equação (II.12). No entanto, na base canônica, dificilmente o^o será nulo.

Substituindo a matriz de overlap em termos de o^o e h^o na equação (II.12), temos:

$$H^o = h^o + (o^o h^o)^\dagger h^o + \varepsilon_\nu + o^o h^o \varepsilon_\nu + (o^o h^o)^\dagger \varepsilon_\nu + (o^o h^o)^\dagger o^o h^o \varepsilon_\nu$$

Portanto, na base canônica, a solução do problema é obtida resolvendo-se a equação de autovalores e autovetores abaixo:

$$(H^o - E\mathcal{O})b^o = 0 \quad (II.13)$$

Secção II.B - Formalismo LMT0-ASA na base ortogonal

Seria interessante construirmos uma base ortogonal, isto é, uma base com $\mathcal{O} = 1$. Isso simplificaria o nosso trabalho de determinar os autovetores e os autovalores da equação acima (II-13).

Analisando a matriz de overlap (II.11) é fácil perceber que podemos contruir uma base ortogonal Θ a partir de χ^o , ou seja, multiplicando-a por $(1 + o^o h^o)^{-1}$ à esquerda:

$$|\Theta\rangle = |\chi^o\rangle (1 + o^o h^o)^{-1} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (1 + o^o h^o)^{-1} =$$

$$|\Theta\rangle = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h \quad (II.14)$$

onde definimos: $h = h^o(1 + o^o h^o)$

Nessa nova base, quando desprezamos o termo $h^\dagger \langle \dot{\varphi}^2 \rangle h$, a matriz de overlap é idêntica a matriz identidade.

$$0 = \langle \Theta | \Theta \rangle = \left[\langle \varphi | + h^\dagger \langle \dot{\varphi} | \right] \left[| \varphi \rangle + | \dot{\varphi} \rangle h \right] = 1 \quad (\text{II.15})$$

Assim, a base em questão é ortogonal.

Calcularemos, a seguir, a matriz Hamiltoniana para esta base:

$$H = \langle \Theta | -\nabla^2 - V | \Theta \rangle = h^\dagger \langle \dot{\varphi} | -\nabla^2 - V | \varphi \rangle + h \langle \dot{\varphi} | -\nabla^2 - V | \varphi \rangle + \langle \varphi | -\nabla^2 - V | \varphi \rangle + \langle \varphi | -\nabla^2 - V | \dot{\varphi} \rangle h = \epsilon_\nu + h$$

$$H = \epsilon_\nu + h \quad (\text{II.16})$$

E, recaímos num problema de autovalores e autovetores:

$$(H - E)b = 0 \quad (\text{II.17})$$

Podemos, neste momento, determinar os autovetores (b_{Rlm}) e os autovalores E da Hamiltoniana $H = h - \epsilon_\nu$. Assim, temos para uma dado elétron j :

$$b_j^\dagger h b_j = b_j^\dagger (H - \epsilon_\nu) b_j = b_j^\dagger (\epsilon_j - \epsilon_\nu) b_j = \epsilon_j - \epsilon_\nu = \omega_j \quad (\text{II.18})$$

E, as funções de onda, na representação ortogonal, são dadas por:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{Rlm} \Theta_{Rlm}(\mathbf{r}_R) b_{Rlm,j} = \sum_{Rlm} \left(\sum_{R'l'm'} \varphi_{Rlm} + \dot{\varphi}_{R'l'm'} h_{Rlm,R'l'm'} \right) b_{Rlm,j} Y_{lm}$$

Como h é uma matriz diagonal, a somatória em $R'l'm'$ desaparece e, finalmente temos:

$$\psi_j = \sum_{Rlm} (\varphi_{Rlm}(\mathbf{r}) + \dot{\varphi}_{Rlm}(\mathbf{r})(\epsilon_j - \epsilon_\nu)) b_{Rlm,j} Y_{lm} =$$

$$\psi_j = \sum_{Rlm} \varphi_R(\epsilon_j, r) b_{Rlm,j} Y_{lm} \quad (\text{II.19})$$

onde usamos o fato de que $h_b = (\epsilon_j - \epsilon_v)b$

É interessante notar, da expressão acima, que ψ_j pode ser vista como uma série de Taylor de uma expansão de ondas parciais.

Nesta tese, usaremos essencialmente a base ortogonal. Aproveitaremos, portanto, para deduzirmos algumas expressões que utilizaremos futuramente.

A seguir, obteremos a expressão que relaciona a densidade de elétrons - $\eta(r)$ - com os momentos da densidade de estados definidos abaixo e, que possuem um papel importantíssimo no formalismo conforme veremos no capítulo III.

Partindo da definição da densidade do número de elétrons (densidade de probabilidades) por spin num dado ponto a uma distância r do sítio R e, fazendo-se uma média esférica:

$$\eta(r) = \frac{\sum_{\substack{\text{ocup} \\ \epsilon_j}} |\psi_j(\epsilon_j, r)|^2}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi} \quad \begin{array}{l} \text{soma sobre todos os estados} \\ \text{ocupados} \end{array}$$

Podemos reescrevê-la em termos da densidade de estados projetada substituindo ψ_j pela expressão (II.19):

$$\eta(r) = (4\pi)^{-1} \sum_{\substack{\epsilon_j, l, \epsilon_j, l}} \varphi^*(\epsilon_j, r) \varphi(\epsilon_j, r) \sum_m b_{Rlm,j}^* b_{Rl'm',j} \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\Omega$$

onde $\varphi(\epsilon_j, r)$ é a expansão em série de Taylor da onda parcial, que

aqui levamos em conta somente os termos até segunda ordem em $\epsilon_j - \epsilon_\nu$.

Usando a ortogonalidade dos harmônicos esféricos podemos omitir as somatórias com índices linha. E, devido ao grande número de autoestados, podemos transformar a somatória em energia em integral.

$$\eta(r) = (4\pi)^{-1} \sum_l \int_1^{\epsilon_f} \varphi_{Rl}^2(\epsilon_j, r) \sum_m |b_{Rlm,j}|^2 d\epsilon_j \quad (\text{II.20})$$

onde ϵ_f é o nível de Fermi a partir do qual os estados não estão ocupados.

Fazendo um artifício de cálculo e, usando a definição da densidade de estados projetada por spin $\left[N_{Rl}(\epsilon) \equiv \sum_j \delta(\epsilon - \epsilon_j) \sum_m |b|^2 \right]$, podemos escrever $\eta(r)$ da seguinte maneira:

$$\eta_R(r) = (4\pi)^{-1} \sum_l \int_1^{\epsilon_f} \varphi_{Rl}^2(\epsilon, r) N_{Rl}(\epsilon) d\epsilon$$

Podemos, agora, reescrever essa expressão em termos dos momentos da densidade de estados definidos como:

$$m_{Rl}^{(q)} = \int_1^{\epsilon_f} (\epsilon - \epsilon_\nu)^q N_{Rl}(\epsilon) d\epsilon$$

Usamos a visão da função de base como uma expansão de ondas parciais e considerando apenas termos até segunda ordem em $(\epsilon - \epsilon_\nu)$, como fizemos acima, a densidade de elétrons pode ser reescrita como:

$$\eta_R(r) = (4\pi)^{-1} \sum_I \int^{\epsilon_f} (\varphi + \dot{\varphi} (\epsilon - \epsilon_\nu) + 0.5 \ddot{\varphi} (\epsilon - \epsilon_\nu)^2) N_{R1}(\epsilon) d\epsilon$$

$$\text{onde} \begin{cases} \varphi_{R1} = \varphi_{R1}(\epsilon, r) \big|_{\epsilon_\nu} \\ \dot{\varphi}_{R1} = \dot{\varphi}_{R1}(\epsilon, r) \big|_{\epsilon_\nu} \\ \text{e assim por diante} \end{cases}$$

Mantendo apenas os termos até segunda ordem em $\epsilon - \epsilon_\nu$:

$$\eta_R(r) = (4\pi)^{-1} \sum \left[m_{R1}^{(0)} \varphi_{R1} + 2 m_{R1}^{(1)} \varphi_{R1} \dot{\varphi}_{R1} + m_{R1}^{(2)} (\dot{\varphi}_{R1}^2 + \varphi_{R1} \ddot{\varphi}_{R1}) \right] \quad (\text{II.21})$$

Como, geralmente, escolhemos ϵ_ν como o centro de gravidade da banda ocupada, o primeiro momento da densidade de estados ($m^{(1)}$) torna-se nulo e, a densidade de carga na esfera pode ser reescrita como:

$$\eta_R(r) = (4\pi)^{-1} \sum \left[M_{R1}^{(0)} \varphi_{R1} + M_{R1}^{(2)} (\dot{\varphi}_{R1}^2 + \varphi_{R1} \ddot{\varphi}_{R1}) \right] \quad (\text{II.22})$$

Secção II.C - Formalismo LMTO-ASA na base geral.

Assim como foi possível construir a base ortogonal Θ , multiplicando a função de base tradicional χ^0 por uma matriz apropriada (isto é, usando uma combinação linear da antiga função base - eq. II.14) é factível^[2,3] a construção de uma base geral usando combinações lineares apropriadas de bases conhecidas (a ortogonal, por exemplo).

Assim, tomando-se o cuidado de trocarmos o e h , respectivamente, por $\bar{o}$ e $\bar{h}$, esta base geral pode ser escrita por analogia com a base Θ como:

$$|\bar{\chi}\rangle = |\varphi\rangle (1 + \bar{o} \bar{h}) + |\dot{\varphi}\rangle \bar{h} \quad (\text{II.23.1})$$

visto que a forma (combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$) é geral^[2].

Comparando o termo em φ na base $|\Theta\rangle$ com o correspondente em $|\bar{\chi}\rangle$ vemos que a expressão (II.23.1) que define a base geral pode ser obtida a partir da base ortogonal pela transformação:

$$|\Theta\rangle = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h = |\chi\rangle (1 + \bar{o} \bar{h})^{-1} \quad (\text{II.23.2})$$

Vamos expressar, em seguida, a Hamiltoniana ortogonal em termos dessa base geral; o que pode ser feito comparando os termos em $|\dot{\varphi}\rangle$ nas bases Θ e $\bar{\chi}$:

$$h = \bar{h} (1 + \bar{o} \bar{h})^{-1} \quad (\text{II.24})$$

Assim, a Hamiltoniana na base ortogonal expressa em termos de uma base genérica pode ser escrita como:

$$H = \bar{h} (1 + \bar{o} \bar{h})^{-1} + \epsilon_{\nu} \quad (\text{II.25.1})$$

No caso de $\bar{o} \bar{h}$ ser pequeno, podemos expandir $(1 + \bar{o} \bar{h})^{-1}$ em série de potências de $\bar{o} \bar{h}$ e a Hamiltoniana pode ser reescrita como:

$$H = h (1 - \bar{o} \bar{h} + \bar{o} \bar{h} \bar{o} \bar{h} + \dots) + \epsilon_{\nu} \quad (\text{II.25.2})$$

Na maioria dos casos basta irmos até primeira ordem para obtermos resultados com uma precisão razoável, isto é:

$$H^{(1)} = \bar{h} + \epsilon_{\nu} \quad (\text{II.26.1})$$

No caso de $\bar{o} \bar{h}$ ser pequeno podemos obter resultados mais precisos, principalmente, para as bandas Δ e ρ ; considerando os termos de segunda e terceira ordem.

Podemos determinar (vide apêndice B) que:

$$\bar{h} = \bar{C} - \epsilon_{\nu} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (\text{B.20})$$

$$\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1} \quad (\text{B.8})$$

e

$$\bar{o} = \frac{\bar{Q} - Q}{\Delta^{1/2} \bar{\Delta}^{1/2}} \quad (\text{B.25})$$

No apêndice B, mostramos que os parâmetros da base geral podem ser escritos em termos dos parâmetros C , $\Delta^{1/2}$ e Q da base ortogonal através da expressão abaixo:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - \epsilon_{\nu}}{\Delta} \right] = \frac{\bar{C} - \epsilon_{\nu}}{C - \epsilon_{\nu}} \quad (\text{B.24})$$

E os parâmetros C , ϵ_{ν} , Δ e Q são obtidos da literatura ou calculados autoconsistentemente.

A base é definida em termos de $\bar{Q}$, ou alternativamente, em termos de $\bar{o}$. Por exemplo, na base ortogonal $\bar{o} = 0$ ($\bar{Q} = Q$) e na base canônica $\bar{Q} = 0$.

Secção II.D - Formalismo LMTO-ASA numa base localizada

Vimos, na secção anterior, que o valor do parâmetro $\bar{Q}$ define a base em questão. Seria interessante determinar quais seriam esses valores de forma que a base em questão fosse a mais localizada possível, isto é, de forma que as interações entre os vizinhos mais próximos fossem suficientes para uma boa descrição do sistema. Em outras palavras, que a constante de estrutura $\bar{S}$ levasse em conta somente as interações entre primeiros e segundos vizinhos.

A matriz Hamiltoniana descrita em termos dessa base mais localizada será do tipo esparsa o que possibilita o uso do Método de Recorrência (vide apêndice C) que é ideal para se trabalhar no espaço direto.

Determinou-se^[2], por tentativa e erro os valores de $\bar{Q}$ de forma que na construção da Hamiltoniana somente fôssem considerados os primeiros e segundos vizinhos. E, observou-se que esses parâmetros, praticamente, não variavam com o elemento químico considerado. Os valores obtidos para $\bar{Q}^{*2}$ encontram-se tabelados abaixo:

$$\begin{aligned}\bar{Q}_s &= 0.3485 \\ \bar{Q}_p &= 0.05303 \\ \bar{Q}_d &= 0.010714 \\ \bar{Q}_l &= 0; \quad l \geq 3\end{aligned}$$

E, a Hamiltoniana de primeira ordem é escrita como:

$$H^{(1)} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}$$

com $\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1}$

onde $\bar{Q}$ assume os valores expostos acima (II.27).

Na forma acima, o cálculo da Hamiltoniana de primeira ordem na base ortogonal expressa em termos dos parâmetros da base "tight-binding" (mais localizada) se divide em duas partes:

i) só depende da estrutura do material ($\bar{S}$), visto que $\bar{Q}$ é constante.

ii) depende somente do potencial ($\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$)

São dois problemas em separado que discutiremos nos

^{2*} Nota: A notação barra passa a representar a base localizada e, não mais uma base genérica.

próximos capítulos como iremos resolvê-los.

CAPÍTULO III - MÉTODO DE AUTOCONSISTÊNCIA NO ESPAÇO

DIRETO.

III.A: Descrição do procedimento no espaço recíproco.

III.B: Descrição do procedimento no espaço direto.

i) Determinação de $\bar{S}$

ii) Deteminação dos parâmetros de potencial.

CAPÍTULO III - MÉTODO DE AUTOCONSISTÊNCIA NO ESPAÇO DIRETO

Vimos no capítulo anterior que para determinação da estrutura eletrônica a partir de primeiros princípios é necessário um procedimento autoconsistente. Este procedimento é usualmente implementado no espaço recíproco, ideal para tratar sistemas cristalinos periódicos com um número razoável de átomos (da ordem de 10) na cela primitiva. No entanto, quando se deseja tratar sistemas cristalinos complexos com um grande número de átomos por cela ou sistemas sem simetria, o espaço " k " não é adequado devido aos custos computacionais do processo e/ou da necessidade de um número excessivo de posições de memória. Assim, neste trabalho, procuramos adaptar o procedimento LMTO-ASA ao espaço direto. Antes de detalharmos o procedimento de espaço direto por nós desenvolvido, gostaríamos de descrever em linhas gerais o procedimento utilizado no LMTO-ASA de espaço recíproco de última geração desenvolvido pelo Dr. Michael Methfessel no Max Planck Institut (Stuttgart) e implementado na USP pelo nosso grupo.

Secção III.A - Descrição do procedimento no espaço recíproco

Como veremos adiante o critério de convergência no procedimento autoconsistente citado acima, está baseado na variação dos momentos da densidade de estados e das derivadas logarítmicas da função de onda em cada esfera, enquanto que a maioria dos métodos se baseiam na variação do potencial entre duas iterações consecutivas. Na verdade, pode-se mostrar que no formalismo LMTO-ASA, dados os momentos da densidade de estados e a derivada

logarítmica da solução da equação de Schrödinger dentro da esfera, o potencial fica univocamente determinado. Assim, o formalismo LMTO-ASA, na versão por nós utilizada, também está baseado na autoconsistência do potencial. No entanto, com o uso dos momentos da densidade de estados e das derivadas logarítmicas o processo autoconsistente é simplificado e acelerado. Além disso, como veremos mais tarde, o uso dos momentos nos auxilia a desenvolver uma intuição com respeito ao comportamento dos parâmetros de potencial, que são funções destas grandezas (momentos e derivada logarítmica).

Iniciamos o processo de autoconsistência com uma estimativa razoável para os momentos da densidade de estados e para derivada logarítmica da função de onda para cada uma das esferas não equivalentes do cristal. Para obter o potencial compatível com os momentos dados, é utilizado o seguinte método:

Usando uma função tentativa para a densidade de cargas (η), podemos calcular o potencial eletrostático (V_H) correspondente a densidade de cargas dada resolvendo-se a equação de Poisson^{1*} em unidades atômicas de Rydberg:

* Na resolução da equação de Schrodinger escolhemos o potencial nulo nos contornos das esferas. Tal escolha é razoável nesta parte do processo visto que estamos considerando as esferas como isoladas. No entanto, quando as esferas começarem a interagir entre si deveremos corrigir a escala de energia em cada esfera pelo termo de Madelung (vide apêndice F). De forma que o potencial no contorno seja o real.

$$\nabla^2 V_H(r) = -8\pi\eta(r) \quad (3.1)$$

A este potencial (V_H) somamos o termo de correlação e troca (V_{xc}) que também é função da densidade local de cargas e, a contribuição do núcleo $\left[V_N = -\frac{2Z}{r} \right]$ do átomo em questão:

$$V = V_H + V_{xc} + V_N \quad (3.2)$$

Usando as condições de contorno expressas em termos da derivada logarítmica (valor que estimamos no início do processo) e do potencial resultante (V), resolvemos a equação de Schrödinger determinando as funções de onda (φ) dentro de cada esfera:

$$(-\nabla^2 + V)\varphi = \epsilon_v \varphi \quad (A.1)$$

De posse da função de onda e de suas derivadas (primeira e segunda) em relação a energia e dos momentos da densidade de estados (fixados por nós no início do processo), podemos calcular uma nova densidade de cargas:

$$\eta_R = \frac{1}{4\pi} \sum_1 \left[M_{R1}^{(0)} \varphi_{R1} + M_{R1}^{(2)} (\varphi_{R1} + \varphi_{R1} \bar{\varphi}_{R1}) \right] \quad (3.3)(2.22)$$

onde $\left[\begin{array}{l} M^{(0)} \text{ e } M^{(2)} \text{ são os momentos da densidade de estados} \\ \text{relativos ao centro de gravidade da banda ocupada.} \\ \dot{\varphi}, \ddot{\varphi} \text{ são, respectivamente, a primeira e segunda derivada} \\ \text{de } \varphi \text{ em relação a energia calculadas numa dada energia } \epsilon_v \end{array} \right.$

Se a diferença entre o novo e o antigo valor da densidade de cargas for maior que uma dada quantia (tolerância), fazemos uma média ponderada entre a nova e a antiga densidade de cargas obtendo-se assim, uma nova estimativa para η :

$$\eta = \beta \eta_{\text{novo}} + (1 - \beta) \eta_{\text{velho}} \quad (3.4)$$

($0 < \beta \leq 1$) geralmente entre 0.1 e 0.3

Com esta nova estimativa para a densidade de cargas, podemos calcular um novo potencial, novas funções $\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}$ e nova densidade de cargas. Repetimos o ciclo até que a densidade de cargas se torne consistente de um ciclo para outro. Quando isto ocorrer tomamos as funções $\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}$ consistentes para cada esfera.

Com as funções $\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}$; contruímos a Hamiltoniana ($H^0 = C^0 + \Delta^{01/2} S^0 \Delta^{01/2}$) do sistema no espaço "k" para que possamos resolver a seguinte equação de autovalores:

$$(\mathcal{H}^k - E(k)I)b(k) = 0 \quad (3.5)$$

Na verdade, teremos k equações de autovalores (onde k é o número de vetores tomados na primeira zona de Brillouin) para

resolvermos. Assim, teremos que diagonalizar k matrizes $(\mathcal{H}^k - E(k)O)$ de dimensão $9N \times 9N$, já que temos nove orbitais ($l=0, m=0$; $l=1, m=-1, 0, 1$; $l=2, m=-2, -1, 0, 1, 2$) e N átomos por cela.

O trabalho de diagonalizar as matrizes cresce aproximadamente com cerca do cubo do número de átomos por cela. E, quando este número é considerável este trabalho torna-se impraticável, embora, o número de matrizes a diagonalizar (número de pontos k 's) diminua visto que, o volume da cela recíproca é inversamente proporcional ao da direta $\left[V^k = \frac{8\pi}{V^r} \right]$. Este é um dos grandes problemas de se calcular materiais com um grande número de átomos por cela no espaço recíproco.

Conseguindo-se diagonalizar as matrizes, obteremos os autovetores $b_{RL,j}(k)$ e, em seguida, os novos momentos da densidade de estados.

Converte-se os momentos para a escala de energia do centro de gravidade da banda ocupada $\left[E_1^B = \frac{m_1^{(1)}}{m_1^{(2)}} \right]$:

$$m_1^{(0)} \longrightarrow M_1^{(0)} \quad (3.6.1)$$

$$m_1^{(1)} \longrightarrow M_1^{(1)} = 0 \quad (3.6.2)$$

$$m_1^{(2)} \longrightarrow M_1^{(2)} = m_1^{(2)} - 2E_1^B m_1^{(1)} + E_1^B m_1^{(2)} \quad (3.6.3)$$

E, calcula-se o novo valor da derivada logarítmica (vide apêndice E). Com isto, terminamos uma iteração do processo autoconsistente.

Se os novos momentos diferirem dos antigos por uma quantidade maior que a requerida, faz-se uma média ponderada entre:

- i) os novos e os antigos momentos
 ii) a nova e antiga derivada logarítmica

$$M^{(0)} = (1 - \beta) M_{\text{NOVO}}^{(0)} + \beta M_{\text{VELHO}}^{(0)} \quad (3.7.1)$$

$$M^{(2)} = (1 - \beta) M_{\text{NOVO}}^{(2)} + \beta M_{\text{VELHO}}^{(2)} \quad (3.7.2)$$

$$P_{\ell} = (1 - \beta) P_{\ell \text{ NOVO}} + \beta P_{\ell \text{ VELHO}} \quad (3.7.3)$$

β geralmente assume o valor 0.1

Repete-se o processo até que os momentos sejam consistentes de uma iteração para outra. Quando a consistência é obtida devemos deslocar a escala de energia de cada átomo da cela (parâmetros C, ϵ_v) pelo potencial de Madelung correspondente, visto que na resolução do problema o potencial foi considerado zero.

Na figura abaixo (fig 3.1) esquematizamos o processo auto-consistente de espaço recíproco:

Fig 3.1:

ESQUEMA DO PROCESSO DE AUTOCONSISTÊNCIA NO ESPAÇO RECÍPROCO

Como vimos no capítulo II, a construção da Hamiltoniana de primeira ordem ($\bar{H}^{(1)} = \bar{C} + \bar{A}^{1/2} \bar{S} \bar{A}^{1/2}$) descrita em termos dos parâmetros da base localizada se divide em duas etapas:

i) determinação da constante de estrutura $\bar{S}$

A contante de estrutura $\bar{S}$ do espaço direto oferece algum trabalho na sua determinação. Embora, ela seja invariante durante todo o processo, isto é, só temos que calculá-la uma única vez para a estrutura do material em questão e armazená-la em seguida. Para sua determinação, temos que calcular a matriz inversa $(1 - \bar{Q} S^0)^{-1}$; visto que a constante de estrutura $\bar{S}$ é dada por:

$$\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1} \quad (B.8)$$

A matriz acima com dimensão $9N \times 9N$ (onde N é o número de átomos do aglomerado, geralmente, da ordem de 1000) torna tal tarefa não muito agradável. No entanto, mostrou-se que devido ao fato de $\bar{S}$ ser localizada, no cálculo do termo "onsite" (elementos da diagonal principal) e nas interações de primeiros vizinhos, poderia se considerar somente um "cluster" bem menor (cerca de 20 átomos) em torno de um dado átomo.

O problema reduz-se, portanto, a inverter um matriz de dimensões 180×180 (equivalente a 20 átomos com 9 orbitais cada) para cada átomo não equivalente do material.

Com cada átomo ligado aos primeiros vizinhos (da ordem de 12), temos apenas $1.2 \cdot 10^4$ blocos (9×9) não nulos numa matriz

de 10^6 blocos (9x9). Assim, a matriz $\bar{S}$ é bastante esparsa.

ii) Determinação dos parâmetros de potencial

A determinação dos parâmetros de potencial é feita por um procedimento autoconsistente, implementado no espaço direto, que passaremos a descrever:

Partimos, como no espaço "k", de uma estimativa inicial para os momentos da densidade de estados e para derivada logarítmica da função de onda. Repetimos o processo do espaço "k" nas esferas isoladas, isto é, obtemos as funções de onda φ e suas derivadas $\dot{\varphi}$ e $\ddot{\varphi}$ correspondentes aos momentos e a derivada logarítmica dada para cada esfera do material. Com isto, calculamos os parâmetros de potencial ortogonais (C, Δ , Q) através das fórmulas definidas no capítulo anterior (eqs II.5.1,2) e a partir destes obtemos os parâmetros de potencial na base mais localizada necessários para construção da Hamiltoniana através da fórmula de conversão abaixo:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - \epsilon_v}{\Delta} \right] = \left[\frac{\bar{C} - \epsilon_v}{C - \epsilon_v} \right] \quad (B.24)$$

Devido ao fato de a constante de estrutura relacionar apenas os vizinhos mais próximos, a Hamiltoniana adquire, no espaço direto, um caráter esparsa. Aproveitando-se desse fato, utilizamos o método de recorrência (descrito no apêndice C), desenvolvido por R. Haydock^[5], aliado ao terminador de Beer & Pettifor^[6] (vide apêndice D) para calcularmos os novos momentos da densidade de estados. Assim, estamos substituindo a diagonalização das k matrizes 9N X 9N (k - número de pontos k's na zona de

Brillouin) do processo autoconsistente de espaço recíproco, pela solução de um único problema de autovalores (com dimensões bem maiores) no espaço direto. As vantagens, como já destacamos, é o crescimento linear do custo com o número de átomos não equivalentes e a possibilidade de aplicação a sistemas sem simetria. Aqui, notamos que no espaço direto o conceito de átomos não equivalentes muda um pouco, nos dando uma vantagem adicional. Consideremos uma estrutura hcp, por exemplo, conforme esquematizada abaixo:

Esquema de uma rede hcp^[7].

Os dois átomos da base estão representados pelas esferas pretas.

No espaço "k" (espaço recíproco) os dois átomos da base (esferas pretas) são diferentes por ter vizinhos equivalentes em direções diferentes. No entanto, a densidade de estados é a mesma para os dois e para efeito de autoconsistência no espaço direto eles são idênticos. Como só precisamos de grandezas escalares (densidade de estados, η etc) o espaço direto pode nos poupar muito trabalho.

Com a densidade de estados total obtida pelo terminador de Beer & Pettifor calculamos o nível de Fermi do material $\left[\int^{\epsilon_f} \text{DOS}(\epsilon) d\epsilon = \text{carga de valência do material} \right]$. A partir da densidade de estados projetadas (para as bandas s , p e d - metal de transição) podemos calcular os momentos no nível de Fermi.

$$\begin{aligned}
m_{R,1}^{(0)} &= \int^{\epsilon_f} \text{DOS}_{R,1} d\epsilon \\
m_{R,1}^{(1)} &= \int^{\epsilon_f} \epsilon \text{DOS}_{R,1} d\epsilon \\
m_{R,1}^{(2)} &= \int^{\epsilon_f} \epsilon^2 \text{DOS}_{R,1} d\epsilon
\end{aligned}
\quad \text{onde} \quad \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_f \text{ é o nível de Fermi do} \\ \text{material obtido quando} \\ \text{numa determinação da energia} \\ \epsilon_f \text{ o número de ocupação seja} \\ \text{igual a carga de valência do} \\ \text{mesmo.} \end{array} \right.$$

Calculamos a energia que dá o centro de gravidade da banda ocupada:

$$E_{R,1}^B = \frac{m_{R,1}^{(1)}}{m_{R,1}^{(0)}} \quad (3.8)$$

E, em relação a ela, os momentos da densidade de estados de forma que, o primeiro momento da densidade de estados seja zero:

$$M_{R,1}^{(0)} = m_{R,1}^{(0)} \quad (3.6.1)$$

$$M_{R,1}^{(1)} = 0 \quad (3.6.2)$$

$$M_{R,1}^{(0)} = m_{R,1}^{(0)} - 2 E^B m_{R,1}^{(1)} + E^{B^2} m_{R,1}^{(0)} \quad (3.6.3)$$

E, em seguida o novo valor da derivada logarítmica (P_ℓ - vide apêndice E). Com $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ ; podemos calcular, para cada esfera não equivalente, novos parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{A}^{1/2}$ pelo processo acima exposto. Porém, como no espaço recíproco, deveremos corrigir o potencial nos contornos das esferas (suposto nulo para esferas isoladas) pelo potencial real devido a interação das outras esferas deslocando a escala de energia pelo termo de Madelung (vide apêndice F). Na figura abaixo (Fig 3.2) esquematizamos o processo autoconsistente de espaço direto.

Fig 3.2
ESQUEMA DO PROCESSO DE AUTOCONSISTÊNCIA NO ESPAÇO DIRETO

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E CONCLUSÕES

IV.A: Dados sobre o material

IV.B: Primeira otimização usando o deslocamento de banda rígida.

IV.C: Estabelecimento do critério de convergência do procedimento autoconsistente.

IV.D: Resultados Autoconsistentes a partir de uma estimativa grosseira.

IV.E: Autoconsistência a partir dos parâmetros puros

IV.E.a: Segunda otimização usando um processo de linearização.

IV.E.b: Resultados autoconsistentes para o Zr_2Fe a partir dos parâmetros puros.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para testarmos o método autoconsistente em espaço direto por nós desenvolvido (vide capítulo III), faremos vários testes tomando como corpo de prova o material cristalino Zr_2Fe . Utilizaremos, para tanto, a Hamiltoniana ortogonal em primeira ordem em energia descrita em termos dos parâmetros de potencial *tight-binding*:

$$H^{(1)} = \bar{C} + \bar{A}^{-1/2} \bar{S} \bar{A}^{-1/2} \quad (\text{II.28})$$

E a função de onda dada por:

$$\psi_j = \sum_{Rlm} \left[\varphi_{Rlm}(r) + \dot{\varphi}_{Rlm}(r) (\epsilon - \epsilon_\nu) \right] b_{Rlm,j} Y_{lm} \quad (\text{II.19})$$

O Zr_2Fe foi escolhido por vários motivos entre os quais destacamos:

i) Ter, do ponto de vista de espaço direto, dois átomos não equivalentes. Isto é o mínimo necessário para que possa haver transferências de cargas e, conseqüentemente, que o termo de Madelung se torne necessário. Assim, um sistema monoatômico cristalino não seria útil como este, pois não haveria transferência de carga entre as esferas do material e o termo de Madelung não precisaria ser incluído.

ii) Por haver uma certa intimidade com o material que foi

objeto de estudo para o cálculo do gradiente de campo elétrico no Fe (cálculos parametrizados)^[8].

iii) Embora o Zr_2Fe seja um sistema relativamente simples, ele apresenta as complicações na convergência que podem ocorrer em sistemas com alta densidade de estados no nível de Fermi, como é o caso da banda d do Fe. Isto significa que podemos ter oscilações de cargas significativas para pequenos deslocamentos no centro de banda dificultando a convergência do processo. Este problema aparece com frequência em materiais com estruturas complexas. Desta forma, o Zr_2Fe pode vir a simular os problemas que comumente encontraremos futuramente.

iv) Dispomos de resultados autoconsistentes no espaço recíproco para material em questão que serão úteis para estabelecer a precisão do nosso método.

v) O material é um bom exemplo das vantagens em termos de simetria do espaço direto: no espaço recíproco temos seis átomos não equivalentes por célula primitiva enquanto que no espaço direto, como vimos, eles se reduzem a dois.

A seguir, vamos nos familiarizar com mais alguns dados sobre o material em estudo.

Secção IV.A - Dados sobre o material

O material cristalino Zr_2Fe forma uma estrutura tetragonal^[9] com os seguintes parâmetros de rede:

$$\begin{aligned} a &= 6.385 \text{ \AA} \\ b &= 6.385 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{IV.A.1})$$

$$c = 5.596 \text{ \AA}$$

Tendo doze átomos por célula convencional (sendo oito átomos de Zr e quatro de Fe) de volume a^2c ($=228.14 \text{ \AA}^3$) e seis átomos por célula primitiva: sendo quatro de Zr e dois de Fe, cujas posições em Angstrom são (vide fig. 4.1):

$$\begin{aligned} (0.00; 0.00; 1.40) &\gg \text{Fe} \\ (0.00; 0.00; 4.20) &\gg \text{Fe} \\ (1.10; 4.30; 0.00) &\gg \text{Zr} \\ (-1.10; 2.09; 0.00) &\gg \text{Zr} & (\text{IV.A.6}) \\ (4.30; -1.10; 0.00) &\gg \text{Zr} \\ (2.09; 1.10; 0.00) &\gg \text{Zr} \end{aligned}$$

Desta forma, o volume da célula primitiva é metade do da convencional, ou seja $114.07 \text{ \AA}^3$.

Fig 4.1 : Cella primitiva da liga cristalina

E, os raios de Wigner-Seitz para os elementos da liga são:

$$\Delta_{\text{Fe}} = 2.646 \text{ u.a} = 1.400 \text{ \AA} \quad (\text{IV.A.3})$$

$$\Delta_{\text{Zr}} = 3.324 \text{ u.a} = 1.759 \text{ \AA} \quad (\text{IV.A.4})$$

De modo que o raio de Wigner-Seitz médio da liga é dado por:

$$4/3 \pi \Delta_{\text{M}}^3 = 4/3 \pi \left[\frac{\Delta_{\text{Fe}}^3 + 4\Delta_{\text{Zr}}^3}{6} \right] \Rightarrow \Delta_{\text{M}} = 3.1298 \text{ u.a} = 1.6562 \text{ \AA} \quad (\text{IV.A.5})$$

Outras duas informações importantes são as estruturas eletrônicas dos átomos de Fe e Zr neutros:

$$\text{Fe (Z=26): } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6 4s^2} \quad (\text{IV.A.6})$$

$$\text{Zr (Z=40): } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^6 4d^4} \quad (\text{IV.A.7})$$

As sublinhas acima representam a camada de valência do Fe e do Zr resultando em oito elétrons de valência para o Fe e quatro para cada Zr; perfazendo dezesseis elétrons na camada de valência da liga Zr_2Fe , ou seja:

$$Q_{\text{VFe}} = 8 e^- \quad \text{ou} \quad \overset{\text{por spin}}{\downarrow} q_{\text{VFe}} = 4 e^- \quad (\text{IV.A.8})$$

$$Q_{\text{VZr}} = 4 e^- \quad \text{ou} \quad q_{\text{VZr}} = 2 e^- \quad (\text{IV.A.9})$$

$$Q_{\text{VZr}_2\text{Fe}} = 16 e^- \quad \text{ou} \quad q_{\text{VZr}_2\text{Fe}} = 8 e^- \quad (\text{IV.A.10})$$

A fim de minimizarmos o número de iterações necessárias

a autoconsistência, desenvolvemos otimizações que passaremos a descrever.

Secção IV.B - Primeira otimização usando o deslocamento de Banda Rígida

Para otimizarmos o processo de autoconsistência reduzindo o número de vezes que teríamos que usar o método de Recorrência (estágio que possui o custo mais elevado do processo), elaboramos um passo intermediário que procura melhorar as estimativas de $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$ para a próxima iteração (I+1) do processo autoconsistente.

No final da I-ésima iteração teremos calculado os parâmetros de potencial para a nova iteração (I+1):

$$C^I, \epsilon_v^I, \Delta^{1/2 I}, Q^I, \bar{C}^I, \bar{\Delta}^{1/2 I}$$

Com os novos parâmetros de potencial $\bar{C}^I$ e $\bar{\Delta}^{1/2 I}$ construiríamos uma nova Hamiltoniana - $H^{(1)}$ com ajuda da constante de estrutura $\bar{S}$ (invariante durante o processo de autoconsistência). Normalmente o próximo passo seria usar o método de Recorrência e o terminador de Beer & Pettifor para obter os novos momentos. No entanto, quando a densidade de estados no nível de Fermi é alta, como é o caso da densidade de estados da banda *d* do Fe, essa pode não ser a melhor maneira de proceder, uma vez que podemos ocasionar flutuações de cargas significativas devido ao deslocamento do centro de banda. Isto perturbaria o processo de convergência. Para evitarmos tais oscilações propomos o procedimento abaixo:

A nova densidade de estados projetada da banda R1 da I-ésima iteração está centrada em $\bar{C}_{R1}^I$. Se os efeitos de hibridização fossem pequenos a forma da densidade de estados projetada não mudaria, simplesmente seria deslocada de $\bar{C}_{R1}^I - \bar{C}_{R1}^{I-1}$.

Assim, tomamos:

$$\bar{C}^{J=1} = \bar{C}^I$$

$$VMAD^{J=1} = VMAD^I$$

$$C^{J=1} = C^I$$

$$\epsilon_{\nu}^{J=1} = \epsilon_{\nu}^I$$

$$Q^{J=1} = Q^I$$

E, em seguida, transladamos rigidamente as bandas de energia R1 de $\bar{C}_{R1}^I - \bar{C}_{R1}^{I-1*1}$ (note que foi com $\bar{C}_{R1}^{I-1}$ que calculamos o último conjunto de coeficientes a e b² pelo método de Recorrência, portanto, é em relação a ele que o deslocamento deve ser tomado).

Desta maneira, a forma da densidade de estados projetada não muda. Há apenas uma translação devido ao novo valor do centro de banda conforme mostra a figura abaixo.

Não estamos fazendo correções na largura de banda R1 devi-

^{1*1} Já shiftados pelo potencial de Madelung correspondente.

do aos novos valores de $\bar{\Delta}_{RI}^{1/2}$ já que as variações obtidas nesse parâmetro, em geral, são insignificantes.

Com estes deslocamentos nas densidades de estados projetadas, teremos uma nova densidade de estados total e, em consequência, novos valores para $M^{(0)J}$, $M^{(2)J}$ e E_B^J . E, em seguida, novos valores para^{*2}:

$$\begin{array}{c} VMAD^J \\ P_\ell^J \\ \epsilon_\nu^J, C^J, \Delta^{1/2J}, Q^J \\ \bar{C}^J, \bar{\Delta}^{1/2J} \end{array}$$

Então, soma-se $VMAD^J$ a $\bar{C}^J$ (conforme discutido no capítulo III) e, recalcula-se um novo deslocamento na densidade de estados projetada. Repetimos este procedimento um dado número de vezes ou até que os parâmetros de potencial difiram entre dois J's consecutivos por uma quantidade menor que a requerida.

No final, teremos determinado os valores dos parâmetros de partida para a próxima iteração (I+1) do nosso processo autoconsistente:

^{*2} P.S: Maiores detalhes no capítulo III.

$$\bar{C}_{R1}^I = \bar{C}_{R1}^J$$

$$\bar{\Delta}_{R1}^{1/2 I} = \bar{\Delta}_{R1}^{1/2 J}$$

$$C_{R1}^I = C_{R1}^J$$

$$\Delta_{R1}^{1/2 I} = \Delta_{R1}^{1/2 J}$$

$$\epsilon_{\nu}^I = \epsilon_{\nu}^J$$

$$Q_{R1}^I = Q_{R1}^J$$

$$M_{R1}^{(0) I} = M_{R1}^{(0) J}$$

$$M_{R1}^{(2) I} = M_{R1}^{(2) J}$$

Os valores acima são assumidos como partida para a próxima iteração, no caso a (I+1).

É importante frisar que durante o método de deslocamento de banda rígida não estamos levando em conta efeitos de hibridização. Esses serão somente considerados na próxima iteração do processo autoconsistente, mais precisamente no método de Recorrência.

Nos casos de baixas transferências de carga podemos, em geral, fazer mais uma otimização. No entanto, deixaremos por discuti-la mais adiante, na secção IV.E quando formos apresentar os resultados autoconsistentes para o Zr_2Fe obtidos a partir dos parâmetros de Fe e Zr puros (neutros).

Secção IV.C - Estabelecimento do critério de convergência do processo autoconsistente

Antes de iniciarmos o processo de autoconsistência preci-

samos estabelecer um critério de convergência (critério de parada). Para tanto, é necessário termos uma idéia dos erros envolvidos em nossos cálculos, uma vez que não faria sentido persistirmos com uma autoconsistência em que os resultados entre duas iterações consecutivas diferissem menos que os erros envolvidos.

Para obtermos tais erros, compararemos nossos resultados com os obtidos por um método autoconsistente em espaço recíproco^[10]. Para tanto, utilizaremos uma mesma Hamiltoniana para ambos (equação 11.28).

Como o método de espaço "k" é inadequado para tratar sistemas aperiódicos escolhemos uma liga cristalina para os testes, que como vimos trata-se do Zr_2Fe .

Usando os parâmetros de potenciais autoconsistentes obtidos pelo método autoconsistente em espaço recíproco para o Zr_2Fe , obtivemos, via método de Recorrência e terminador de Beer & Pettifor, a densidade de estados e a partir dela os momentos $M^{(0)}$ e $M^{(2)}$. Comparando-os (TAB 4.1) com os obtidos pelo método de espaço "k", vemos que os maiores erros encontram-se nos números de ocupações (momento zero da densidade de estados), principalmente, nos da banda d. Tais erros, no caso de se utilizar vinte coeficientes a e b^2 (LL = 20) são de centésimos de elétrons (~ 0.02).

TAB 4.1 - COMPARAÇÃO ENTRE OS MOMENTOS OBTIDOS PELO METODO DE ESPAÇO $K^{[10]}$ E PELO MÉTODO DE RECORRÊNCIA

Fe					
RECUR		LMTO ^[10]			
$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	$dM_{R-L}^{(0)}$	$dM_{R-L}^{(2)}$
0.7247	0.0058	0.7185	0.0059	0.0062	-0.0001
0.6290	0.0049	0.6381	0.0049	-0.0091	0.0000
6.5567	0.0212	6.5809	0.0210	-0.0242	0.0002

Zr					
RECUR		LMTO ^[10]			
$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	$dM_{R-L}^{(0)}$	$dM_{R-L}^{(2)}$
0.7098	0.0070	0.7063	0.0069	0.0035	0.0001
0.7302	0.0055	0.7364	0.0055	-0.0062	0.0000
2.6048	0.0144	2.5875	0.0141	0.0173	0.0003

Além disso, verificamos que o terminador de Beer & Pettifor apresenta uma flutuação no número de ocupação de acordo com o número (LL) de coeficientes (a e b^2) do método de Recorrência (vide apêndices C e D). Esta flutuação é da ordem de centésimos de elétrons (~ 0.05 para a banda d do Fe). Esta flutuação é sensivelmente reduzida se aumentarmos o valor de LL ou se utilizarmos o terminador de Nex (vide apêndice D). No caso do terminador de Nex^[11], tomando peso de 0.5 para o pico próximo ao nível de Fermi, a flutuação é reduzida mas a concordância com os resultados de espaço "k" é pior. Além disso, é sabido que o terminador de Nex não se presta ao cálculo dos momentos da densidade de estados excluindo-se o momento zero (número de ocupação). No entanto, a precisão obtida pelo terminador de Beer & Pettifor é suficiente para obtermos, com uma boa precisão, as grandezas comumente desejadas (gradiente de campo elétrico, momento magnético etc).

Assim, nos restringiremos as mudanças da ordem de 0.05 entre os números de ocupações de duas iterações consecutivas. Isto é, entre as ocupações que determinam o novo conjunto de parâmetros de potencial responsáveis pela construção da Hamiltoniana da próxima iteração e, os momentos obtidos a partir dessa nova Hamiltoniana.

Secção IV.D - Resultados autoconsistentes a partir de uma estimativa grosseira

Na secção anterior, estabelecemos uma tolerância máxima na variação entre os números de ocupação de uma iteração para outra, de forma que tais resultados sejam considerados autoconsistentes dentro da precisão oferecida pelo método.

Estabelecido o critério de parada, iniciamos o processo de autoconsistência a partir de uma estimativa bastante grosseira para o primeiro e segundo momentos da densidade de estados e para derivada logarítmica (vide tabela 4.2) para os elementos Fe e Zr da liga Zr_2Fe .

TAB 4.2 - VALORES USADOS COMO PARTIDA PARA O PROCESSO AUTOCONSISTENTE ESTIMATIVA GROSSEIRA

Fe			Zr		
$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	P_ℓ	$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	P_ℓ
0.6000	0.0000	0.5000	0.6000	0.0000	0.5000
0.6000	0.0000	0.5000	0.6000	0.0000	0.5000
6.8000	0.0000	0.5000	2.8000	0.0000	0.5000

Nota-se que adotamos o valor 0.5 para todos os parâmetros P_ℓ , isto é, adotamos como estimativa inicial o valor médio que essa

grandeza pode assumir (como pode ser visto no apêndice E, P_ℓ está limitada ao intervalo $0 < P_\ell < 1$). Já para o segundo momento como tais grandezas são muito pequenas, adotamos como estimativa inicial o valor zero. E, finalmente, para os números de ocupações adotamos um valor relativamente pequeno ($= 0.6$) para as bandas Δ e ρ e, para a banda d a parte dos elétrons de valência, isto é, de forma que somadas as ocupações das bandas Δ , ρ e d o valor encontrado seja idêntico ao número de elétrons na camada de valência do material em questão.

Chamamos a atenção para o fato de que na prática uma estimativa mais razoável seria partir dos parâmetros do material puro, isto é, do Fe cristalino puro para o Fe no Zr_2Fe e, do Zr cristalino puro para o Zr da liga. Mas, nesta situação já estaríamos tão próximos da autoconsistência que não seria um teste tão representativo em termos de convergência. Preferimos, portanto, partir de uma estimativa bastante grosseira que procurasse simular alguns problemas como: alta transferência de carga, oscilações durante a convergência etc que poderemos encontrar em sistemas complexos. Mostraremos, futuramente, que em se tratando de sistemas metálicos compactos, os parâmetros dos elementos puros que formam a liga já são boas estimativas que justificam o uso de uma Hamiltoniana LMT0-ASA parametrizada, onde os parâmetros de potencial dos elementos da liga são substituídos, respeitando certas regras bem definidas, pelos respectivos parâmetros do elemento puro.

A partir da estimativa inicial dada para $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ ; determinamos os parâmetros de potencial $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{-1/2}$ conforme discutimos no capítulo III. E a partir destes, determinamos novos momentos da

densidade de estados e a energia do centro de gravidade da banda ocupada (E_B) com auxílio do método de Recorrência e do terminador de Beer & Pettifor. Fazemos a mistura entre os momentos recém calculados e os momentos da iteração anterior (no caso da primeira iteração tais momentos são aqueles com que iniciamos o processo). E, com os parâmetros de potencial C , $\Delta^{1/2}$ etc da iteração anterior e com o novo valor de E_B (já "deshiftado" do potencial de Madelung da iteração anterior - vide apêndice F), calculamos o novo valor de P_ℓ e misturamos com o valor encontrado na iteração anterior.

De posse dos novos valores de $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ , determina-se novos parâmetros de potencial $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$ e, repetimos o processo até que os números de ocupações correspondentes aos parâmetros de potencial utilizados para construção da Hamiltoniana da próxima iteração difiram por menos de 0.05 das ocupações obtidas a partir dessa nova Hamiltoniana. Como pode ser visto pelas tabelas (TAB 4.3 a TAB 4.5) e pelos gráficos (Graf 4.1 a Graf 4.10; vide, também, os gráficos da densidade projetada Graf G.A.1 a Graf G.A.60 no apêndice G) a estimativa inicial é bastante ruim quando comparada com os resultados autoconsistentes no espaço recíproco. Mas após algumas iterações a densidade de estados já se assemelham bastante com as obtidas através dos parâmetros autoconsistentes do método de espaço recíproco. Nota-se que a partir da quarta iteração o gráfico da densidade de estados já está bem próximo do convergido. E, nas próximas iterações ela não se modificará substancialmente apenas oscilando (transladando) entre a densidade de estados obtida a partir dos parâmetros de potencial autoconsistente de espaço recíproco.

Podemos verificar (Graf 4.1 a Graf 4.10 e, Graf G.A.1 a

Graf G.A.60) que a oscilação citada acima vai diminuindo a medida que cresce o número de iterações.

É importante notar, também, que a otimização usando a aproximação de banda rígida se mostrou bastante eficaz. Como podemos ver no gráfico (Graf 4.1), o deslocamento de banda rígida conseguiu colocar o centro de banda aproximadamente na posição correta. Além disso, conseguimos uma melhora no conjunto dos momentos que pode ser representados pela melhora nos valores obtidos para as transferências de carga (TAB 4.3).

TAB 4.3 - TRANSFERÊNCIAS DE CARGA PARTINDO DE UMA ESTIMATIVA GROSSEIRA

	DQ(Fe)					
I	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6
1	0.1811	0.2857	-0.1437	0.2148	0.1783	0.1457
2	0.0178	-0.0220	-0.0338	-0.0409	-0.0466	-0.0516
3	0.0107	0.0329	0.0283	0.0169	0.0066	0.0034
4	-0.0716	-0.0812	-0.0817	-0.0805	-0.0791	-0.0779
5	-0.0397	-0.0748	-0.0841	-0.0851	-0.0835	-0.0823
6	-0.1045	-0.1085	-0.1042	-0.0993	-0.0944	-0.0905
7	-0.0732	-0.0460	-0.0348	-0.0278	-0.0227	-0.0179
8	-0.0585	-0.0646	-0.0658	-0.0651	-0.0643	-0.0635
9	-0.0412	-0.0393	-0.0414	-0.0441	-0.0466	-0.0482
10	-0.0637	-0.0681	-0.0685	-0.0682	-0.0675	-0.0677
CONV	-0.0625					

Nas tabelas TAB 4.4 e TAB 4.5 encontram-se os números de ocupações obtidos, respectivamente, para o Fe e para o Zr iteração

por iteração. Antes de tecermos alguns comentários sobre os resultados apresentados nessas tabelas, vamos explicar melhor o que cada coluna das mesmas representa. Na coluna intitulada IN RECUR estão dispostos os números de ocupações correspondentes aos parâmetros de potencial com que foram utilizados para um novo cálculo da densidade de estados. Os novos números de ocupações^{*3} obtidos a partir dessa nova densidade de estados estão tabelados na coluna intitulada OUT RECUR. Na coluna intitulada OUT-IN, calculamos as diferenças entre os números de ocupações de OUT RECUR e IN RECUR. Na quinta coluna (DIF IN'S), expusemos as diferenças obtidas entre os números de ocupações obtidos em IN RECUR de uma dada iteração com a anterior. O mesmo foi feito com os momentos obtidos na coluna OUT-RECUR, cujos resultados encontram-se na coluna DIF OUT'S. Na sétima coluna (IN-CON), apresentamos as diferenças obtidas entre os números de ocupações de IN-RECUR e os valores convergidos de espaço recíproco. Procedimento análogo foi feito com os momentos obtidos em OUT-RECUR e os convergidos (coluna OUT-RECUR). Finalmente, expusemos os erros quadráticos médios obtidos entre os números de ocupações de: OUT-IN (O-I), IN-CON (I-C), e OUT-CON (O-C). Nestas tabelas (TAB 4.4 e TAB 4.5) encontram-se os resultados obtidos nas onze iterações do processo de autoconsistência partindo de uma estimativa grosseira.

^{3*} *Tais valores não estão misturados com os valores da iteração anterior.*

TAB 4.4 - NÚMEROS DE OCUPAÇÕES OBTIDOS PELO PROCESSO DE
 AUTOCONSISTÊNCIA PARTINDO-SE DE UMA ESTIMATIVA GROSSEIRA
 Fe em Zr_2Fe

I	RECUR	OUT RECUR	OUT-IN	DIF IN'S	DIF OUT'S	IN-CONV	OUT-CON	ERRO	QUAD
1	0.600	0.795	0.195	-	-	-0.119	0.076	O-I	0.560
	0.600	0.548	-0.052	-	-	-0.038	-0.090	I-C	0.084
	6.800	8.468	1.668	-	-	0.219	1.887	O-C	0.630
2	0.676	0.795	0.029	0.076	-0.090	-0.043	0.014	O-I	0.476
	0.485	0.548	-0.116	-0.115	0.053	-0.153	-0.037	I-C	0.145
	6.985	8.468	-1.424	0.185	-2.907	0.404	-1.020	O-C	0.340
3	0.714	0.705	0.041	0.017	0.029	-0.026	0.015	O-I	0.183
	0.579	0.601	0.030	0.094	0.008	-0.059	-0.029	I-C	0.038
	6.676	5.561	-0.547	-0.309	1.662	0.095	0.642	O-C	0.214
4	0.714	0.734	0.002	0.021	-0.018	-0.005	-0.003	O-I	0.260
	0.559	0.609	0.175	-0.020	0.125	-0.079	0.096	I-C	0.054
	6.724	7.223	-0.759	0.048	-1.258	0.143	-0.616	O-C	0.208
5	0.719	0.716	0.014	0.005	0.017	0.000	0.014	O-I	0.121
	0.612	0.734	0.002	0.053	-0.120	-0.026	-0.024	I-C	0.009
	6.591	5.965	-0.363	-0.133	0.989	0.010	0.373	O-C	0.125
6	0.728	0.733	-0.003	0.009	-0.008	0.009	0.006	O-I	0.089
	0.601	0.614	0.044	-0.011	0.031	-0.037	0.007	I-C	0.013
	6.589	6.954	-0.264	-0.002	-0.629	0.008	-0.256	O-C	0.085
7	0.728	0.725	-0.003	0.000	0.006	0.009	0.012	O-I	0.057
	0.628	0.645	0.000	0.027	-0.017	-0.010	-0.010	I-C	0.010
	6.554	6.325	-0.170	-0.035	0.399	-0.027	0.143	O-C	0.048
8	0.729	0.731	-0.008	0.001	-0.010	0.010	0.002	O-I	0.139
	0.623	0.628	0.019	-0.005	0.014	-0.015	0.004	I-C	0.017
	6.630	6.724	-0.417	0.076	-0.511	0.049	-0.368	O-C	0.123
9	0.725	0.721	-0.008	-0.004	0.012	0.006	0.014	O-I	0.080
	0.644	0.642	-0.022	0.021	-0.020	0.006	-0.016	I-C	0.005
	6.567	6.213	-0.238	-0.063	0.592	0.014	0.224	O-C	0.075
10	0.728	0.733	-0.004	0.003	-0.009	0.009	0.005	O-I	0.053
	0.627	0.622	-0.009	-0.017	0.014	-0.011	-0.002	I-C	0.007
	6.597	6.805	-0.159	0.030	-0.367	0.016	-0.143	O-C	0.048
11	0.727	0.724	-	-0.001	-	0.008	-	O-I	-
	0.633	0.636	-	0.006	-	-0.005	-	I-C	0.004
	6.572	6.438	-	-0.025	-	-0.009	-	O-C	-

TAB 4.5 - NÚMEROS DE OCUPAÇÕES OBTIDOS PELO PROCESSO DE AUTOCONSISTÊNCIA PARTINDO-SE DE UMA ESTIMATIVA GROSSEIRA
Zr em Zr_2Fe

I	RECUR	OUT RECUR	OUT-IN	DIF IN'S	DIF OUT'S	IN-CONV	OUT-CON	ERRO QUAD	
1	0.600	0.832	0.232	-	-	-0.101	0.126	O-I	0.328
	0.600	0.397	-0.203	-	-	-0.137	-0.340	I-C	0.091
	2.800	1.865	-0.935	-	-	0.212	00.793	O-C	0.270
2	0.715	0.819	0.104	0.115	-0.013	0.009	0.113	O-I	0.171
	0.589	0.624	0.035	-0.011	0.227	-0.148	-0.113	I-C	0.051
	2.623	3.124	0.501	-0.177	1.259	0.035	0.536	O-C	0.186
3	0.756	0.734	-0.022	0.041	-0.085	0.050	0.028	O-I	0.091
	0.617	0.598	-0.019	0.028	-0.026	-0.120	-0.139	I-C	0.048
	2.653	2.382	-0.271	0.030	-0.742	0.065	-0.206	O-C	0.083
4	0.748	0.740	-0.008	-0.008	0.006	0.042	0.034	O-I	0.091
	0.645	0.742	0.097	0.028	0.144	-0.092	0.005	I-C	0.034
	2.605	2.861	0.256	-0.048	0.479	0.017	0.273	O-C	0.092
5	0.740	0.710	-0.030	-0.008	-0.030	0.034	0.004	O-I	0.058
	0.673	0.682	0.009	0.028	-0.060	-0.064	-0.055	I-C	0.027
	2.626	2.456	-0.170	0.021	-0.405	0.038	-0.132	O-C	0.048
6	0.729	0.719	-0.010	-0.011	0.009	0.023	0.013	O-I	0.030
	0.707	0.751	0.044	0.034	0.069	-0.030	0.014	I-C	0.014
	2.605	2.683	0.078	-0.021	0.227	0.017	0.095	O-C	0.032
7	0.722	0.708	-0.014	-0.007	-0.011	0.016	0.002	O-I	0.025
	0.715	0.716	0.001	0.008	-0.035	-0.022	-0.021	I-C	0.011
	2.608	2.534	-0.074	0.003	-0.149	0.020	-0.054	O-C	0.019
8	0.716	0.718	0.002	-0.006	0.010	0.010	0.012	O-I	0.055
	0.715	0.759	0.044	0.000	0.043	-0.022	0.022	I-C	0.009
	2.578	2.736	0.158	-0.030	-0.202	0.010	-0.148	O-C	0.050
9	0.714	0.705	-0.009	-0.002	-0.013	0.008	-0.001	O-I	0.032
	0.717	0.709	-0.008	0.002	-0.050	-0.020	-0.028	I-C	0.008
	2.600	2.506	-0.094	0.022	-0.230	0.012	-0.082	O-C	0.029
10	0.712	0.713	0.001	-0.002	0.008	0.006	0.007	O-I	0.020
	0.724	0.741	0.017	0.007	0.032	-0.013	0.004	I-C	0.005
	2.588	2.647	0.059	-0.012	0.141	0.000	0.059	O-C	0.020
11	0.711	-	-	-0.001	-	0.005	-	O-I	-
	0.726	-	-	0.002	-	-0.011	-	I-C	0.005
	2.597	-	-	0.009	-	0.009	-	O-C	-

Desta forma, podemos notar que o sistema está tendendo a convergência muito lentamente como atestam os erros quadráticos médios. Embora, nosso critério de convergência não estivesse completamente satisfeito na décima iteração, preferimos dar fim ao proce-

dimento visto que os erros já estavam bastante pequenos. Além do que iremos fazer uma outra autoconsistência partindo de uma estimativa diferente, mas tendo erros quadráticos médios da mesma ordem que os encontramos na décima iteração.

A lentidão na convergência nos faz desconfiar da eficácia da otimização usando o deslocamento de banda rígida depois que as transferências de cargas estão estabilizadas o que se dá aproximadamente a partir da quinta iteração. Talvez pudessemos permanecer somente com a mistura, eliminando o passo intermediário onde utilizamos o deslocamento de banda rígida, retornando com este somente se as oscilações de cargas pudessem comprometer a convergência do processo. Mesmo assim, voltamos novamente a frisar que esta lentidão na convergência era mais ou menos esperada em virtude da péssima estimativa com que iniciamos o processo. Notamos que mesmo para um método de espaço recíproco otimizado, como é o caso dos programas que temos no IFUSP^[10,12], o processo de convergência partindo-se da mesma estimativa inicial levou quinze iterações para convergir.

Secção IV.E - Autoconsistência a partir dos parâmetros puros

Nesta secção, faremos uma autoconsistência partindo da derivada logarítmica do número de ocupação e do segundo momento da densidade de estados do Fe e do Zr puros (vide TAB 4.6).

TAB 4.6 - VALORES USADOS COMO PARTIDA PARA O PROCESSO AUTOCONSISTENTE ESTIMATIVA IDEAL

	$M^{(0)}$	$M^{(2)}$	P_ℓ	$\bar{C}$	$\bar{A}^{1/2}$
Fe	0.6299	0.0095	0.6586	-0.2146	0.3967
	0.7668	0.0104	0.0525	0.6333	0.2726
	6.6033	0.0525	0.7985	-0.1041	0.0893
Zr	0.6687	0.0035	0.6588	-0.1522	0.3412
	0.6544	0.0043	0.3561	0.2424	0.1957
	2.6768	0.0119	0.6498	0.0511	0.1763

Antes, porém, vamos discutir uma outra otimização que utilizaremos em nosso método. Esta otimização surgiu após um estudo que fizemos do comportamento dos parâmetros de potencial com transferências de carga encontradas, usualmente, em materiais amorfos. Este estudo objetivava encontrar uma função simples a partir da qual dados os momentos da densidade de estados e o novo valor da derivada logarítmica os parâmetros de potencial ficavam univocamente determinados. Isto nos pouparia a termos que ficar resolvendo a equação de Schrödinger para cada esfera não equivalente do material e para cada iteração do processo. Além do que não precisaríamos ter que armazenar o potencial (quantidade relativamente grande de pontos para cada esfera não equivalente) como é feito normalmente. Isto representaria uma economia na quantidade de espaço utilizado em disco magnético.

A economia em tempo e espaço se tornam mais importantes em sistemas complexos, onde temos uma grande quantidade de sítios não equivalentes.

Mostraremos, abaixo, que para um determinado intervalo de transferências de carga podemos linearizar a influência dos momentos e das derivadas logarítmicas sobre os parâmetros de potencial, sim-

plificando a determinação dessas grandezas.

Secção IV.E.a - Segunda otimização usando um processo de linearização

Pequenas variações em $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ geram variações nos parâmetros de potenciais PP ($\equiv \epsilon_\nu$, C, $\Delta^{1/2}$, Q) dadas por:

$$dPP_{Rl} = \sum \frac{\partial PP_{Rl}}{\partial M_{Rl}^{(0)}} dM_{Rl}^{(0)} + \frac{\partial PP_{Rl}}{\partial M_{Rl}^{(2)}} dM_{Rl}^{(2)} + \frac{\partial PP_{Rl}}{\partial P_{\ell_{Rl}}} dP_{\ell_{Rl}} \quad (\text{IV.E.a.1})$$

onde PP_{Rl} representa um determinado parâmetro de potencial (C_{Rl} - centro da banda Rl , $\Delta^{1/2}$ - largura da banda Rl), o subscrito "l" representa o número quântico azimutal ($l=0$, banda s; $l=1$ banda p; $l=2$ banda d) e o subscrito R representa um dado sítio do material.

Para obtermos os valores das derivadas parciais é necessário conhecermos o comportamento dos parâmetros de potencial com $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ , em torno de um dado ponto de referência, no caso, o valor dessas grandezas no metal puro. Para tanto, fizemos várias variações em cada um dos nove elementos $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ , mantendo os outros oito constantes e, usamos os programas LMTO-ASA em espaço recíproco para obtermos os novos parâmetros de potencial. Verificamos que tais parâmetros obedeciam um comportamento bastante linear para as variações dadas ($-0.05 \leq dM_1^{(0)} \leq 0.05$; $-0.02 \leq dM_1^{(2)} \leq 0.02$; $-0.03 \leq dP_{\ell_1} \leq 0.03$) em torno dos valores correspondentes ao do metal puro. Dessa forma as derivadas parciais acima são dadas pelos próprios coeficientes angulares das retas obtidas.

Assim, para obter os parâmetros de potencial referentes aos novos valores de $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ ; próximos aos encontrados no metal puro, basta usarmos as relações descritas pela equação (IV.E.a.1) que podem ser expressas pela operação matricial dada abaixo:

$$\begin{array}{c}
 \begin{bmatrix} C_s \\ C_p \\ C_d \\ Q_s^{-1} \\ Q_p^{-1} \\ Q_d^{-1} \\ \Delta_s^{1/2} \\ \Delta_p^{1/2} \\ \Delta_d^{1/2} \end{bmatrix} = \begin{array}{c} \text{MATRIZ DE COEF. ANGULARES} \\ \uparrow \\ \begin{bmatrix} \frac{\partial C_s}{\partial M_{o,s}^{(0)}} & \frac{\partial C_s}{\partial M_{o,p}^{(0)}} & \dots & \frac{\partial C_s}{\partial P_{\ell d}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Delta_d^{1/2}}{\partial M_s^{(0)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_d^{1/2}}{\partial P_{\ell d}} \end{bmatrix} \end{array} \begin{bmatrix} dM_s^{(0)} \\ dM_p^{(0)} \\ dM_d^{(0)} \\ \vdots \\ dP_{\ell p} \\ dP_{\ell d} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} C_s^0 \\ C_p^0 \\ \vdots \\ \Delta_d^{1/2 \ 0} \end{bmatrix} \\
 \downarrow \\
 \text{MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA}
 \end{array}$$

Aqui os parâmetros com super-escrito zero referem-se ao do material puro, isto é, sem qualquer variação em $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_ℓ .

Notamos que a matriz de coeficientes angulares depende apenas do tamanho da esfera ASA e do tipo de átomo (elemento químico). Ela pode ser usada para obter os parâmetros de potencial do átomo em questão não importando em qual sistema ele se encontre, desde que o tamanho da esfera ASA seja compatível e as transferências obtidas nos momentos e na derivada logarítmica estejam dentro do limite com que a matriz de coeficientes angulares foi

calculada.

A matriz de coeficientes angulares para o Fe (com raio de Wigner-Seitz igual a $s_{\text{Fe}} = 1.40 \text{ \AA}$) e para o Zr ($s_{\text{Zr}} = 1.76 \text{ \AA}$) estão dadas abaixo:

Matriz de Coeficientes Angulares para o Fe na liga Zr_2Fe

0.028	0.012	0.120	0.005	0.004	-0.115	1.829	0.031	0.465
0.012	-0.004	0.102	0.005	0.004	-0.117	0.033	2.092	0.461
0.119	0.101	0.360	0.009	0.008	-0.183	0.051	0.045	1.903
0.033	0.018	0.128	0.005	0.004	-0.115	0.025	0.031	0.482
0.038	0.023	0.140	0.005	0.004	-0.115	0.032	-0.125	0.528
0.127	0.109	0.385	0.010	0.008	-0.190	0.052	0.046	1.395
0.007	0.007	0.011	0.000	0.000	0.000	-0.016	-0.001	0.020
0.006	0.006	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.062	0.018
0.007	0.007	0.020	0.000	0.000	-0.005	0.002	0.001	0.055
0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	-0.038	0.000	0.004
0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.024	0.004
-0.002	-0.002	-0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.043

Matriz de Coeficientes Angulares para o Zr na liga Zr_2Fe

0.017	0.013	0.061	0.008	0.014	0.036	1.283	0.009	0.174
0.013	0.008	0.060	0.009	0.016	0.040	0.028	1.639	0.196
0.061	0.060	0.122	0.010	0.019	0.060	0.029	0.008	0.867
0.021	0.017	0.066	0.008	0.014	0.038	0.020	0.009	0.177
0.029	0.027	0.079	0.009	0.016	0.048	0.025	-0.182	0.202
0.088	0.091	0.161	0.012	0.024	0.079	0.033	0.006	0.229
0.006	0.007	0.007	0.000	0.000	0.003	-0.012	-0.001	0.005
0.006	0.007	0.007	0.000	0.000	0.003	0.000	-0.084	0.005
0.011	0.012	0.015	0.008	0.002	0.008	0.001	-0.001	-0.026
0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.006	-0.032	0.000	0.002
0.002	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	-0.037	0.003
0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	-0.030

Secção IV.E.b - Resultados para o Zr_2Fe

Utilizando a otimização proposta na secção anterior e a otimização de banda rígida (Secção IV.A), fizemos uma autoconsistência partindo dos momentos e da derivada logarítmica do material puro (TAB 4.6).

Os resultados podem ser vistos nas tabelas (TAB 4.7 e TAB 4.8) e os gráficos da densidade de estados encontram-se em (Graf 4.11 a Graf 4.13, os gráficos da densidade de estados projetas estão no apêndice G, secção B - Graf G.B.1 a G.B.18). Podemos verificar que os resultados autoconsistentes estão razoavelmente próximos dos elementos puros o que justifica a parametrização comumente utilizada em ligas cristalinas, isto é, a utilização dos parâmetros de potencial do elemento puro como se fossem dos correspondentes elementos da liga. No entanto, o mesmo não vale para sistemas complexos como: vacâncias, sistemas magnéticos, superfícies etc onde o estudo de propriedades locais são importantes. Assim, quando formos tratar de tais sistemas, o método aqui proposto se torna essencial. Podemos adiantar que resultados preliminares com tais sistemas já foram tomados^[13,14] e os são muito bons.

TAB 4.7 - NÚMEROS DE OCUPAÇÕES OBTIDOS PELO PROCESSO DE AUTOCONSISTÊNCIA PARTINDO-SE DE UMA ESTIMATIVA IDEAL
Fe em Zr_2Fe

I	IN RECU	OUT RECU	OUT-IN	DIF IN'S	DIF OUT'S	IN-CONV	OUT-CON	ERRO QUAD	
1	0.630	0.741	0.111	-	-	-0.089	0.022	O-I	0.050
	0.767	0.671	-0.096	-	-	0.129	0.033	I-C	0.053
	6.603	6.571	-0.032	-	-	0.022	-0.010	O-C	0.014
2	0.741	0.734	-0.007	0.111	-0.007	0.022	0.015	O-I	0.047
	0.573	0.627	0.054	-0.194	-0.044	-0.065	-0.011	I-C	0.023
	6.578	6.709	0.131	-0.025	0.138	-0.003	0.128	O-C	0.043
3	0.733	0.728	-0.005	-0.008	-0.006	0.014	0.009	O-I	0.029
	0.600	0.627	0.027	0.027	0.000	-0.038	-0.011	I-C	0.014
	6.588	6.504	-0.084	0.010	-0.205	0.007	-0.077	O-C	0.026
4	0.724	0.725	0.001	-0.009	-0.003	0.005	0.006	O-I	0.005
	0.639	0.629	-0.010	-0.039	0.002	0.001	-0.009	I-C	0.004
	6.569	6.557	-0.012	-0.019	0.053	-0.012	-0.024	O-C	0.009
5	0.733	0.734	0.001	0.009	0.009	0.014	0.015	O-I	0.005
	0.633	0.637	0.004	-0.006	0.008	-0.005	-0.001	I-C	0.008
	6.591	6.575	0.014	-0.008	0.018	-0.020	-0.006	O-C	0.005

TAB 4.8 - NÚMEROS DE OCUPAÇÕES OBTIDOS PELO PROCESSO DE AUTOCONSISTÊNCIA PARTINDO-SE DE UMA ESTIMATIVA IDEAL
Zr em Zr_2Fe

I	IN RECU	OUT RECUR	OUT-IN	DIF IN'S	DIF OUT'S	IN-CONV	OUT-CON	ERRO QUAD	
1	0.669	0.697	0.028	-	-	-0.037	-0.009	O-I	0.038
	0.654	0.722	0.068	-	-	-0.083	-0.015	I-C	0.042
	2.677	2.589	-0.088	-	-	0.089	0.001	O-C	0.006
2	0.696	0.707	0.011	-0.027	-0.010	-0.010	0.001	O-I	0.024
	0.761	0.715	-0.046	-0.107	0.007	0.024	-0.022	I-C	0.009
	2.597	2.544	-0.053	0.080	0.045	0.009	-0.044	O-C	0.016
3	0.708	0.713	0.005	-0.012	-0.006	0.002	0.007	O-I	0.008
	0.726	0.726	0.000	0.035	-0.011	-0.011	-0.011	I-C	0.007
	2.607	2.632	0.025	-0.010	-0.088	0.019	0.044	O-C	0.015
4	0.712	0.710	-0.002	-0.004	0.003	0.006	0.004	O-I	0.003
	0.721	0.730	0.009	0.005	-0.004	-0.016	-0.007	I-C	0.007
	2.601	2.605	0.004	0.006	0.027	0.013	0.017	O-C	0.006
5	0.712	0.710	-0.002	0.000	0.000	0.006	0.004	O-I	0.007
	0.714	0.725	0.011	0.007	0.005	-0.023	-0.012	I-C	0.011
	2.610	2.593	-0.017	-0.009	0.012	0.022	0.005	O-C	0.005

Resta-nos verificarmos a concordância entre os resultados obtidos para o Zr_2Fe partindo-se de estimativas iniciais diferentes: grosseira e parametrizada (ideal).

TAB 4.9

Fe					
$M^{(0)}$					
IDEAL	GROSS.	CONV.	IDEAL-CONV	GROSS.-CONV	IDEAL-GROSS.
0.734	0.724	0.719	0.015	0.005	0.010
0.637	0.636	0.638	-0.001	-0.002	0.001
6.575	6.438	6.581	-0.006	-0.143	0.137
$M^{(2)}$					
IDEAL	GROSS.	CONV.	IDEAL-CONV	GROSS.-CONV	IDEAL-GROSS.
0.0060	0.0058	0.0059	0.0001	-0.0001	0.0002
0.0050	0.0049	0.0049	0.0001	0.0000	0.0001
0.0212	0.0211	0.0210	0.0002	0.0001	0.0001

TAB 4.10

Zr					
$M^{(0)}$					
IDEAL	GROSS.	CONV.	IDEAL-CONV	GROSS.-CONV	IDEAL-GROSS.
0.710	0.713	0.706	-0.004	0.007	-0.003
0.725	0.741	0.737	-0.012	0.004	-0.016
2.593	2.647	2.588	0.005	0.059	-0.054
$M^{(2)}$					
IDEAL	GROSS.	CONV.	IDEAL-CONV	GROSS.-CONV	IDEAL-GROSS.
0.0072	0.0070	0.0069	0.0003	0.0001	0.0002
0.0056	0.0055	0.0055	0.0001	0.0000	0.0001
0.0146	0.0145	0.0141	0.0005	0.0004	0.0001

Como podemos ver a concordância entre os resultados convergidos é muito boa, os erros são sempre menores que o erro estimado para o método. Isto vem comprovar mais uma vez a eficiência do processo. Quanto aos resultados partindo-se de uma estimativa grosseira apenas a ocupação da banda d do Fe não se enquadra dentro do erro estimado para o método mas vale a ressalva que para esta etapa não levamos o processo até a autoconsistência.

Outro teste interessante é verificarmos se os termos de primeira ordem realmente são suficientes para uma boa descrição do sistema. Para isto, faremos uma comparação entre os momentos da densidade de estados obtidos usando a Hamiltoniana de primeira ordem e usando uma Hamiltoniana completa^[12]. Como podemos notar (TAB 4.11) os dados que mais ressentem a ausência dos termos de ordem superior são os momentos das bandas Δ e p , principalmente os da banda Δ do Fe.

TAB 4.11 - Hamiltoniana de 1ª de primeira ordem X Hamiltoniana completa

		$\mathcal{H}$ COMPLETA ESPAÇO K (1) ^[12]	$\mathcal{H}$ de 1ª ordem ESPAÇO K (2) ^[10]	$\mathcal{H}$ de 1ª ordem ESPAÇO DIRETO (3)	ERRO(%) (1)-(2)	ERRO(%) (1)-(3)	ERRO(%) (2)-(3)
Fe	$M^{(0)}$	0.648	0.719	0.734	11.0	13.3	2.1
		0.658	0.638	0.637	3.0	3.2	0.2
		6.611	6.581	6.575	0.5	0.5	0.1
	$M^{(2)}$	0.0048	0.0059	0.0060	22.9	25.0	1.7
		0.0050	0.0049	0.0050	2.0	0.0	2.0
		0.0211	0.0210	0.0212	0.5	0.5	1.0
Zr	$M^{(0)}$	0.671	0.706	0.710	5.2	5.8	0.6
		0.725	0.737	0.725	1.7	0.0	1.6
		2.646	2.588	2.593	2.2	2.0	0.1
	$M^{(2)}$	0.0058	0.0070	0.0072	20.7	24.1	2.9
		0.0058	0.0055	0.0056	5.2	3.5	1.8
		0.0151	0.0141	0.0146	6.6	3.3	3.6

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Neste trabalho, propusemos um método autoconsistente em espaço direto para o cálculo de estrutura eletrônica. Este método aliado ao método de Recorrência e ao terminador de Beer & Pettifor permite-nos obter o gradiente de campo elétrico e/ou momento magnético e/ou transferências de carga etc para materiais demasiadamente complexos para serem tratados pelos métodos usuais de espaço recíproco.

Fizemos cálculos para o Zr_2Fe , utilizando este novo método e, recorremos a Hamiltoniana de primeira ordem em $E - \epsilon_F$ do formalismo LMTO-ASA na sua formulação mais localizada (*tight-binding*).

Sugerimos esquemas de aceleração que evitam grandes flutuações de carga durante a autoconsistência. Sugerimos, também, um algoritmo para obtenção dos parâmetros de potencial quando o sistema se aproxima da autoconsistência.

Para analisar a convergência, partimos de duas estimativas completamente diferentes e verificamos que existe uma boa concordância entre ambos (a diferença encontrada é da ordem de 0.02 para os números de ocupações e de 0.0005 para o segundo momento da densidade de estados). Comparamos, também, nossos resultados convergidos com os obtidos pelo método de espaço recíproco com a mesma aproximação para a Hamiltoniana (somente os termos de primeira ordem são levados em conta). As diferenças obtidas nos momentos da densidade de estados também foram muito pequenas (da mesma ordem

que a obtida anteriormente), o que demonstram a eficiência do processo.

Para verificarmos se os resultados obtidos com uma Hamiltoniana de primeira ordem são representativos, comparamos com os obtidos pelo método usual de espaço recíproco^[12] utilizando os termos de ordem superior. Verificamos (TAB 4.11) que os dados que mais ressentem a falta dos termos de ordem superior são os números de ocupações das bandas Δ e ρ . No entanto, na nossa experiência o ganho em precisão com a inclusão dos termos de ordem superior não são tão representativos para a maioria das grandezas físicas de interesse, mesmo para as mais sensíveis como: gradiente de campo elétrico, momento magnético etc.

Mas poderia haver algum material, ou alguma propriedade em que o termo $\bar{\sigma} \bar{h}$ fosse importante. Nesse caso, poderíamos escolher vários ϵ_v 's para representar melhor um determinado intervalo de energia. Assim, poderemos ter vários valores para ϵ_v para uma dada banda (Δ , ρ etc) de forma que, mesmo nesses casos, os termos de ordem superior possam ser desprezados.

Outra maneira seria trabalhar na representação *tight-binding* e não na representação ortogonal. Neste caso precisaríamos adaptar o Método de Recorrência de forma que este levasse em conta a matriz de overlap. Há um programa no *Recursion Library* que realiza tal tarefa. Desta forma, é possível, em princípio, incluir termos de ordem superior em $E - \epsilon_v$ nos cálculos. A pergunta que nos fazemos é se haveria algum problema de interesse que justificasse um investimento maior nesse procedimento, além do que o custo computacional deve crescer significativamente. Obviamente isto

é mais um objeto para estudos.

É importante frisar que o método aparenta ser bastante eficiente e que cálculos em materiais magnéticos e, em sistemas com vacâncias já estão sendo feitos pelo nosso grupo^[13,14] e os resultados preliminares estão muito bons. Acredito que o método pode ser ainda aprimorado e otimizado de forma a reduzir significativamente o custo computacional do processo.

Finalmente, destacamos uma vantagem computacional importante que é podermos calcular no Método de Recorrência cada orbital um independente do outro. Desta forma, poderíamos dividir o trabalho de calcularmos os vários conjuntos de parâmetros a e b^2 entre vários computadores de uma rede em paralelo.

APÊNDICE A

Ortonormalidade de φ e ortogonalidade de φ com

$$\dot{\varphi}.$$

Cálculo da matriz $\langle \dot{\varphi}^2 \rangle$

Ortogonalidade com os estados de *core*.

APÊNDICE A - PROPRIEDADES DE φ , $\dot{\varphi}$ e $\ddot{\varphi}$

Neste apêndice, provaremos algumas relações importantes que ficaram pendentes. Embora, tais relações sejam importantes suas deduções foram postergadas até o momento para não massificarmos e/ou desvirtuarmos o objetivo de cada tópico do presente trabalho.

Deduziremos, a seguir, algumas relações entre φ , $\dot{\varphi}$ e $\ddot{\varphi}$; que utilizamos no capítulo II.

i) Ortonormalidade de φ e ortogonalidade de φ com $\dot{\varphi}$.

Como vimos (cap. II) φ_{Rl} é a solução normalizada da equação de Schrödinger para uma dada esfera centrada no sítio R e para um dado momento angular l (l=0, s; l=1, p; ...), isto é:

$$\begin{aligned} (H - \epsilon_v) |\psi\rangle &= 0 \\ \varphi_{Rl}(E, \mathbf{r}) &= \langle \psi_{Rl}^2(E, \mathbf{r}) \rangle^{-1/2} \psi_{Rl}(E, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

De forma que:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \quad (\text{A.2})$$

E, devido a ortogonalidade dos harmônicos esféricos, a função $\varphi_{Rlm}(\mathbf{r})$ é ortogonal.

Derivando a equação acima em relação a energia, mostraremos que φ e $\dot{\varphi}$ [isto é, $\frac{\partial \varphi}{\partial E}$] são ortogonais:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} \langle \varphi | \varphi \rangle &= \langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle + \langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 2 \langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 0 \\ \therefore \langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

ii) Cálculo da matriz $\langle \dot{\varphi}^2 \rangle$

Para calcularmos $\langle \dot{\varphi}^2 \rangle$, necessitamos de algumas expressões que trataremos de determinar. Tais expressões, também nos serão úteis quando formos mostrar a ortogonalidade de φ_{ν}^{*1} e $\dot{\varphi}_{\nu}$ com os estados de *core*.

Seja φ^u a u -ésima derivada de φ em relação a energia, isto é:

$$\varphi^u = \frac{\partial^u}{\partial E^u} \varphi$$

E, derivando a equação de Schödinger (A.1) em relação a energia:

$$\text{uma vez: } H\dot{\varphi} = \varphi + E\dot{\varphi} \Rightarrow (H - \epsilon_{\nu})|\dot{\varphi}\rangle = |\varphi\rangle$$

$$\text{duas vezes: } H\ddot{\varphi} = \dot{\varphi} + \dot{\varphi} + E\ddot{\varphi} \Rightarrow (H - \epsilon_{\nu})|\ddot{\varphi}\rangle = 2|\dot{\varphi}\rangle$$

$$\text{u vezes: } (H - \epsilon_{\nu})|\varphi^u\rangle = u|\varphi^{u-1}\rangle \quad (\text{A.4})$$

Da segunda identidade de Green:

$$\begin{aligned} \iiint \left[\psi_1^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_2(\mathbf{r}) - \psi_2^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_1(\mathbf{r}) \right] d(\mathbf{r}) &= \iiint \left[\psi_1^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_2(\mathbf{r}) - \psi_2^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_1(\mathbf{r}) \right] \Delta^2 d\Omega = \\ &= (D_2 - D_1) \Delta \psi_1(\Delta) \psi_2(\Delta) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde $\psi_1(\mathbf{r})$ e $\psi_2(\mathbf{r})$ são duas funções escalares quaisquer e, D_1 e D_2 são suas derivadas logarítmicas e Δ é o raio da esfera.

¹ $\varphi_{\nu} = \varphi(\epsilon_{\nu}, \mathbf{r})$. Onde ϵ_{ν} é escolhida de acordo com o problema em questão. Podemos escolhê-la como: o centro de gravidade da banda ocupada, o nível de Fermi, centro de banda etc.

temos, fazendo $\psi_2 = \varphi_\nu$ e $\psi_1 = \varphi_\nu^u$:

$${}^u \langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - \epsilon_\nu | \varphi_\nu^u \rangle = [D_\nu - D\{\varphi_\nu^u\}] \Delta \varphi_\nu(\Delta) \varphi_\nu^u(\Delta) \quad (A.6)$$

Fazendo agora $\psi_2 = \dot{\varphi}_\nu$ e $\psi_1 = \ddot{\varphi}_\nu$ temos:

$$\langle \dot{\varphi} | H - \epsilon_\nu | \ddot{\varphi}_\nu \rangle - \langle \ddot{\varphi} | H - \epsilon_\nu | \dot{\varphi}_\nu \rangle = [D\{\dot{\varphi}_\nu\} - D\{\ddot{\varphi}_\nu\}] \Delta \dot{\varphi}_\nu(\Delta) \ddot{\varphi}_\nu(\Delta)$$

Usando a equação (A.4) com $u=2$, temos:

$$2 \langle \dot{\varphi}_\nu^2 \rangle = \langle \ddot{\varphi}_\nu | \varphi_\nu \rangle + [D\{\dot{\varphi}_\nu\} - D\{\ddot{\varphi}_\nu\}] \Delta \dot{\varphi}_\nu(\Delta) \ddot{\varphi}_\nu(\Delta) \quad (A.7)$$

Fazendo $u=1$ em (A.6) vem:

$$\langle \varphi_\nu^2 \rangle = \langle \varphi_\nu | H - \epsilon_\nu | \dot{\varphi}_\nu \rangle = [D_\nu - D_\nu] \Delta \varphi_\nu(\Delta) \dot{\varphi}_\nu(\Delta) \quad (A.8)$$

ou

$$D_{\nu \text{ RI}}^\cdot = D_{\nu \text{ RI}} - \frac{1}{\Delta \varphi_{\nu \text{ RI}}(\Delta) \dot{\varphi}_{\nu \text{ RI}}(\Delta)} \quad (A.9)$$

fazendo $u=2$ na equação (A.6):

$$2 \langle \varphi | \varphi \rangle = [D_\nu - D\{\ddot{\varphi}_\nu\}] \Delta \varphi_\nu(\Delta) \ddot{\varphi}_\nu(\Delta) \Rightarrow D_\nu = D\{\ddot{\varphi}_\nu\} \quad (A.10)$$

Estamos prontos para calcular o termo $\langle \dot{\varphi}^2 \rangle$. Para tanto, vamos usar as equações (A.9,10) e reescrever a equação (A.7) da seguinte maneira:

$$2 \langle \dot{\varphi}_\nu^2 \rangle = \langle \ddot{\varphi}_\nu | \varphi_\nu \rangle + [D_\nu - \frac{1}{\Delta \varphi_\nu(\Delta) \dot{\varphi}_\nu(\Delta)} - D_\nu] \Delta \dot{\varphi}_\nu(\Delta) \ddot{\varphi}_\nu(\Delta)$$

$$= \langle \ddot{\varphi}_\nu | \varphi_\nu \rangle - \frac{\ddot{\varphi}_\nu(\Delta)}{\varphi_\nu(\Delta)} \quad (\text{A.11})$$

Por outro lado se derivarmos duas vezes $\langle \varphi | \varphi \rangle$ em relação a energia, teremos:

$$\langle \dot{\varphi}^2 \rangle = -\langle \varphi | \ddot{\varphi} \rangle \quad (\text{A.12})$$

Assim, reescrevendo a equação (A.11):

$$\langle \dot{\varphi}_{R1}^2 \rangle = -\frac{1}{3} \frac{\ddot{\varphi}_{R1}(\Delta)}{\varphi_{R1}(\Delta)} = p_{R1} \quad (\text{A.13})$$

Desta forma, relacionamos p com os valores de φ e $\ddot{\varphi}$ na superfície da esfera e os valores comumente encontrados para a razão $\ddot{\varphi}/\varphi$ são bem pequenos^[2,3].

iii) Ortogonalidade com os estados de *core*.

Finalmente, provaremos que φ_ν e $\dot{\varphi}_\nu$ são ortogonais aos estados de *core* ($\varphi_n(r)$), definidos pelas relações abaixo:

$$\begin{cases} H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \\ D(\varphi_n) = D_\nu \\ \varphi_n(\Delta) \ll \varphi_n \end{cases} \quad (\text{condições de contorno}) \quad n \neq \nu \quad (\text{A.14})$$

Uma vez que φ_n e φ_ν satisfazem as mesmas condições de contorno e a equação de Schrödinger, tais funções (φ_n e φ_ν) são ortogonais entre si:

$$0 = \langle \varphi_n | \varphi_\nu \rangle \stackrel{(A.4, u=1)}{=} \langle \varphi_n | H - \epsilon_\nu | \dot{\varphi}_\nu \rangle \quad (A.15)$$

Usando a segunda identidade de Green podemos reescrever a equação acima (A.15) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \ddot{\varphi}_\nu | H - \epsilon_\nu | \varphi_n \rangle + [D_\nu - D_\nu^*] \Delta \varphi_n(\Delta) \dot{\varphi}_\nu(\Delta) \quad (A.9) \\ 0 &= \langle \ddot{\varphi}_\nu | H | \varphi_n \rangle - \langle \ddot{\varphi}_\nu | \epsilon_\nu | \varphi_n \rangle + \frac{\varphi_n(\Delta)}{\varphi_\nu(\Delta)} \\ \therefore (E_n - \epsilon_\nu) \langle \dot{\varphi}_\nu | \varphi_n \rangle + \frac{\varphi_n(\Delta)}{\varphi_\nu(\Delta)} &= 0 \quad (A.16) \end{aligned}$$

Como $\varphi_n(\Delta) \ll \varphi_\nu(\Delta)$, temos:

$$\langle \dot{\varphi}_\nu | \varphi_n \rangle \simeq 0 \quad (A.17)$$

APÊNDICE B - RELAÇÕES LIGADAS A BASE TIGHT-BINDING

Relação entre $\bar{S}$ e S^0 .

Descrição da função de base geral.

Determinações de interesse referentes à base TB

Determinação de $\bar{h}$.

Determinação das relações de conversão dos
parâmetros de potencial TB e ortogonais.

Determinação de $\bar{o}$ em termos de $\bar{Q}$.

APÊNDICE B - RELAÇÕES LIGADAS À BASE TIGHT-BINDING

Neste apêndice, deduziremos algumas relações importantes ligadas a base *tight-binding* (mais localizada).

Antes porém, façamos algumas simplificações em nossa notação o que facilitará o nosso trabalho.

$$J_{R'1'm'}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(2l'+1)} \left[\frac{r_{R'}}{a} \right] Y_{1'm'}(\hat{\mathbf{r}}_{R'}) \quad (\text{B.1})$$

$$K_{Rlm}(\mathbf{r}) = \left[\frac{r_R}{a} \right]^{-l-1} \quad (\text{B.2})$$

Assim, a função envelope canônica, que aqui chamaremos de K_{Rlm}^0 , será dada por:

$$K_{Rlm}^0 = K_{Rlm} - \sum_{R'1'm'} J_{R'1'm'}^0 S_{R'1'm',Rlm}^0 \quad (\text{B.3.1})$$

ou em notação vetorial:

$$|K^0\rangle^\infty = |K\rangle - |J^0\rangle S^0 \quad (\text{B.3.2})$$

$| \rangle$ indica que a função K^0 está definida em todo espaço ao contrário de $| \rangle$ que indica que a função K está definida somente no interior de uma dada esfera.

De maneira análoga a expressão (B.3.2) podemos definir as funções envelopes relacionadas a base ortogonal e a base localizada:

$$|K\rangle^\infty = |\Theta\rangle = |K\rangle - |J\rangle S \quad (\text{B.4})$$

$$|\bar{K}\rangle^\infty = |\bar{\chi}\rangle = |\bar{K}\rangle - |\bar{J}\rangle \bar{S} \quad (\text{B.5})$$

bastando, para tanto definir $|J\rangle$ e $|\bar{J}\rangle$ pelas expressões abaixo:

$$|J\rangle = |J^0\rangle - |K\rangle Q \quad (\text{B.6.1})$$

$$|\bar{J}\rangle = |J^0\rangle - |K\rangle \bar{Q} \quad (\text{B.6.2})$$

A expressão acima é geral e, portanto, também vale para a função envelope na base canônica:

$$|J^0\rangle = |J^0\rangle - |K\rangle Q^0 \quad (\text{B.6.3})$$

Desta forma, o parâmetro Q^0 é nulo, ou seja, nenhuma contribuição da solução irregular $|K\rangle$ é adicionada. Já para a base localizada esta quantidade ($\bar{Q}$) é determinada de forma que $\bar{S}$ tenha o menor alcance possível conectando apenas os vizinhos mais próximos. Assim, o parâmetro Q define a base em que se quer trabalhar.

- i) Cálculo da constante de estrutura *tight-binding* ($\bar{S}$) em termos da constante de estrutura canônica (S^0).

Relacionaremos a seguir as constantes de estruturas descritas em termos da base canônica (S^0) e localizada ($\bar{S}$) do formalismo LMT0-ASA.

Partindo da definição de K^0 e substituindo J^0 pela expressão (B.6.2) vem:

$$|K^0\rangle^\infty = |K\rangle - |J^0\rangle S^0 = |K\rangle - |\bar{J}\rangle S^0 - |K\rangle \bar{Q} S^0 \Rightarrow$$

$$|K^0\rangle^\infty = |K\rangle(1 - \bar{Q} S^0) - |\bar{J}\rangle S^0 \quad (\text{B.7})$$

Comparando a equação acima com a expressão que relaciona $|\bar{K}\rangle$ (equação B.5) vemos que podemos transformar $|K^0\rangle^\infty$ em $|\bar{K}\rangle$ mediante a multiplicação da matriz $(1 - \bar{Q} S^0)^{-1}$. Assim, temos:

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} |\bar{K}\rangle^\infty &= |K^0\rangle^\infty (1 - \bar{Q} S^0)^{-1} = |K\rangle - |\bar{J}\rangle S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1} = \\ (\text{B.5}) \end{aligned} \right\} &= |K\rangle + |\bar{J}\rangle \bar{S} \end{aligned}$$

Comparando os termos em $\bar{J}$, vemos:

$$S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1} = \bar{S} \quad (\text{B.8})$$

ii) Descrição da função de base geral no formalismo LMTO-ASA.

Como vimos no capítulo II, a função envelope será substituída no interior das esferas por uma combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ apropriada, mantendo, no entanto, a derivada logarítmica da função envelope no contorno.

Podemos reescrever as funções de base canônica $|\chi^0\rangle$ (equação II.8), ortogonal $|\Theta\rangle$ (equação II.14) e a *tight-binding* $|\bar{\chi}\rangle$ (equação II.23.1) de forma que uma equação geral possa ser abstraída.

$$|\chi^0\rangle = |\varphi\rangle + [|\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^0] h^0 \quad (\text{II.8})$$

$$|\Theta\rangle = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h \quad (\text{II.14})$$

$$|\bar{\chi}\rangle = |\varphi\rangle + [|\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \bar{o}] \bar{h} \quad (\text{II.23.1})$$

ou de uma forma geral:

$$|\chi^\beta\rangle = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^\beta\rangle h^\beta \quad (\text{B.9})$$

onde $|\dot{\varphi}^\beta\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^\beta$

e o superescrito β indica a base considerada. Por exemplo, $\beta \equiv 0$ indica a base canônica; β omitido - base ortogonal; $\beta \equiv$ barra - base localizada (TB).

iii) determinações de interesse referentes a base localizada.

Voltemos a nos concentrar na base localizada. Como dissemos anteriormente queremos substituir a função envelope $|\bar{K}\rangle$ no interior das esferas pela função $|\bar{\chi}\rangle$, exigindo que elas se unão continuamente no contorno.

Como o rabo do campo de multi-pólos é expandido somente em termos da função $|\bar{J}\rangle$ e o rabo do orbital *muffin-tin* é expresso somente em termos da função $\dot{\bar{\varphi}}$, devemos fazer um *matching* entre $\bar{J}$ e $\dot{\bar{\varphi}}$, isto é, devemos exigir que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{J}(\Delta_R) = \dot{\bar{\varphi}} \end{array} \right. \quad (\text{B.10.1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial r} \bar{J} \Big|_{r = \Delta_R} = \frac{\partial}{\partial r} \dot{\bar{\varphi}} \Big|_{r = \Delta_R} \end{array} \right. \quad (\text{B.10.2})$$

De onde obtemos que:

$$\bar{O} = - \frac{W\{J, \dot{\bar{\varphi}}\}}{W\{\bar{J}, \varphi\}} \quad (\text{B.11.1})$$

onde $W\{a, b\} = \Delta a(\Delta) b(\Delta) [D\{a\} - D\{b\}]$ é o Wronskiano entre duas funções a e b e D é a derivada logarítmica da função em questão.

Usando a definição de $\bar{J}$ (B.6.2), podemos reescrever a expressão acima:

$$\bar{o} = - \frac{W\{J^0, \dot{\varphi}\} - W\{K, \dot{\varphi}\} \bar{Q}}{W\{J^0, \varphi\} - W\{K, \varphi\} \bar{Q}} \quad (\text{B.11.2})$$

É importante notar que assim como o parâmetro Q , o parâmetro $\bar{o}$ determina em que base estamos trabalhando. Por exemplo, se $\bar{o}^\beta = \bar{o} = 0$ estamos nos referindo a base ortogonal (vide equação II.14 e B.9).

Reescrevendo as equações de continuidade entre $\bar{J}$ e $\dot{\bar{\varphi}}$ (equações B.10.1,2) em termos de suas derivadas logarítmicas podemos obter a expressão que relaciona $\bar{Q}$ com a derivada de $\dot{\bar{\varphi}}$.

$$D\{\bar{J}\} = D\{\dot{\bar{\varphi}}\} \Leftrightarrow W\{\bar{J}, \dot{\bar{\varphi}}\} = 0$$

Reescrevendo $\bar{J}$ em termos de J^0 e K , temos:

$$W\{J^0 - K \bar{Q}, \dot{\bar{\varphi}}\} = W\{J^0, \dot{\bar{\varphi}}\} - W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\} \bar{Q} = 0$$

$$\bar{Q} = \frac{W\{J^0, \dot{\bar{\varphi}}\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} \quad (\text{B.12.1})$$

Usando as definições de J^0 (B.1) e K (B.2) podemos calcular suas derivadas logarítmicas e reescrever os wronskianos da equação acima:

$$\bar{Q} = \frac{W\{J^0, \dot{\bar{\varphi}}\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} = \frac{(s/a)^{21+1}}{2(21+1)} \frac{D\{\dot{\bar{\varphi}}\} - 1}{D\{\bar{\varphi}\} + 1 + 1} \quad (\text{B.12.2})$$

iii.a) Determinação da matriz $\bar{h}$ do formalismo LMTO-ASA-TB

Obteremos, a seguir, os elementos da matriz $\bar{h}$ fazendo um *matching* entre $\bar{K}$, φ e $\dot{\bar{\varphi}}$.

Lembrando que $\bar{J}$ é expresso em termos de $\dot{\bar{\varphi}}$ e; e K em termos de φ e $\dot{\bar{\varphi}}$, vem que:

$$|\bar{K}\rangle \rightarrow \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{\dot{\bar{\varphi}}, \varphi\}} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle - \frac{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}}{W\{\dot{\bar{\varphi}}, \varphi\}} |\varphi\rangle - \frac{W\{\bar{J}, \varphi\}}{W\{\dot{\bar{\varphi}}, \varphi\}} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle \bar{S} \quad (B.13.1)$$

Pela definição do Wronskiano e com ajuda da equação (A.8) do apêndice A, temos:

$$W\{\dot{\bar{\varphi}}, \varphi\} = 1$$

Assim,

$$W\{K, \varphi\} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle - W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\} |\varphi\rangle - W\{\bar{J}, \varphi\} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle \bar{S} \quad (B.13.2)$$

Para que possamos comparar a equação (B.13) com $\bar{\chi}$ de forma que o termo em $|\varphi\rangle$ seja unitário, vamos dividir a equação (B.13.2) por $-W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}$:

$$\begin{aligned} & - \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle + |\varphi\rangle + \frac{W\{\bar{J}, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle \bar{S} = \\ & = |\varphi\rangle + \left[- \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} + \frac{W\{\bar{J}, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} \bar{S} \right] |\dot{\bar{\varphi}}\rangle = |\varphi\rangle + \bar{h} |\dot{\bar{\varphi}}\rangle \end{aligned}$$

Assim,

$$\bar{h} = - \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} + \frac{W\{\bar{J}, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} \bar{S} \quad (B.14)$$

Usando as definições dos parâmetros de potencial:

$$\bar{C} = \epsilon_{\nu} - \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} \quad (\text{B.15}) \text{ que determina o centro da banda R1}$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} = -(2/a)^{1/2} W\{\bar{J}, \varphi\} \quad (\text{B.16.1}) \text{ que nos dá a largura e a taxa de hibridização da banda R1.}$$

Podemos reescrever a matriz $\bar{h}$ da seguinte forma:

$$\bar{h} = \bar{C} - \epsilon_{\nu} - \frac{\bar{\Delta}^{1/2} \bar{S}}{W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\}} \quad (\text{B.17})$$

Procuraremos, a seguir, escrever o wronskiano de K e $\dot{\bar{\varphi}}$ em termos do parâmetro de potencial $\bar{\Delta}^{1/2}$:

$$\begin{aligned} W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\} W\{\bar{J}, \varphi\} &= \Delta K(\Delta) \dot{\bar{\varphi}}(\Delta) \left[D\{\dot{\bar{\varphi}}\} - D\{K\} \right] \Delta \bar{J}(\Delta) \varphi(\Delta) \left[D\{\varphi\} - \right. \\ &\quad \left. - D\{\bar{J}\} \right] = \Delta K(\Delta) \bar{J}(\Delta) \left[D\{\bar{J}\} - D\{K\} \right] \Delta \varphi(\Delta) \dot{\bar{\varphi}} \left[D\{\varphi\} - D\{\dot{\bar{\varphi}}\} \right] = \\ &= D\{K, \bar{J}\} = D\{K, J^0 - K \bar{Q}\} = W\{K, J^0\} - W\{K, K\} \bar{Q} = W\{K, J^0\} \end{aligned}$$

Por sua vez:

$$W\{K, J^0\} = \Delta K(\Delta) J^0(\Delta) \left[D\{J^0\} - D\{K\} \right] = \frac{a}{2} \quad (\text{B.18})$$

onde usamos que:

$$\begin{aligned} W\{\dot{\bar{\varphi}}, \varphi\} &= 0 \\ W\{K, K\} &= 0 \\ J^0(r) &= \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{a} \right)^l \\ K(r) &= \left(\frac{r}{a} \right)^{-l-1} \\ D\{J\} &= l \\ D\{K\} &= -l-1 \end{aligned}$$

De forma que:

$$W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\} W\{J, \varphi\} = \frac{a}{2} \quad (\text{B.19})$$

De posse da expressão acima, podemos reescrever a matriz $\bar{h}$:

$$\bar{h} = \bar{C} - \varepsilon_{\nu} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (\text{B.20})$$

iii.b) Determinação das relações de conversão entre os parâmetros de potencial da base ortogonal e localizada.

Em seguida, demonstraremos a relação entre os parâmetros de potencial da base ortogonal e da base localizada.

Os parâmetros de potencial C e $\Delta^{1/2}$ da base ortogonal são definidos de maneira análoga aos da base localizada (B.15 e B.16.1):

$$C = \varepsilon_{\nu} - \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\varphi}\}} \quad (\text{B.21})$$

$$\Delta^{1/2} = -(2/a)^{1/2} W\{J, \varphi\} \quad (\text{B.21.1})$$

Com ajuda da expressão (B.19) podemos escrever o parâmetro $\bar{\Delta}^{1/2}$ (equação B.16.1) como:

$$\bar{\Delta}^{1/2} = -(2/a)^{1/2} a/2 \cdot 1/W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\} = -(a/2)^{1/2} 1/W\{K, \dot{\bar{\varphi}}\} \quad (\text{B.16.2})$$

Analogamente para a base ortogonal:

$$\Delta^{1/2} = - (a/2)^{1/2} 1/W\{K, \dot{\phi}\}$$

Usando as expressões (B.16.2) e (B.21.2):

$$- (\bar{C} - \epsilon_\nu) \left(\frac{a}{2} \right)^{1/2} \left[\bar{\Delta}^{1/2} \right]^{-1} = (C - \epsilon_\nu) \left(\frac{a}{2} \right)^{1/2} \left[\Delta^{1/2} \right]^{-1}$$

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \frac{\bar{C} - \epsilon_\nu}{C - \epsilon_\nu} \quad (\text{B.22})$$

Por outro lado, subtraindo $\Delta^{1/2}$ (equação B.21.1) de $\bar{\Delta}^{1/2}$ (equação B.16.1), teremos:

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} &= \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[W\{J, \phi\} - W\{\bar{J}, \phi\} \right] = \\ &= \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[W\{J^0, \phi\} - W\{K, \phi\} Q - W\{J^0, \phi\} + W\{K, \phi\} \bar{Q} \right] = \\ &= \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} W\{K, \phi\} (Q - \bar{Q}) = \left[Q - \bar{Q} \right] \left[C - \epsilon_\nu \right] \Delta^{1/2} \quad (\text{B.23}) \end{aligned}$$

Dividindo a equação acima por $\Delta^{1/2}$ e igualando-a a equação (B.22), temos:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - \left[Q - \bar{Q} \right] \left[C - \epsilon_\nu \right] = \frac{\bar{C} - \epsilon_\nu}{C - \epsilon_\nu} \quad (\text{B.24})$$

iii.c) Determinação de $\bar{o}$ em termos de $\bar{Q}$

Finalmente, expressaremos $\bar{o}$ em termos dos parâmetros de potencial. Para tanto, vamos relembrar a expressão de $\bar{o}$:

$$\bar{O} = - \frac{W\{J^0, \dot{\varphi}\} - W\{K, \dot{\varphi}\} \bar{Q}}{W\{J^0, \varphi\} - W\{K, \varphi\} \bar{Q}} \quad (\text{B.11.2})$$

ou

$$\begin{aligned} \bar{O} &= - \frac{W\{J^0, \dot{\varphi}\} - W\{K, \dot{\varphi}\} \bar{Q}}{W\{J^0 - K \bar{Q}, \varphi\}} = - \frac{W\{J^0, \dot{\varphi}\} - W\{K, \dot{\varphi}\} \bar{Q}}{W\{\bar{J}, \varphi\}} = \\ &= \frac{W\{J^0, \dot{\varphi}\} - W\{K, \dot{\varphi}\} \bar{Q}}{\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2} \bar{\Delta}^{1/2}} = \frac{W\{K, \dot{\varphi}\} [Q - \bar{Q}]}{\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2} \bar{\Delta}^{1/2}} = \end{aligned}$$

$$\bar{O} = - \frac{[Q - \bar{Q}]}{\Delta^{1/2} \bar{\Delta}^{1/2}} \quad (\text{B.25})$$

onde usamos que:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{W\{J, \dot{\varphi}\}}{W\{J, \varphi\}} \text{ em analogia a definição de } \bar{Q} \text{ (B.12.2) e} \\ \Delta^{1/2} &= - \left[\frac{a}{2} \right] \frac{1}{W\{K, \dot{\varphi}\}} \quad (\text{B.21.2}) \end{aligned}$$

APÊNDICE C - MÉTODO DE RECORRÊNCIA

APÊNDICE C - MÉTODO DE RECORRÊNCIA

Neste apêndice, discutiremos, brevemente, o método de recorrência desenvolvido por Roger Haydock^[5] (1972) para cálculo da densidade de estados local (LDOS) de um Hamiltoniana esparsa, tal como a do formalismo LMTO-ASA-"tight-binding".

O método consiste em se fazer uma mudança de base para que a Hamiltoniana possa ter uma forma tridiagonal, também chamada matriz de Jacobi. Neste novo conjunto de base cada elemento, $|u_n\rangle$, interage somente com o elemento anterior, $|u_{n-1}\rangle$ e posterior, $|u_{n+1}\rangle$, da seguinte forma:

$$\mathcal{H}|u_n\rangle = a_n |u_n\rangle + b_{n+1} |u_{n+1}\rangle + b_n |u_{n-1}\rangle \quad (\text{C.1.a})$$

onde $\mathcal{H}$ é a Hamiltoniana LMTO-ASA "tight-binding" e os parâmetros $\{a_n, b_n\}$ descrevem o acoplamento de cada 'environment' consigo próprio e com seus vizinhos.

O orbital u_0 representa o estado inicial do sistema. No nosso caso, u_0 representa o orbital cuja densidade de estados estamos interessados em calcular.

Os estados seguintes podem ser determinados com ajuda da expressão (C.1.a), ou seja:

$$b_{n+1} |u_{n+1}\rangle = (\mathcal{H} - a_n) |u_n\rangle - b_n |u_{n-1}\rangle \quad (\text{C.1.b})$$

Os parâmetros $\{ a_n , b_n \}$ podem ser determinados impondo-se a ortonormalidade dos vetores de base $|u_n\rangle$ e que $|u_{-1}\rangle = 0$. Assim, fazendo $n = 0$ na expressão acima (C.1.b) e usando a ortonormalidade obtemos:

$$a_0 = \langle u_0 | \mathcal{H} | u_0 \rangle \quad (C.2)$$

Obtido a_0 , podemos calcular b_1 :

$$\begin{aligned} b_1 |u_1\rangle &= (\mathcal{H} - a_0) |u_0\rangle \\ \implies \langle u_1 | b_1 |u_1\rangle &= \langle u_0 | (\mathcal{H} - a_0)^\dagger (\mathcal{H} - a_0) |u_0\rangle \\ \implies b_1 &= \left\{ \langle u_0 | (\mathcal{H} - a_0)(\mathcal{H} - a_0) |u_0\rangle \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (C.3)$$

Determinado b_1 poderemos obter, em seguida, o segundo vetor de base, $|u_1\rangle$:

$$|u_1\rangle = \frac{(\mathcal{H} - a_0)}{b_1} |u_0\rangle \quad (C.4)$$

De maneira análoga teremos:

$$a_n = \langle u_n | \mathcal{H} | u_n \rangle \quad (C.5)$$

$$b_{n+1}^2 = \left\{ \langle u_n | (\mathcal{H} - a_n) - \langle u_{n-1} | b_n \right\} \left\{ (\mathcal{H} - a_n) | u_n \rangle - b_n | u_{n-1} \rangle \right\} \quad (C.6)$$

e

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(\mathcal{H} - a_n) |u_n\rangle - b_n |u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}} \quad (C.7)$$

Desta forma, as componentes da nossa Hamiltoniana, numa representação do novo conjunto de base, será escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} (\mathcal{H})_{m,n} &= \langle u_m | \mathcal{H} | u_n \rangle = a_n \langle u_m | u_n \rangle + b_{n+1} \langle u_m | u_{n+1} \rangle + b_n \langle u_m | u_{n-1} \rangle = \\ &= a_n \delta_{m,n} + b_{n+1} \delta_{m,n+1} + b_n \delta_{m,n-1} \end{aligned} \quad (C.8a)$$

ou na forma matricial:

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (C.8)$$

O método estabelece uma ordem hierárquica de influência sobre o orbital inicial u_0 , isto é, a medida que n cresce, afastamo-nos do sítio em que o orbital u_0 está centrado, portanto a

influência dos outros orbitais sobre o orbital em questão (u_0) vai diminuindo. Assim, em princípio, nossa cadeia terminará quando b_{N+1} for zero. No entanto, a partir de $n > LL$ (chamado parâmetro de corte) as contribuições de $|u_n\rangle$ tornam-se desprezíveis a $|u_0\rangle$ e por questões práticas é interessante truncar a cadeia fazendo a_{LL} ser zero.

Tendo agora, uma Hamiltoniana finita e tridiagonal torna-se relativamente simples calcular a densidade de estados local para o orbital $|u_0\rangle$ definida como:

$$LDOS = - \frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{00}(E)) \quad (C.9)$$

onde $G_{00}(E)$ é o primeiro elemento da diagonal principal da matriz:

$$G(E) = (E1 - \mathcal{H})^{-1} = \begin{bmatrix} (E - a_0) & -b_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E - a_3) & -b_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (C.10)$$

Sabemos que o elemento d_{ij} da inversa de uma matriz A é dado por:

$$d_{ij} = \frac{\text{cof}(A)_{ij}}{\det(A)}$$

onde $\text{cof}(A)$ é a matriz cofatora de A e $\det(A)$ é o determinante da mesma. Portanto:

$$G_{00}(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} \quad (\text{C.11})$$

onde $D_0(E)$ é o determinante da matriz $(E - \mathcal{H})$ e $D_1(E)$ é o determinante da mesma eliminando a primeira linha e coluna, ou seja:

$$G_{00}(E) = \frac{\begin{vmatrix} (E - a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \dots \\ -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & 0 & \dots \\ 0 & -b_3 & (E - a_3) & -b_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (E - a_0) & -b_1 & 0 & 0 & \dots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & \dots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}}$$

Desenvolvendo o determinante do denominador podemos es-
crever:

$$G_{00}(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} = \frac{D_1(E)}{(E - a_0) D_1(E) - b_1^2 D_2(E)} = \frac{1}{(E - a_0) - b_1^2 \frac{D_2(E)}{D_1(E)}} =$$

$$= \frac{1}{(E-a_0) - b_1^2 \frac{D_2(E)}{(E-a_1)D_2(E) - b_2^2 D_3(E)}} = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2 D_3(E)}{(E-a_1) - b_2^2 \frac{D_3(E)}{D_2(E)}}} =$$

$$G_{00}(E) = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2}{(E-a_1) - \frac{b_2^2}{(E-a_2) - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (C.12)$$

Há várias maneiras de se resolver a fração continuada acima. No próximo apêndice discutiremos duas dessas maneiras: o terminador de Beer & Pettifor e o terminador de Nex.

APÊNDICE D - TERMINADOR DE BEER & PETTIFOR

APÊNDICE D - TERMINADOR DE BEER & PETTIFOR

Vimos no apêndice anterior que o cálculo da densidade de estados a partir do Método de Recorrência recai na fração continuada abaixo:

$$G_{00}(E) = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2}{(E-a_1) - \frac{b_2^2}{(E-a_2) - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (D.1)$$

Uma maneira de resolvermos a fração continuada acima é considerarmos todos os a_n e b_n^2 iguais a valores constantes a_N e b_N^2 para $n > LL$. Desta forma teremos:

$$G_{00}(E) = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2}{(E-a_1) - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_{LL}^2}{(E-a_{LL-1}) - \frac{b_N^2}{E-a_N - \frac{b_N^2}{\ddots}}}}}} \quad (D.2)$$

$$\text{fazendo } \frac{b_N^2}{(E-a_N) - \frac{b_N^2}{(E-a_N) - \frac{b_N^2}{\vdots}}} = t(E) = \frac{b_N^2}{E - a_N - t(E)}$$

obtemos para $t(E)$ a seguinte solução:

$$\begin{aligned} t(E) &= \frac{1}{2} \left[(E-a_N) \pm \sqrt{(E-a_N)^2 - 4b_N^2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[(E-a_N) \pm \sqrt{(E-a_N+2b_N)(E-a_N-2b_N)} \right] \end{aligned} \quad (D.3)$$

Esta solução nos fornece estados contínuos no intervalo

$$a_N - 2b_N < E < a_N + 2b_N \quad (D.4)$$

Beer e Pettifor^[6] verificaram que se a largura de banda ($4b_N$) for escolhida muito pequena em relação a largura verdadeira, a densidade de estados local desenvolve picos espúrios nas bordas das bandas e os pesos (número de ocupação) podem ser perdidos por funções delta que se deslocam para as bordas da banda. Se, ao contrário, a largura de banda for escolhida muito grande, contribuições dos extremos da densidade de estados de pesos desprezíveis são arrastados de fora para os contornos das bandas. Mas, a principal característica é que a LDOS tende ao espectro de funções delta quando a largura de banda tende ao infinito. Para evitar estes problemas, sugeriu-se um critério para a escolha de a_N e b_N^2 , de forma que haja uma largura de banda mínima com nenhuma

perda de peso da mesma. Isto significa que as funções delta que levariam os pesos para fora da banda devem se situar nas bordas desta. Assim, G_{00} deve divergir simultaneamente no fundo e no topo da banda, ou seja:

$$G_{00}(a_N \pm 2b_N) \longrightarrow \infty$$

Substituindo $E = a_N \pm 2b_N$ na fração continuada obtemos:

$$G_{00}(a_N \pm 2b_N) = \frac{1}{\pm b - \frac{1}{2}(a_0 - a) - \frac{\frac{1}{4}b_1^2}{\pm b - \frac{1}{2}(a_1 - a) - \frac{\frac{1}{4}b_2^2}{\dots - \frac{\frac{1}{2}b_N^2}{\pm b - (a_N - a)}}}}$$

Por analogia ao desenvolvimento de $(E - \mathcal{H})^{-1}$ teremos:

$$\frac{1}{(\pm b - \mathcal{H})} = \begin{bmatrix} \left[\pm b - \frac{1}{2}(a_0 - a) \right] & -\frac{1}{2}b_1 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{1}{2}b_1 & \left[\pm b - \frac{1}{2}(a_1 - a) \right] & -\frac{1}{2}b_2 & \dots & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}b_2 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \frac{1}{\sqrt{2}}b_N & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{\sqrt{2}}b_N & \left[\pm b - (a_N - a) \right] \end{bmatrix}$$

Assim para um dado valor de a , os valores de b para os quais $G_{00}(a_N \pm 2b_N)$ diverge, corresponde aos autovalores da matriz tridiagonal

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2}(a_0 - a) & \frac{1}{2}b_1 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{2}b_1 & \frac{1}{2}(a_1 - a) & \frac{1}{2}b_2 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}b_2 & \frac{1}{2}(a_2 - a) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{\sqrt{2}}b_N & & (a_N - a) \end{bmatrix} \quad (D.5)$$

O maior autovalor da matriz acima, $\tilde{b}_{\max}$, corresponde a uma divergência no topo da banda, enquanto o menor, $\tilde{b}_{\min}$, corresponde a uma divergência no fundo da banda. Se impusermos que $b_c = \tilde{b}_{\max} = |\tilde{b}_{\min}|$ estaremos forçando uma divergência simultânea no início e no fim da banda e, teremos a mínima largura de banda para que não haja nenhuma perda de peso. O valor de " a " que torna $\tilde{b}_{\max} = |\tilde{b}_{\min}|$ é chamado de a_c . Obviamente o método descrito acima somente se faz necessário quando não se conhece a priori os contornos das bandas ($a_N - 2b_N$, $a_N + 2b_N$).

Outra maneira de se resolver a fração continuada (D.1) seria utilizando o terminador de Nex^[11]. No entanto, sabe-se que ele não se presta ao cálculo do primeiro e do segundo momento da densidade de estados e tais grandezas, como vimos são essenciais ao nosso método. Por este motivo, não nos deteremos muito com tal

terminador. Contudo, ele funciona bastante bem no cálculo do número de ocupação. Aproveitaremos este fato para analisarmos a eficiência do terminador de Beer & Pettifor comparando os números de ocupações obtidos:

- i) pelo terminador de Beer & Pettifor (BEPE)
- ii) pelo terminador de Nex
- iii) pelo método autoconsistente de espaço recíproco^[10]

Utilizamos para tanto, vinte coeficientes a e b^2 ($LL = 20$) e, em seguida, fizemos comparações utilizando conjunto menores de coeficientes a e b^2 , isto é, com $LL=19$ e $LL=18$. Como pode-se notar o terminador de Beer & Pettifor apresenta oscilações nos números de ocupações dependendo do número de coeficientes LL utilizados. Já o terminador de Nex^[12] apresenta resultados mais estáveis mas, no entanto, os números de ocupação por ele determinados são piores quando comparados com os valores obtidos pelo método usual de espaço recíproco^[10].

A maior flutuação encontrada nos números de ocupações do terminador de Beer & Pettifor foi de 0.06 para a banda d do Fe com $LL = 20$ e $LL = 19$. E o maior desvio quadrático médio foi de 0.06 quando comparamos os números de ocupações obtidos com $LL = 20$ e $LL = 19$.

TAB D.1 - Teste de LL - Nex X Beer & Pettifor

$M^{(0)}$						
BEPE(20)	BEPE(19)	BEPE(18)	ESPAÇO K	BEPE(20-19)	BEPE(19-18)	BEPE(19-18)
0.725	0.724	0.728	0.719	0.000	-0.004	-0.004
0.629	0.659	0.645	0.638	-0.030	-0.016	0.014
6.557	6.612	6.539	6.581	-0.055	0.018	0.073

$M^{(2)}$						
BEPE(20)	BEPE(19)	BEPE(18)	ESPAÇO K	BEPE(20-19)	BEPE(19-18)	BEPE(19-18)
0.006	0.006	0.006	0.006	0.000	0.000	0.000
0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000
0.021	0.022	0.021	0.021	0.000	0.001	0.001

$M^{(0)}$					
BEP20-K	BEP19-K	BEP18-K	NEX(20)	NEX(19)	NEX(20-19)
0.006	0.005	0.009	0.722	0.722	0.000
-0.009	0.021	0.007	0.618	0.616	0.002
-0.024	0.031	-0.042	6.410	6.408	0.002
NEX20-K	NEX19-K	DESV. QUAD. MÉDIO BEPE(20-19)			
0.003	0.003	0.063			
-0.020	-0.022	DESV. QUAD. MÉDIO NEX(20-19)			
-0.171	-0.173	0.003			

APÊNDICE E - CÁLCULO DE P_ℓ

APÊNDICE E - Cálculo do parâmetro de potencial P_ℓ

Comumente o parâmetro de potencial P_ℓ é confundido com D_ν - derivada logarítmica da função de onda - definida como:

$$D_{\nu_{R1}} = \Delta \frac{\frac{\partial}{\partial r} \psi_{R1}(\Delta)}{\psi_{R1}(\Delta)} = \Delta \frac{\frac{\partial}{\partial r} \varphi}{\varphi(\Delta)} \quad (E.1)$$

Na verdade, isto tem uma razão de ser. A função $P_{\ell_{R1}}$ foi criada a partir de $D_{\nu_{R1}}$ para ser uma função mais bem comportada e por este motivo mais fácil de se manipular.

A função P_ℓ é definida em termos de D_ν através da função trigonométrica arco-tangente.

$$P_\ell = -1/\pi \text{ ATAN}(D_\nu) + 0.5 \quad (E.2)$$

Incluimos o fator $-1/\pi$ e transladamos a função de 0.5 de forma que P_ℓ ficasse restrito a valores positivos ($0 < P_\ell < 1$) e que no:

$$\lim_{D_\nu \rightarrow \infty} = 0$$

Tais modificações tornam, principalmente, os cálculos computacionais mais simples de serem realizados.

Bem, mas nosso objetivo nesse apêndice é expressarmos P_ℓ em termos dos parâmetros de potencial do formalismo LMT0-ASA. Como os parâmetros de potencial são descritos em termos das funções Φ^+ e Φ^- (vide equações II.5.1,2), nossa primeira etapa será escrevermos a derivada logarítmica (D_ν) em termos de tais funções. De uma

maneira genérica, podemos escrever a função Φ como:

$$\Phi(D, r) = \varphi(r) + \omega(D) \dot{\varphi}(r) \quad (\text{E.3.1})$$

onde $\omega(D)$ é dado de forma que $\Phi(D, r)$ possua derivada logarítmica igual a D no contorno da esfera. Isto implica que $\omega(D)$ seja dado por:

$$\omega(D) = - \frac{\varphi(\Delta)}{\dot{\varphi}(\Delta)} \frac{D - D_\nu}{D - D_\nu^\cdot} \quad (\text{E.3.2})$$

onde D_ν e $D_\nu^\cdot$ são respectivamente, as derivadas logarítmicas de φ e $\dot{\varphi}$ no contorno da esfera, isto é:

$$D_\nu = \Delta \frac{\frac{\partial}{\partial r} \varphi}{\varphi} ; D_\nu^\cdot = \Delta \frac{\frac{\partial}{\partial r} \dot{\varphi}}{\dot{\varphi}}$$

No contorno da esfera ($r = \Delta$), chega-se a seguinte expressão para função Φ :

$$\Phi(D, \Delta) = \varphi \frac{D - D_\nu}{D - D_\nu^\cdot} \quad (\text{E.4})$$

Assim, no contorno da esfera, teremos os seguintes valores para Φ^+ e Φ^- :

$$\Phi^+ = \Phi(D) = \varphi_\nu \frac{D_\nu - D_\nu^\cdot}{1 - D_\nu^\cdot} \quad \text{com } D = D_+ = 1 \quad (\text{E.5.1})$$

e

$$\Phi^- = \Phi(D) = \varphi_\nu \frac{D_\nu - D_\nu^\cdot}{-1-1 - D_\nu^\cdot} \quad \text{com } D = D_- = -1-1 \quad (\text{E.5.2})$$

Dividindo Φ^+ por Φ^- , vem:

$$\frac{\Phi^+}{\Phi^-} = \frac{-1-1 - D_\nu}{1 - D_\nu} \Rightarrow D_\nu = \frac{(-1-1)\Phi^- - 1\Phi^+}{\Phi^- - \Phi^+}$$

ou

$$D_\nu = 1 + (2l + 1) \left[\frac{\Phi^+}{\Phi^-} - 1 \right] \quad (\text{E.6})$$

Substituindo D_ν em (E.5.1), temos:

$$\Phi^+ = \varphi_\nu \frac{D_\nu - 1 - (2l+1) \left[\frac{\Phi^-}{\Phi^+ - \Phi^-} \right]}{1 - 1 - (2l + 1) \frac{\Phi^-}{\Phi^+ - \Phi^-}}$$

De onde tiramos, após um pequeno trabalho algébrico, o valor da derivada logarítmica:

$$D_\nu = 1 + (2l + 1) \left[\frac{\Phi^+}{\Phi^-} \frac{\omega_-}{\omega_+} - 1 \right]^{-1} \quad (\text{E.7})$$

Usando as definições dos parâmetros de potencial:

$$\Delta_{Rl}^{1/2} = \left[\frac{a}{\phi_R} \right] \left[\frac{a}{2} \right]^{1/2} \Phi_{Rl}^-(\phi_R) \quad (\text{II.5.1})$$

$$Q_{Rl}^{-1} \Delta_{Rl}^{1/2} = 2(2l + 1) \left[\frac{a}{\phi_R} \right] \left[\frac{a}{2} \right]^{1/2} \Phi_{Rl}^+(\phi_R) \quad (\text{II.5.2})$$

Dividindo a equação (II.5.2) pela (II.5.1), temos:

$$\frac{\Phi^+}{\Phi^-} = \frac{Q^{-1}}{2(2l+1)} \quad (\text{E.8})$$

Por outro lado como:

$$\omega_- = C - \epsilon_\nu$$

e

$$\Delta Q^{-1} = \omega_- - \omega_+ \quad (\text{E.b.}) \quad \Rightarrow \quad \omega_+ = \omega_- - \Delta Q^{-1} \quad (\text{E.9})$$

Usando as relações (E.8) e (E.9), podemos reescrever a expressão da derivada logarítmica (E.7):

$$D_\nu = 1 + (2l + 1) \left[\frac{Q^{-1}}{2(2l+1)} \frac{C - \epsilon_\nu}{C - \epsilon_\nu - \Delta Q^{-1}} - 1 \right] \quad (\text{E.a.8})$$

Desta forma, P_ℓ , dado pela expressão (E.2), também fica determinado a partir de D_ν :

$$P_\ell = -1/\pi \operatorname{ATAN} \left\{ 1 + (2l + 1) \left[\frac{Q^{-1}}{2(2l+1)} \frac{C - \epsilon_\nu}{C - \epsilon_\nu - \Delta Q^{-1}} - 1 \right] \right\} + 0.5 \quad (\text{E.10})$$

Há, aparentemente, um contra-senso visto que para determinação dos novos valores de P_ℓ , necessitamos dos novos valores dos parâmetros de potencial (Q , C , ϵ_ν , Δ) e para determinação destes, são necessários os novos valores da derivada logarítmica. Este circulo vicioso pode ser eliminado pelo procedimento abaixo:

Usando $E_B - \text{VMAD}^{1*}$ como estimativa inicial para ϵ_ν e os parâmetros de potencial C , Q e Δ da iteração anterior, podemos calcular uma estimativa para o novo valor de P_ℓ . Uma vez que o

^{1*} Para estimativa de ϵ_ν subtraímos o potencial de Madelung de E_B visto que o parâmetro de potencial C foi calculado considerando o potencial no contorno da esfera como nulo e E_B como sendo igual ao de Madelung (que é o valor correto). Assim, E_B e C estão em escalas de energia diferentes e uma das maneiras para colocarmos sob a mesma escala de energia é subtrairmos VMAD de E_B .

cálculo de P_ℓ e dos parâmetros de potencial restantes estão dentro de um processo autoconsistente e, seus valores tenderão aos corretos na medida em que o processo caminha para a convergência.

APÊNDICE F - POTENCIAL DE MADELUNG

APÊNDICE F - POTENCIAL DE MADELUNG

Neste apêndice, vamos descrever de forma sucinta o potencial de Madelung. No processo de formação de um material quando os átomos livres são colocados em "contato" pode haver transferências de elétrons da camada de valência de um átomo para outros. Deixando uns dados átomos com excesso de elétrons e outros com falta. Este excesso ou esta falta de elétrons na camada de valência proporciona o aparecimento de um potencial que em unidades atômicas é escrito da seguinte forma:

$$VMAD(I) = \sum_{J \neq I} \frac{2 DQ(J)}{|R_I - R_J|} + \frac{2DQ(I)}{S_I} \quad (F.1)$$

↑
potencial na esfera I
devido a interação coulombiana com
as outras esferas.

↑
potencial na esfera
devido a carga na
própria esfera I.

onde $\left[\begin{array}{l} R_I \text{ é a posição da esfera e/ou sítio I.} \\ DQ(I) \text{ é a transferência de carga encontrada no sítio I.} \\ S_I \text{ é o raio de Wigner-Seitz do elemento situado no sítio I.} \end{array} \right.$

Para exemplificar, suponhamos que num dado sítio I do material Zr_2Fe tenhamos um átomo de Zr com carga 40,25 e num dado sítio J um átomo de Fe com 25,5. Assim cada átomo de Zr recebeu 0,25 elétrons ficando com 4,25 elétrons na camada de valência e $\Delta Q(I) = 4,25 - 4 = 0,25$. Enquanto, que o Fe perdeu 0,5 elétrons ficando com 7,5 elétrons na camada de valência, desta forma $\Delta Q(J) = 7,5 - 8 = -0,5$.

No entanto, a tarefa de calcular o potencial não é tão fácil como se pode aparentar. A somatória da expressão (F.1) con-

verge lentamente e depende da maneira com que as parcelas são tomadas. No entanto, a solução deste problema já foi dada desde o início do século (1909) por Madelung^[15]. E em sua homenagem o potencial da expressão (F.1) é geralmente chamado de potencial de Madelung.

No entanto, métodos mais poderosos (Ewald^[16], Evjen^[17]) surgiram e aliados aos computadores existentes tornaram a tarefa de determinarmos o potencial de Madelung num trabalho relativamente simples.

No LMTO-ASA, a transferência de carga depende do tamanho escolhido para as esferas. Nesse cálculo procuramos respeitar o tamanho dos átomos ao escolher o raio de W-S para cada sítio da liga, mantendo o raio do Zr maior que o do Fe. Se tivéssemos tomado esferas iguais (com o raio de W_{sm}) para o Fe e Zr, obteríamos resultados finais bastante próximos ao que temos, mas haveria uma grande transferência de carga do Zr para o Fe e as densidades de estados projetadas teriam formas diferentes pois, ao mudar o raio das esferas mudamos automaticamente a base na qual o problema é formulado.

APÊNDICE G - TABELAS E GRÁFICOS

G.A: Estimativa Grosseira

G.B: Estimativa Ideal

APÊNDICE G - GRÁFICOS E TABELAS ITERAÇÃO POR ITERAÇÃO

Neste apêndice, o leitor pode encontrar os gráficos e tabelas com os resultados obtidos em cada iteração do processo de autoconsistência. Este apêndice se divide em duas secções a saber:

i) Secção G.a - onde o leitor pode encontrar as tabelas e os gráficos referentes a autoconsistência partindo-se de uma estimativa grosseira.

ii) Secção G.b - encontram-se os resultados referentes a autoconsistência partindo-se uma estimativa ideal.

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.6000	0.0000	0.5000	-0.2919	-0.7355	0.4393	0.4351	-0.3152	0.382
	0.6000	0.0000	0.5000	0.7059	-0.1609	0.4123	0.1128	0.5953	0.2796
	6.8000	0.0000	0.5000	-0.3618	-0.5375	0.1148	0.0084	-0.3234	0.0920
1	0.6195	0.0006	0.5199	-0.2633	-0.6784	0.4409	0.4349	-0.2456	0.3858
	0.5948	0.0005	0.4949	0.7380	-0.1450	0.4145	0.1132	0.6605	0.2801
	6.9668	0.0024	0.5396	-0.2743	-0.4470	0.1186	0.0075	-0.1997	0.0945
2	0.6344	0.0010	0.5377	-0.2414	-0.6303	0.4419	0.4346	-0.1991	0.3882
	0.5688	0.0006	0.4874	0.7630	-0.1386	0.4161	0.1136	0.7016	0.2800
	7.0825	0.0037	0.5742	-0.2090	-0.3767	0.1213	0.0067	-0.1147	0.0962
3	0.6462	0.0013	0.5536	-0.2327	-0.5963	0.4417	0.4342	-0.1927	0.3895
	0.5420	0.0007	0.4802	0.7736	-0.1423	0.4167	0.1138	0.7028	0.2794
	7.0745	0.0040	0.6037	-0.1843	-0.3425	0.1218	0.0060	-0.0978	0.0961
4	0.6569	0.0016	0.5680	-0.2275	-0.5678	0.4413	0.4338	-0.1955	0.3905
	0.5190	0.0008	0.4737	0.7801	-0.1479	0.4169	0.1139	0.6954	0.2788
	7.0390	0.0042	0.6296	-0.1708	-0.3192	0.1219	0.0055	-0.0972	0.0956
5	0.6669	0.0019	0.5812	-0.2224	-0.5414	0.4410	0.4334	-0.1962	0.3914
	0.5001	0.0009	0.4680	0.7865	-0.1523	0.4172	0.1141	0.6905	0.2783
	7.0114	0.0045	0.6525	-0.1571	-0.2970	0.1221	0.0049	-0.0938	0.0952
6	0.6761	0.0021	0.5931	-0.2178	-0.5173	0.4407	0.4330	-0.1970	0.3922
	0.4846	0.0010	0.4630	0.7922	-0.1563	0.4175	0.1142	0.6861	0.2778
	6.9849	0.0046	0.6728	-0.1451	-0.2772	0.1222	0.0044	-0.0909	0.0948
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr

J	M_0	M_2	P_1	C	ϵ_u	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.6000	0.0000	0.5000	-0.1589	-0.4724	0.3721	0.4416	-0.2394	0.2849
	0.6000	0.0000	0.5000	0.6185	0.0044	0.3541	0.1209	0.3881	0.2422
	2.8000	0.0000	0.5000	0.0562	-0.2806	0.1785	0.0279	-0.0149	0.1637
1	0.6232	0.0009	0.5116	-0.1639	-0.4634	0.3712	0.4412	-0.2335	0.2886
	0.5797	0.0004	0.4797	0.6144	-0.0241	0.3545	0.1212	0.3687	0.2363
	2.7065	0.0020	0.5027	-0.0430	-0.2875	0.1770	0.0276	-0.0218	0.1629
2	0.6441	0.0017	0.5227	-0.1665	-0.4532	0.3707	0.4408	-0.2277	0.2922
	0.5664	0.0009	0.4613	0.6130	-0.0484	0.3550	0.1216	0.3509	0.2309
	2.6467	0.0042	0.5073	0.0355	-0.2893	0.1760	0.0274	-0.0245	0.1628
3	0.6648	0.0025	0.5335	-0.1653	-0.4401	0.3706	0.4406	-0.2213	0.2959
	0.5650	0.0017	0.4457	0.6161	-0.0664	0.3559	0.1220	0.3359	0.2263
	2.6389	0.0069	0.5158	0.0378	-0.2820	0.1758	0.0272	-0.0201	0.1636
4	0.6836	0.0033	0.5437	-0.1634	-0.4272	0.3706	0.4404	-0.2155	0.2996
	0.5704	0.0026	0.4318	0.6199	-0.0822	0.3567	0.1225	0.3218	0.2220
	2.6386	0.0094	0.5244	0.0418	-0.2735	0.1758	0.0270	-0.0148	0.1646
5	0.7002	0.0039	0.5533	-0.1620	-0.4155	0.3705	0.4401	-0.2105	0.3029
	0.5787	0.0035	0.4191	0.6230	-0.0976	0.3575	0.1228	0.3078	0.2180
	2.6319	0.0116	0.5321	0.0447	-0.2665	0.1758	0.0268	-0.0106	0.1655
6	0.7149	0.0044	0.5622	-0.1609	-0.4046	0.3705	0.4399	-0.2061	0.3060
	0.5888	0.0044	0.4072	0.6259	-0.1124	0.3583	0.1232	0.2940	0.2142
	2.6234	0.0135	0.5392	0.0472	-0.2601	0.1758	0.0267	-0.0068	0.1662
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M_0	M_2	P_1	C	ϵ_ν	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.6790	0.0024	0.6016	-0.2285	-0.5128	0.4394	0.4326	-0.2333	0.3919
	0.4963	0.0014	0.4593	0.7811	-0.1709	0.4167	0.1142	0.6470	0.2770
	6.8425	0.0061	0.6838	-0.1779	-0.3011	0.1202	0.0043	-0.1527	0.0928
2	0.6824	0.0027	0.6093	-0.2307	-0.5019	0.4390	0.4323	-0.2429	0.3922
	0.5143	0.0018	0.4563	0.7793	-0.1775	0.4166	0.1142	0.6352	0.2766
	6.7813	0.0085	0.6954	-0.1842	-0.3015	0.1196	0.0041	-0.1688	0.0920
3	0.6857	0.0031	0.6163	-0.2301	-0.4896	0.4388	0.4320	-0.2441	0.3927
	0.5323	0.0022	0.4537	0.7804	-0.1814	0.4167	0.1143	0.6322	0.2764
	6.7483	0.0111	0.7064	-0.1818	-0.2944	0.1195	0.0038	-0.1702	0.0915
4	0.6884	0.0033	0.6227	-0.2292	-0.4781	0.4387	0.4318	-0.2441	0.3931
	0.5491	0.0025	0.4514	0.7817	-0.1847	0.4168	0.1143	0.6305	0.2762
	6.7216	0.0135	0.7162	-0.1787	-0.2871	0.1195	0.0035	-0.1697	0.0912
5	0.6910	0.0036	0.6285	-0.2285	-0.4677	0.4386	0.4316	-0.2440	0.3935
	0.5648	0.0029	0.4492	0.7829	-0.1878	0.4170	0.1144	0.6290	0.2760
	6.6977	0.0157	0.7248	-0.1759	-0.2806	0.1195	0.0033	-0.1690	0.0909
6	0.6931	0.0038	0.6337	-0.2278	-0.4582	0.4385	0.4315	-0.2439	0.3939
	0.5792	0.0032	0.4473	0.7839	-0.1907	0.4171	0.1144	0.6276	0.2758
	6.6760	0.0176	0.7324	-0.1735	-0.2749	0.1195	0.0031	-0.1686	0.0906
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7253	0.0047	0.5704	-0.1559	-0.3911	0.3708	0.4398	-0.2004	0.3092
	0.5923	0.0044	0.4011	0.6325	-0.1161	0.3591	0.1235	0.2885	0.2122
	2.6735	0.0138	0.5492	-0.0582	-0.2458	0.1764	0.0265	0.0034	0.1678
2	0.7336	0.0049	0.5779	-0.1539	-0.3808	0.3709	0.4396	-0.1961	0.3119
	0.5933	0.0044	0.3950	0.6359	-0.1226	0.3597	0.1238	0.2818	0.2101
	2.6842	0.0136	0.5569	0.0622	-0.2378	0.1764	0.0263	0.0085	0.1686
3	0.7404	0.0051	0.5849	-0.1528	-0.3720	0.3708	0.4395	-0.1924	0.3143
	0.5956	0.0044	0.3891	0.6380	-0.1298	0.3601	0.1240	0.2748	0.2081
	2.6809	0.0133	0.5635	0.0639	-0.2323	0.1763	0.0262	0.0116	0.1692
4	0.7463	0.0052	0.5913	-0.1521	-0.3641	0.3708	0.4393	-0.1893	0.3166
	0.6007	0.0044	0.3837	0.6397	-0.1368	0.3605	0.1242	0.2680	0.2062
	2.6735	0.0131	0.5694	0.0650	-0.2276	0.1761	0.0260	0.0141	0.1697
5	0.7513	0.0053	0.5972	-0.1515	-0.3569	0.3707	0.4392	-0.1866	0.3187
	0.6080	0.0045	0.3787	0.6411	-0.1436	0.3609	0.1244	0.2614	0.2044
	2.6639	0.0128	0.5747	0.0657	-0.2236	0.1759	0.0259	0.0162	0.1702
6	0.7557	0.0053	0.6027	-0.1511	-0.3502	0.3707	0.4390	-0.1843	0.3206
	0.6171	0.0046	0.3740	0.6424	-0.1502	0.3613	0.1245	0.2549	0.2027
	2.6530	0.0125	0.5797	0.0663	-0.2200	0.1758	0.0257	0.0179	0.1706
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.6978	0.0040	0.6398	-0.2174	-0.4380	0.4392	0.4314	-0.2200	0.3949
	0.5822	0.0033	0.4468	0.7954	-0.1827	0.4178	0.1145	0.6509	0.2760
	6.7309	0.0181	0.7421	-0.1423	-0.2419	0.1209	0.0027	-0.1250	0.0914
2	0.7018	0.0041	0.6453	-0.2113	-0.4227	0.4394	0.4313	-0.2088	0.3956
	0.5776	0.0034	0.4458	0.8023	-0.1791	0.4181	0.1146	0.6612	0.2760
	6.7535	0.0181	0.7502	-0.1245	-0.2215	0.1217	0.0024	-0.1033	0.0917
3	0.7050	0.0043	0.6503	-0.2085	-0.4112	0.4394	0.4311	-0.2066	0.3960
	0.5712	0.0034	0.4446	0.8055	-0.1785	0.4183	0.1147	0.6626	0.2760
	6.7520	0.0180	0.7570	-0.1168	-0.2109	0.1219	0.0021	-0.0974	0.0916
4	0.7079	0.0044	0.6547	-0.2068	-0.4016	0.4394	0.4309	-0.2070	0.3963
	0.5659	0.0034	0.4436	0.8074	-0.1785	0.4183	0.1147	0.6614	0.2758
	6.7431	0.0176	0.7629	-0.1126	-0.2040	0.1220	0.0020	-0.0963	0.0914
5	0.7113	0.0045	0.6587	-0.2055	-0.3932	0.4393	0.4308	-0.2075	0.3966
	0.5619	0.0035	0.4427	0.8090	-0.1787	0.4184	0.1147	0.6602	0.2757
	6.7334	0.0176	0.7680	-0.1093	-0.1981	0.1221	0.0018	-0.0958	0.0912
6	0.7136	0.0046	0.6624	-0.2045	-0.3855	0.4392	0.4307	-0.2083	0.3968
	0.5591	0.0035	0.4420	0.8102	-0.1788	0.4184	0.1147	0.6588	0.2757
	6.7240	0.0174	0.7726	-0.1067	-0.1932	0.1221	0.0016	-0.0958	0.0910
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7535	0.0055	0.6058	-0.1527	-0.3480	0.3704	0.4389	-0.1833	0.3216
	0.6152	0.0046	0.3698	0.6412	-0.1580	0.3614	0.1246	0.2486	0.2011
	2.6259	0.0128	0.5807	0.0620	-0.2234	0.1753	0.0257	0.0156	0.1703
2	0.7520	0.0057	0.6089	-0.1532	-0.3449	0.3703	0.4388	-0.1821	0.3226
	0.6180	0.0047	0.3662	0.6413	-0.1639	0.3616	0.1247	0.2431	0.1997
	2.6136	0.0132	0.5824	0.0606	-0.2222	0.1751	0.0256	0.0152	0.1704
3	0.7510	0.0058	0.6117	-0.1529	-0.3413	0.3703	0.4387	-0.1809	0.3236
	0.6240	0.0048	0.3630	0.6422	-0.1686	0.3619	0.1248	0.2384	0.1985
	2.6109	0.0137	0.5847	0.0612	-0.2203	0.1751	0.0255	0.0163	0.1706
4	0.7499	0.0060	0.6145	-0.1524	-0.3377	0.3703	0.4387	-0.1797	0.3246
	0.6315	0.0050	0.3601	0.6433	-0.1727	0.3621	0.1249	0.2340	0.1974
	2.6101	0.0142	0.5870	0.0622	-0.2181	0.1751	0.0255	0.0176	0.1708
5	0.7488	0.0061	0.6170	-0.1520	-0.3345	0.3703	0.4386	-0.1787	0.3255
	0.6397	0.0051	0.3573	0.6443	-0.1768	0.3624	0.1256	0.2297	0.1963
	2.6082	0.0145	0.5890	0.0631	-0.2162	0.1751	0.0254	0.0187	0.1710
6	0.7480	0.0062	0.6193	-0.1517	-0.3315	0.3703	0.4385	-0.1778	0.3264
	0.6486	0.0053	0.3548	0.6452	-0.1807	0.3626	0.1252	0.2255	0.1953
	2.6052	0.0149	0.5909	0.0638	-0.2145	0.1751	0.0254	0.0196	0.1712
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7139	0.0047	0.6647	-0.2129	-0.3890	0.4385	0.4305	-0.2308	0.3964
	0.5665	0.0036	0.4413	0.8012	-0.1868	0.4178	0.1147	0.6358	0.2753
	6.6480	0.0176	0.7737	-0.1319	-0.2159	0.1208	0.0018	-0.1358	0.0899
2	0.7142	0.0048	0.6669	-0.2142	-0.3863	0.4383	0.4303	-0.2339	0.3965
	0.5768	0.0038	0.4410	0.7998	-0.1885	0.4177	0.1146	0.6324	0.2753
	6.6278	0.0185	0.7760	-0.1354	-0.2179	0.1205	0.0017	-0.1415	0.0896
3	0.7152	0.0049	0.6688	-0.2145	-0.3831	0.4383	0.4303	-0.2342	0.3966
	0.5869	0.0040	0.4407	0.7996	-0.1893	0.4177	0.1147	0.6318	0.2752
	6.6162	0.0194	0.7782	-0.1358	-0.2171	0.1205	0.0016	-0.1423	0.0895
4	0.7168	0.0050	0.6705	-0.2146	-0.3803	0.4383	0.4302	-0.2340	0.3967
	0.5962	0.0041	0.4405	0.7995	-0.1899	0.4178	0.1147	0.6318	0.2752
	6.6066	0.0202	0.7801	-0.1357	-0.2160	0.1205	0.0016	-0.1422	0.0893
5	0.7181	0.0051	0.6719	-0.2148	-0.3777	0.4383	0.4302	-0.2337	0.3968
	0.6046	0.0042	0.4403	0.7994	-0.1904	0.4178	0.1147	0.6319	0.2752
	6.5982	0.0209	0.7818	-0.1356	-0.2149	0.1205	0.0015	-0.1420	0.0892
6	0.7191	0.0052	0.6733	-0.2149	-0.3753	0.4383	0.4301	-0.2335	0.3969
	0.6122	0.0044	0.4401	0.7994	-0.1909	0.4178	0.1147	0.6319	0.2752
	6.5907	0.0216	0.7833	-0.1356	-0.2141	0.1204	0.0015	-0.1419	0.0892
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7472	0.0063	0.6218	-0.1493	-0.3264	0.3705	0.4385	-0.1761	0.3275
	0.6579	0.0053	0.3543	0.6482	-0.1792	0.3629	0.1253	0.2256	0.1951
	2.6307	0.0149	0.5948	0.0695	-0.2079	0.1755	0.0253	0.0244	0.1720
2	0.7456	0.0063	0.6238	-0.1486	-0.3234	0.3705	0.4385	-0.1749	0.3282
	0.6610	0.0053	0.3533	0.6492	-0.1801	0.3631	0.1253	0.2245	0.1947
	2.6340	0.0147	0.5974	0.0707	-0.2053	0.1755	0.0253	0.0259	0.1722
3	0.7439	0.0063	0.6257	-0.1483	-0.3208	0.3705	0.4384	-0.1740	0.3289
	0.6636	0.0052	0.3524	0.6498	-0.1813	0.3632	0.1254	0.2233	0.1943
	2.6333	0.0145	0.5996	0.0711	-0.2035	0.1754	0.0252	0.0269	0.1724
4	0.7425	0.0064	0.6274	-0.1481	-0.3186	0.3705	0.4383	-0.1732	0.3296
	0.6664	0.0052	0.3514	0.6502	-0.1825	0.3632	0.1254	0.2220	0.1940
	2.6314	0.0143	0.6015	0.0713	-0.2020	0.1753	0.0252	0.0277	0.1726
5	0.7410	0.0064	0.6290	-0.1479	-0.3165	0.3705	0.4383	-0.1724	0.3301
	0.6695	0.0052	0.3506	0.6506	-0.1837	0.3633	0.1254	0.2208	0.1936
	2.6290	0.0141	0.6033	0.0715	-0.2007	0.1752	0.0251	0.0283	0.1727
6	0.7397	0.0064	0.6305	-0.1476	-0.3146	0.3705	0.4383	-0.1718	0.3307
	0.6730	0.0052	0.3496	0.6510	-0.1849	0.3634	0.1255	0.2196	0.1933
	2.6263	0.0140	0.6050	0.0716	-0.1995	0.1752	0.0251	0.0289	0.1728
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7205	0.0053	0.6865	-0.1923	-0.3285	0.4392	0.4298	-0.2023	0.3988
	0.6124	0.0044	0.4447	0.8235	-0.1610	0.4185	0.1147	0.6659	0.2760
	6.6274	0.0216	0.8181	-0.0708	-0.1325	0.1232	-0.0002	-0.0728	0.0892
2	0.7216	0.0053	0.6876	-0.1954	-0.3292	0.4388	0.4297	-0.2127	0.3986
	0.6078	0.0044	0.4446	0.8200	-0.1635	0.4182	0.1147	0.6554	0.2758
	6.5958	0.0209	0.8197	-0.0808	-0.1409	0.1226	-0.0001	-0.0904	0.0886
3	0.7247	0.0054	0.6881	-0.1976	-0.3305	0.4387	0.4297	-0.2168	0.3985
	0.6054	0.0044	0.4442	0.8176	-0.1662	0.4181	0.1147	0.6510	0.2757
	6.5859	0.0205	0.8177	-0.0874	-0.1484	0.1223	0.0000	-0.0988	0.0885
4	0.7257	0.0055	0.6887	-0.1985	-0.3302	0.4386	0.4296	-0.2178	0.3985
	0.6039	0.0044	0.4439	0.8167	-0.1675	0.4181	0.1147	0.6497	0.2757
	6.5853	0.0201	0.8161	-0.0900	-0.1519	0.1222	0.0001	-0.1014	0.0885
5	0.7270	0.0055	0.6892	-0.1990	-0.3296	0.4386	0.4296	-0.2180	0.3985
	0.6026	0.0044	0.4436	0.8163	-0.1685	0.4181	0.1147	0.6494	0.2757
	6.5869	0.0198	0.8148	-0.0914	-0.1541	0.1221	0.0001	-0.1023	0.0886
6	0.7275	0.0055	0.6897	-0.1993	-0.3289	0.4386	0.4296	-0.2180	0.3985
	0.6014	0.0044	0.4434	0.8159	-0.1693	0.4181	0.1147	0.6492	0.2756
	6.5889	0.0196	0.8135	-0.0924	-0.1558	0.1221	0.0002	-0.1029	0.0886
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M_0	M_2	P_1	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7368	0.0064	0.6355	-0.1484	-0.3092	0.3703	0.4381	-0.1702	0.3324
	0.6739	0.0052	0.3464	0.6508	-0.1909	0.3636	0.1256	0.2141	0.1919
	2.6092	0.0140	0.6076	0.0694	-0.1994	0.1749	0.0250	0.0283	0.1728
2	0.7356	0.0066	0.6359	-0.1475	-0.3079	0.3704	0.4381	-0.1698	0.3396
	0.6838	0.0053	0.3462	0.6520	-0.1906	0.3637	0.1256	0.2138	0.1918
	2.6180	0.0144	0.6084	0.0718	-0.1972	0.1751	0.0250	0.0300	0.1731
3	0.7339	0.0066	0.6364	-0.1474	-0.3073	0.3704	0.4381	-0.1697	0.3328
	0.6910	0.0054	0.3458	0.6523	-0.1911	0.3638	0.1256	0.2131	0.1917
	2.6172	0.0147	0.6089	0.0724	-0.1965	0.1751	0.0250	0.0304	0.1732
4	0.7322	0.0067	0.6367	-0.1475	-0.3069	0.3704	0.4381	-0.1697	0.3330
	0.6968	0.0055	0.3454	0.6522	-0.1919	0.3638	0.1257	0.2122	0.1915
	2.6135	0.0148	0.6091	0.0722	-0.1965	0.1751	0.0250	0.0303	0.1732
5	0.7307	0.0068	0.6371	-0.1477	-0.3067	0.3704	0.4381	-0.1698	0.3331
	0.7020	0.0056	0.3450	0.6521	-0.1927	0.3638	0.1257	0.2114	0.1913
	2.6091	0.0149	0.6092	0.0719	-0.1967	0.1751	0.0259	0.0300	0.1732
6	0.7294	0.0068	0.6373	-0.1479	-0.3066	0.3704	0.4381	-0.1699	0.3332
	0.7069	0.0056	0.3446	0.6520	-0.1936	0.3639	0.1257	0.2105	0.1912
	2.6049	0.0151	0.6093	0.0716	-0.1969	0.1751	0.0259	0.0298	0.1732
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7273	0.0056	0.6902	-0.2018	-0.3304	0.4384	0.4295	-0.2252	0.3984
	0.6057	0.0045	0.4436	0.8131	-0.1710	0.4179	0.1147	0.6421	0.2756
	6.5625	0.0197	0.8150	-0.1000	-0.1620	0.1217	0.0002	-0.1154	0.0882
2	0.7271	0.0056	0.6902	-0.2040	-0.3325	0.4383	0.4295	-0.2282	0.3983
	0.6109	0.0045	0.4434	0.8108	-0.1734	0.4178	0.1147	0.6389	0.2755
	6.5535	0.0200	0.8130	-0.1060	-0.1689	0.1214	0.0003	-0.1220	0.0881
3	0.7274	0.0057	0.6902	-0.2049	-0.3335	0.4383	0.4295	-0.2282	0.3983
	0.6160	0.0046	0.4432	0.8098	-0.1747	0.4178	0.1147	0.6389	0.2755
	6.5524	0.0203	0.8114	-0.1082	-0.1721	0.1213	0.0004	-0.1232	0.0882
4	0.7274	0.0057	0.6902	-0.2056	-0.3335	0.4383	0.4295	-0.2282	0.3983
	0.6205	0.0047	0.4430	0.8092	-0.1757	0.4178	0.1147	0.6387	0.2755
	6.5528	0.0206	0.8100	-0.1097	-0.1743	0.1213	0.0004	-0.1232	0.0882
5	0.7278	0.0057	0.6901	-0.2061	-0.3348	0.4383	0.4295	-0.2273	0.3983
	0.6244	0.0047	0.4429	0.8087	-0.1766	0.4178	0.1147	0.6394	0.2755
	6.5533	0.0209	0.8088	-0.1109	-0.1762	0.1213	0.0005	-0.1235	0.0883
6	0.7276	0.0057	0.6901	-0.2065	-0.3352	0.4383	0.4295	-0.2269	0.3983
	0.6278	0.0048	0.4427	0.8082	-0.1774	0.4179	0.1147	0.6396	0.2755
	6.5541	0.0212	0.8087	-0.1119	-0.1778	0.1212	0.0005	-0.1236	0.0883
C O N	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P _I	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7283	0.0069	0.6377	-0.1472	-0.3055	0.3705	0.4381	-0.1695	0.3334
	0.7113	0.0056	0.3449	0.6528	-0.1925	0.3639	0.1257	0.2111	0.1913
	2.6126	0.0150	0.6102	0.0734	-0.1950	0.1752	0.0249	0.0312	0.1734
2	0.7271	0.0069	0.6381	-0.1470	-0.3048	0.3705	0.4381	-0.1693	0.3335
	0.7132	0.0056	0.3451	0.6531	-0.1920	0.3639	0.1257	0.2116	0.1913
	2.6140	0.0149	0.6109	0.0738	-0.1943	0.1752	0.0249	0.0316	0.1735
3	0.7257	0.0069	0.6384	-0.1470	-0.3045	0.3705	0.4381	-0.1691	0.3337
	0.7139	0.0056	0.3451	0.6530	-0.1919	0.3639	0.1257	0.2117	0.1914
	2.6125	0.0147	0.6114	0.0736	-0.1941	0.1752	0.0249	0.0317	0.1735
4	0.7244	0.0069	0.6387	-0.1471	-0.3042	0.3705	0.4381	-0.1690	0.3338
	0.7144	0.0055	0.3452	0.6529	-0.1919	0.3639	0.1257	0.2119	0.1914
	2.6109	0.0146	0.6118	0.0733	-0.1940	0.1751	0.0249	0.0317	0.1735
5	0.7232	0.0069	0.6390	-0.1471	-0.3039	0.3705	0.4381	-0.1689	0.3338
	0.7147	0.0055	0.3452	0.6528	-0.1919	0.3639	0.1257	0.2120	0.1914
	2.6093	0.0145	0.6122	0.0731	-0.1930	0.1751	0.0249	0.0316	0.1735
6	0.7222	0.0069	0.6392	-0.1472	-0.3036	0.3704	0.4381	-0.1688	0.3339
	0.7149	0.0055	0.3453	0.6528	-0.1918	0.3639	0.1257	0.2121	0.1914
	2.6081	0.0144	0.6125	0.0729	-0.1938	0.1751	0.0249	0.0316	0.1735
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7280	0.0058	0.6904	-0.2045	-0.3328	0.4385	0.4295	-0.2213	0.3985
	0.6279	0.0048	0.4426	0.8104	-0.1760	0.4180	0.1147	0.6452	0.2722
	6.5710	0.0212	0.8074	-0.1057	-0.1722	0.1216	0.0004	-0.1137	0.0886
2	0.7281	0.0058	0.6901	-0.2029	-0.3318	0.4387	0.4296	-0.2140	0.3987
	0.6284	0.0048	0.4420	0.8122	-0.1762	0.4182	0.1147	0.6521	0.2756
	6.5975	0.0214	0.8039	-0.1006	-0.1695	0.1219	0.0005	-0.1024	0.0891
3	0.7282	0.0058	0.6899	-0.2031	-0.3324	0.4387	0.4296	-0.2119	0.3987
	0.6273	0.0048	0.4414	0.8121	-0.1777	0.4183	0.1147	0.6538	0.2755
	6.6097	0.0214	0.8006	-0.1009	-0.1718	0.1219	0.0007	-0.1000	0.0893
4	0.7285	0.0058	0.6897	-0.2036	-0.3334	0.4387	0.4296	-0.2109	0.3987
	0.6259	0.0048	0.4408	0.8116	-0.1795	0.4184	0.1148	0.6543	0.2755
	6.6178	0.0214	0.7975	-0.1023	-0.1749	0.1219	0.0008	-0.0996	0.0895
5	0.7285	0.0058	0.6895	-0.2041	-0.3343	0.4388	0.4296	-0.2104	0.3987
	0.6244	0.0048	0.4402	0.8111	-0.1812	0.4184	0.1148	0.6545	0.2755
	6.6244	0.0213	0.7948	-0.1037	-0.1779	0.1219	0.0009	-0.0996	0.0897
6	0.7292	0.0058	0.6893	-0.2046	-0.3352	0.4388	0.4296	-0.2099	0.3987
	0.6228	0.0048	0.4397	0.8107	-0.1828	0.4185	0.1148	0.6546	0.2754
	6.6301	0.0213	0.7924	-0.1051	-0.1805	0.1218	0.0010	-0.0997	0.0898
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7208	0.0069	0.6392	-0.1477	-0.3042	0.3704	0.4380	-0.1690	0.3339
	0.7151	0.0055	0.3450	0.6521	-0.1927	0.3638	0.1257	0.2116	0.1913
	2.6007	0.0144	0.6121	0.0715	-0.1951	0.1749	0.0249	0.0306	0.1734
2	0.7193	0.0069	0.6392	-0.1486	-0.3050	0.3703	0.4380	-0.1692	0.3338
	0.7136	0.0055	0.3448	0.6512	-0.1939	0.3638	0.1257	0.2110	0.1912
	2.6901	0.0143	0.6117	0.0695	-0.1969	0.1748	0.0248	0.0291	0.1732
3	0.7181	0.0069	0.6392	-0.1489	-0.3052	0.3703	0.4380	-0.1692	0.3338
	0.7138	0.0055	0.3447	0.6508	-0.1944	0.3637	0.1256	0.2107	0.1912
	2.5855	0.0143	0.6116	0.0686	-0.1976	0.1747	0.0248	0.0286	0.1731
4	0.7172	0.0069	0.6393	-0.1491	-0.3053	0.3702	0.4380	-0.1693	0.3338
	0.7143	0.0055	0.3446	0.6505	-0.1948	0.3637	0.1256	0.2104	0.1911
	2.5825	0.0144	0.6115	0.0681	-0.1980	0.1746	0.0248	0.0282	0.1730
5	0.7163	0.0069	0.6393	-0.1493	-0.3054	0.3702	0.4380	-0.1693	0.3338
	0.7149	0.0055	0.3445	0.6504	-0.1950	0.3637	0.1256	0.2103	0.1911
	2.5802	0.0144	0.6115	0.0677	-0.1983	0.1746	0.0248	0.0280	0.1730
6	0.7155	0.0070	0.6394	-0.1494	-0.3055	0.3702	0.4380	-0.1693	0.3338
	0.7153	0.0055	0.3444	0.6502	-0.1953	0.3637	0.1256	0.2101	0.1910
	2.5781	0.0144	0.6115	0.0673	-0.1986	0.1746	0.0248	0.0277	0.1730
C O N	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7283	0.0058	0.6890	-0.2099	-0.3407	0.4383	0.4295	-0.2237	0.3983
	0.6247	0.0048	0.4395	0.8049	-0.1876	0.4181	0.1147	0.6407	0.2752
	6.5884	0.0212	0.7922	-0.1210	-0.1956	0.1210	0.0011	-0.1242	0.0891
2	0.7277	0.0058	0.6889	-0.2109	-0.3420	0.4383	0.4295	-0.2260	0.3982
	0.6288	0.0049	0.4394	0.8038	-0.1885	0.4180	0.1147	0.6384	0.2752
	6.5789	0.0215	0.7926	-0.1237	-0.1979	0.1209	0.0011	-0.1283	0.0890
3	0.7269	0.0058	0.6887	-0.2113	-0.3426	0.4383	0.4295	-0.2266	0.3982
	0.6329	0.0049	0.4394	0.8035	-0.1888	0.4180	0.1147	0.6378	0.2752
	6.5743	0.0219	0.7931	-0.1246	-0.1984	0.1208	0.0011	-0.1295	0.0889
4	0.7263	0.0058	0.6886	-0.2114	-0.3430	0.4383	0.4295	-0.2266	0.3982
	0.6369	0.0050	0.4394	0.8034	-0.1889	0.4180	0.1147	0.6379	0.2752
	6.5716	0.0222	0.7935	-0.1247	-0.1982	0.1208	0.0011	-0.1295	0.0889
5	0.7258	0.0059	0.6885	-0.2115	-0.3433	0.4383	0.4295	-0.2265	0.3982
	0.6405	0.0050	0.4395	0.8033	-0.1890	0.4180	0.1147	0.6379	0.2752
	6.5694	0.0225	0.7939	-0.1247	-0.1981	0.1208	0.0010	-0.1294	0.0889
6	0.7253	0.0059	0.6884	-0.2116	-0.3436	0.4383	0.4295	-0.2264	0.3982
	0.6437	0.0050	0.4395	0.8032	-0.1890	0.4180	0.1147	0.6380	0.2752
	6.5674	0.0228	0.7943	-0.1248	-0.1979	0.1208	0.0010	-0.1293	0.0889
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7157	0.0070	0.6397	-0.1481	-0.3039	0.3703	0.4196	-0.1688	0.3340
	0.7197	0.0055	0.3448	0.6517	-0.1934	0.3638	0.1257	0.2112	0.1912
	2.5939	0.0144	0.6127	0.0705	-0.1954	0.1748	0.0248	0.0301	0.1733
2	0.7154	0.0070	0.6398	-0.1478	-0.3035	0.3704	0.4380	-0.1686	0.3341
	0.7196	0.0055	0.3449	0.6520	-0.1930	0.3638	0.1257	0.2115	0.1913
	2.5973	0.0143	0.6132	0.0711	-0.1946	0.1749	0.0248	0.0307	0.1734
3	0.7154	0.0070	0.6398	-0.1477	-0.3034	0.3704	0.4380	-0.1685	0.3341
	0.7190	0.0054	0.3449	0.6522	-0.1928	0.3638	0.1257	0.2116	0.1913
	2.5985	0.0142	0.6136	0.0713	-0.1942	0.1749	0.0248	0.0309	0.1734
4	0.7150	0.0069	0.6399	-0.1476	-0.3032	0.3704	0.4380	-0.1684	0.3341
	0.7183	0.0054	0.3450	0.6523	-0.1926	0.3638	0.1257	0.2118	0.1913
	2.5993	0.0141	0.6139	0.0714	-0.1940	0.1748	0.0248	0.0311	0.1735
5	0.7146	0.0069	0.6400	-0.1475	-0.3030	0.3704	0.4380	-0.1683	0.3342
	0.7177	0.0054	0.3450	0.6523	-0.1925	0.3638	0.1257	0.2119	0.1913
	2.5999	0.0140	0.6142	0.0715	-0.1937	0.1748	0.0248	0.0313	0.1735
6	0.7142	0.0069	0.6401	-0.1475	-0.3028	0.3704	0.4380	-0.1682	0.3342
	0.7171	0.0053	0.3450	0.6524	-0.1924	0.3638	0.1257	0.2121	0.1913
	2.6004	0.0139	0.6145	0.0715	-0.1935	0.1748	0.0248	0.0314	0.1735
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7261	0.0059	0.6887	-0.2079	-0.3394	0.4385	0.4296	-0.2180	0.3984
	0.6415	0.0050	0.4396	0.8072	-0.1857	0.4183	0.1148	0.6465	0.2753
	6.5912	0.0227	0.7957	-0.1139	-0.1869	0.1214	0.0009	-0.1139	0.0892
2	0.7263	0.0059	0.6891	-0.2068	-0.3377	0.4386	0.4296	-0.2166	0.3985
	0.6381	0.0050	0.4396	0.8083	-0.1847	0.4183	0.1148	0.6480	0.2753
	6.5963	0.0224	0.7966	-0.1110	-0.1837	0.1215	0.0009	-0.1107	0.0892
3	0.7264	0.0059	0.6894	-0.2063	-0.3366	0.4386	0.4296	-0.2165	0.3985
	0.6247	0.0049	0.4396	0.8089	-0.1842	0.4183	0.1148	0.6480	0.2753
	6.5974	0.0221	0.7973	-0.1099	-0.1822	0.1215	0.0008	-0.1100	0.0892
4	0.7265	0.0058	0.6897	-0.2060	-0.3357	0.4386	0.4296	-0.2167	0.3985
	0.6318	0.0049	0.4396	0.8092	-0.1838	0.4183	0.1148	0.6478	0.2753
	6.5976	0.0218	0.7979	-0.1092	-0.1812	0.1215	0.0008	-0.1100	0.0892
5	0.7265	0.0058	0.6900	-0.2058	-0.3349	0.4386	0.4295	-0.2170	0.3985
	0.6292	0.0049	0.4396	0.8095	-0.1835	0.4183	0.1148	0.6476	0.2753
	6.5977	0.0215	0.7984	-0.1086	-0.1803	0.1216	0.0008	-0.1100	0.0892
6	0.7276	0.0059	0.6901	-0.2055	-0.3345	0.4386	0.4295	-0.2171	0.3985
	0.6270	0.0049	0.4396	0.8097	-0.1834	0.4183	0.1148	0.6474	0.2753
	6.5972	0.0213	0.7989	-0.1082	-0.1796	0.1216	0.0008	-0.1099	0.0892
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7133	0.0070	0.6399	-0.1483	-0.3038	0.3703	0.4380	-0.1686	0.3340
	0.7163	0.0053	0.3447	0.6515	-0.1937	0.3638	0.1257	0.2112	0.1912
	2.5910	0.0140	0.6136	0.0697	-0.1954	0.1747	0.0248	0.0299	0.1733
2	0.7130	0.0069	0.6397	-0.1485	-0.3041	0.3703	0.4380	-0.1687	0.3340
	0.7177	0.0054	0.3446	0.6513	-0.1941	0.3638	0.1257	0.2109	0.1911
	2.5890	0.0141	0.6132	0.0694	-0.1959	0.1747	0.0248	0.0296	0.1733
3	0.7126	0.0070	0.6397	-0.1485	-0.3043	0.3703	0.4380	-0.1687	0.3340
	0.7195	0.0054	0.3445	0.6513	-0.1943	0.3638	0.1257	0.2106	0.1911
	2.5886	0.0142	0.6129	0.0695	-0.1961	0.1747	0.0248	0.0295	0.1732
4	0.7124	0.0070	0.6396	-0.1485	-0.3044	0.3703	0.4380	-0.1689	0.3339
	0.7212	0.0054	0.3444	0.6513	-0.1944	0.3638	0.1257	0.2105	0.1911
	2.5885	0.0144	0.6127	0.0695	-0.1962	0.1747	0.0248	0.0295	0.1732
5	0.7121	0.0070	0.6395	-0.1485	-0.3045	0.3703	0.4380	-0.1690	0.3339
	0.7228	0.0055	0.3444	0.6513	-0.1945	0.3638	0.1257	0.2103	0.1910
	2.5884	0.0145	0.6125	0.0696	-0.1963	0.1747	0.0248	0.0294	0.1732
6	0.7119	0.0070	0.6395	-0.1486	-0.3046	0.3703	0.4380	-0.1691	0.3339
	0.7242	0.0055	0.3443	0.6513	-0.1947	0.3638	0.1257	0.2101	0.1910
	2.5880	0.0146	0.6123	0.0696	-0.1964	0.1748	0.0248	0.0294	0.1732
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

Fe									
J	M ₀	M ₂	P ₁	C	ϵ_{ν}	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7272	0.0059	0.6900	-0.2077	-0.3366	0.4384	0.4295	-0.2225	0.3984
	0.6278	0.0049	0.4395	0.8074	-0.1852	0.4181	0.1147	0.6420	0.2752
	6.5813	0.0213	0.7986	-0.1145	-0.1857	0.1212	0.0008	-0.1196	0.0889
2	0.7268	0.0059	0.6900	-0.2084	-0.3374	0.4383	0.4295	-0.2241	0.3984
	0.6290	0.0049	0.4395	0.8066	-0.1858	0.4181	0.1147	0.6404	0.2752
	6.5760	0.0214	0.7986	-0.1165	-0.1876	0.1211	0.0008	-0.1225	0.0889
3	0.7268	0.0059	0.6899	-0.2085	-0.3377	0.4383	0.4295	-0.2243	0.3983
	0.6303	0.0049	0.4395	0.8064	-0.1860	0.4181	0.1147	0.6402	0.2752
	6.5744	0.0215	0.7987	-0.1170	-0.1880	0.1211	0.0008	-0.1230	0.0888
4	0.7271	0.0059	0.6899	-0.2086	-0.3380	0.4383	0.4295	-0.2244	0.3983
	0.6315	0.0049	0.4395	0.8063	-0.1861	0.4181	0.1147	0.6401	0.2752
	6.5732	0.0216	0.7987	-0.1172	-0.1882	0.1211	0.0008	-0.1232	0.0888
5	0.7279	0.0059	0.6896	-0.2087	-0.3384	0.4383	0.4295	-0.2243	0.3983
	0.6325	0.0049	0.4395	0.8062	-0.1862	0.4181	0.1147	0.6402	0.2752
	6.5721	0.0217	0.7988	-0.1174	-0.1883	0.1211	0.0008	-0.1232	0.0888
6	0.7274	0.0059	0.6896	-0.2088	-0.3385	0.4383	0.4295	-0.2245	0.3983
	0.6334	0.0049	0.4395	0.8062	-0.1863	0.4181	0.1147	0.6400	0.2752
	6.5715	0.0218	0.7988	-0.1175	-0.1885	0.1211	0.0008	-0.1235	0.0888
C	0.7185	0.0059	0.6913	-0.1999	-0.3264	0.4384	0.4295	-0.2143	0.3985
O	0.6381	0.0049	0.4402	0.8151	-0.1760	0.4181	0.1147	0.6507	0.2753
N	6.5809	0.0210	0.8019	-0.1055	-0.1749	0.1213	0.0007	-0.1108	0.0890

Zr									
J	M_0	M_2	P_1	C	ϵ_v	$\Delta^{1/2}$	Q	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
1	0.7120	0.0070	0.6396	-0.1481	-0.3039	0.3704	0.4380	-0.1689	0.3340
	0.7259	0.0055	0.3445	0.6519	-0.1939	0.3639	0.1257	0.2106	0.1911
	2.5939	0.0146	0.6128	0.0708	-0.1952	0.1749	0.0248	0.0303	0.1734
2	0.7119	0.0070	0.6396	-0.1479	-0.3038	0.3704	0.4380	-0.1689	0.3340
	0.7263	0.0055	0.3445	0.6520	-0.1938	0.3639	0.1257	0.2106	0.1911
	2.5959	0.0145	0.6127	0.0711	-0.1951	0.1749	0.0248	0.0305	0.1734
3	0.7116	0.0070	0.6396	-0.1479	-0.3038	0.3704	0.4380	-0.1689	0.3340
	0.7262	0.0055	0.3444	0.6520	-0.1939	0.3639	0.1257	0.2105	0.1911
	2.5965	0.0145	0.6125	0.0711	-0.1952	0.1749	0.0248	0.0304	0.1734
4	0.7114	0.0070	0.6396	-0.1480	-0.3039	0.3704	0.4380	-0.1689	0.3340
	0.7260	0.0055	0.3444	0.6520	-0.1940	0.3639	0.1257	0.2103	0.1910
	2.5967	0.0144	0.6124	0.0711	-0.1953	0.1749	0.0248	0.0304	0.1734
5	0.7111	0.0070	0.6396	-0.1480	-0.3039	0.3704	0.4380	-0.1690	0.3340
	0.7258	0.0055	0.3443	0.6520	-0.1942	0.3639	0.1257	0.2102	0.1910
	2.5967	0.0143	0.6122	0.0710	-0.1955	0.1749	0.0249	0.0303	0.1733
6	0.7111	0.0070	0.6396	-0.1480	-0.3040	0.3704	0.4380	-0.1690	0.3340
	0.7257	0.0054	0.3443	0.6520	-0.1943	0.3639	0.1257	0.2101	0.1910
	2.5970	0.0143	0.6120	0.0710	-0.1955	0.1749	0.0249	0.0302	0.1733
C	0.7063	0.0069	0.6395	-0.1422	-0.2982	0.3703	0.4380	-0.1631	0.3339
O	0.7374	0.0055	0.3440	0.6575	-0.1892	0.3638	0.1257	0.2156	0.1910
N	2.5875	0.0141	0.6106	0.0755	-0.1913	0.1747	0.0249	0.0346	0.1729

REFERÊNCIAS

- [1] Andersen, O. K. e Jepsen, O. - "Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory" - Phys. Rev. Lett. 53 (1984), pgs 2571 - 2574.
- [2] Andersen, O. K.; Jepsen, O. e Glötzel, D. - "CANONICAL DESCRIPTION OF THE BAND STRUCTURES OF METALS" - Soc. Italiana di Fisica - Bologna - Italy - 1985.
- [3] Andersen, O. K. - "LINEAR METHODS IN BAND THEORY" - from The Electronic Structure of Complex Systems - Plenum Publishing Corporation - 1984.
- [4] Skriver, H. L. - "THE LMTO METHOD" - Springer-Verlag - Berlin (1984).
- [5] Haydock, R. - "THE RECURSIVE SOLUTION OF SCHRÖDINGER EQUATION" - Solid State Physics V.35 - Academic Press - London (1980).
- [6] Beer, N. e Pettifor, D. - "THE RECURSION METHOD AND THE ESTIMATION OF LOCAL DENSITIES" - from Electronic Structure of Complex System - Plenum - 1982.
- [7] Kittel, C. - "INTRODUÇÃO À FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO" -

Guanabara Dois 5^a edição - 1978.

[8] Petrilli, H. M. e Frota-Pessôa, S. - J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990), pgs 135-147.

[9] J. Less Common Metals, 27 (1972), pg 169.

[10] Jepsen, O. - Programa autoconsistente de espaço recíproco que calcula os parâmetros de potencial da base ortogonal do formalismo LMTO-ASA - Instituto Max Planck - Alemanha.

[11] Nex, C. M. N. - "CAMBRIDGE RECURSION METHOD LIBRARY OF COMPUTER PROGRAMS IN FORTRAN" - Cavendish Laboratory - Inglaterra - 1978.

[12] Methfessel, M. - Programa Autoconsistente de espaço recíproco baseado no formalismo LMTO-ASA - Instituto Max-Planck - Alemanha.

[13] Duarte Jr, J. - Tese de Doutorado - em andamento.

[14] Ferreira, S. - Tese de Doutorado - em andamento.

[15] Madelung, E. - Z. Physik 19, 524 (1918)

[16] Ewald, P. P. - Ann Phys. 64, 253 (1921)

[17] Evjen, H. H. - Phys. Rev. 39, 675 (1939)

[18] Fujiwara, J. - J. Non-Cryst. Solids 61 - 62 (1984) pg 1039.

[19] Harrison, W. A. - "Electronic Structure and Properties of Solids" (W. H. Freeman and Co, San Francisco, 1980).

[20] Ferreira, S.; Duarte Jr., J.; e Frota-Pessôa, S. - Phys. Rev. B 41, 5627 (1990).