INSTITUTO DE FÍSICA

Helena Maria Petrilli

[Handwritten signature]
Juiz Vinte e Quatro
Sonia Fanta Sessão
[Handwritten signature]
Data de defesa: 18/02

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

SÃO PAULO

1989

537.5

P495m

D

e. 2

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Petrilli, H.M.

Método de cálculo do gradiente de campo elétrico
no núcleo para sistemas sem simetria. São Paulo,
1989.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Departamento de Física dos Materi-
ais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Profa. Dra. Sonia Frota-Pessôa

Unitermos: 1. Propriedades hiperfinas; 2. Proprieda-
des eletrônicas; 3. Materiais amorfos; 4. Metais de
transição.

USP/IF/SBI - 17/89

"Instrue-me no caminho dos teus
preceitos e meditarei nas tuas
maravilhas".

Salmo 118, 27.

Ao Beco.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente à todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho.

Em particular,

à Sonia Frota-Pessôa pela orientação dedicada e amiga,

ao Jaime Duarte Junior pelas discussões e pela revisão do texto final,

à Sandra Ferreira pelo grande auxílio na parte do desenvolvimento LMT0-ASA,

ao Pascoal Peduto pelo auxílio com o terminador,

à Dayse Duarte Calió pela extrema competência e carinho na confecção deste trabalho,

ao Kalú pela parte gráfica,

à assessoria do CCE, em particular ao Cristiano pelo auxílio com o IBM,

ao Prof. O.K. Andersen pela acolhida no Max-Planck,

ao Michael Methfessel pelos programas computacionais LMT0,

ao Peter Blöchl pelo precioso apoio e discussões no Max-Planck,

à Valquíria Villas-Boas pela ajuda em Buenos Aires,

à Mariana Weissman e Alfredo Levy Yeyati pela acolhida em Buenos Aires,

ao Shaymal Bose pelas discussões no Max-Planck,

ao Paulo Santos, Luis Brey e Alejandro Pisanty pelo apoio em Stuttgart,

à FAPESP pelo apoio financeiro,

à todo o pessoal da Sala 109 pela paciência e colaboração,

à toda a minha família, do Zoltan (in memória) ao Beco, pelo

estímulo e propiciação de um ambiente favorável e sadio,

em particular, aos meus "babás" Eva, Dago, Adélia e Gilberto que com compreensão, amor e paciência infinitas estimularam esta realização.

Í N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
I. INTRODUÇÃO	1
II. O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NA LITERATURA	7
III. ESTRUTURA ELETRÔNICA NO ESPAÇO DIRETO	
III-1. Introdução	19
III-2. O Método de Recorrência	25
III-3. Simulação do Sólido Infinito Através do Sólido Finito no Método de Recorrência	33
IV. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DE UM MÉTODO DE CÁLCULO DA CON- TRIBUIÇÃO ELETRÔNICA PARA O GCE EM SISTEMAS SEM SIMETRIA	
IV-1. O Tensor GCE na Aproximação Fortemente Ligada (TB)	41
IV-2. Método de Recorrência para o Cálculo da Contribui- ção Eletrônica ao GCE	49
IV-3. Escolha da Hamiltoniana	54
IV-4. Formalismo LMTO-ASA na Abordagem Fortemente Liga- da	66
IV-4a - Introdução	66
IV-4b - LMTO na Aproximação de Esfera Atômica - LMTO-ASA	76
IV-4c - O Problema da Função de Onda e de Autova- lores no LMTO-ASA	99
IV-4d - A Matriz de Estrutura	105

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
V-1. Aplicação do Método de Espaço Direto para o Cálculo do GCE no Zr hcp	111
V-1a - Zr hcp no Sistema de Eixos Principais	112
V-1b - Cálculo do GCE no Zr hcp Sem Fazer Uso de Simetria	129
V-1c - Comparação dos Resultados Obtidos com Métodos Mais Precisos	136
V-2. Zr Amorfo	148
VI. CONCLUSÕES	160
REFERÊNCIAS	163

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um procedimento para o cálculo da contribuição eletrônica para o gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE), baseado no método de recorrência e no método de orbitais "muffin-tin" linearizados (LMT0) na representação fortemente ligada ("tight-binding"). Este esquema é desenvolvido no espaço real e pode ser aplicado em sistemas sem simetria, tais como metais amorfos, onde métodos de espaço- $\vec{k}$ não podem ser utilizados. A contribuição eletrônica é a dominante em sistemas metálicos e requer para sua avaliação o conhecimento das funções de onda eletrônicas do sistema.

O esquema sugerido aqui, possui duas etapas principais: a escolha da Hamiltoniana do sistema, que neste caso foi a LMT0 na aproximação de esfera atômica fortemente ligada (LMT0-ASA-TB), e o desenvolvimento dos termos do tensor GCE em uma abordagem de orbitais fortemente ligados. Para o cálculo deste último, sugerimos a utilização do método de recorrência na obtenção dos elementos diagonais e não diagonais da função de Green, que compõem as expressões dos termos do tensor GGE em cada sítio.

Como teste para nosso procedimento de espaço real, calculamos o GCE para o Zr hcp com o eixo $\hat{z}$ do sistema de coordenadas ao longo do eixo $\hat{c}$ do cristal e também ao longo de uma direção arbitrária. Os resultados se mostraram independentes da escolha do sistema, mostrando que o procedimento funciona na ausência de simetria.

Finalmente, como ilustração, calculamos a distribuição de GCE's para um aglomerado de Zr amorfo construído segundo o modelo de empacotamento denso e aleatório de esferas rígidas (DRPHS).

ABSTRACT

We present here a new method to calculate the electronic contribution to the electric field gradient (GCE), which is based on the recursion method and in the recently developed tight-binding representation of the LMTO method. This is a real-space scheme and can be applied to systems which lack symmetry, as amorphous metals where $\vec{k}$ -space methods can not be used. The electronic contribution is dominant in metallic systems and requires for its evaluation the knowledge of the electronic wave functions of the system.

The scheme we suggest here has two main steps: the choice of the Hamiltonian which in this case was the tight-binding LMTO in the atomic sphere approximation (LMTO-ASA-TB) and the development of the GCE tensor's components in a tight-binding approach.

In the last step we suggest to use the recursion method to calculate the diagonal and the off-diagonal Green's function elements which build the GCE tensor's components in each site.

As a test of our real space method we calculate the GCE for hcp Zr with the c axis parallel to the crystal's z axis and also in an arbitrary direction. The results have shown to be independent of the choice of the system, showing that the procedure works in the absence of symmetry.

Finally, as an illustration we calculate the GCE's distribution for an amorphous Zr cluster built in the model of dense random packing of hard spheres (DRPHS).

- CAPÍTULO I -

INTRODUÇÃO

Cálculos de estrutura de bandas baseados na aproximação de densidade local (LDA) do método de funcional da densidade podem, hoje em dia, descrever em bastante detalhe a estrutura eletrônica de metais puros e compostos simples. Entretanto, a metalurgia moderna tem se voltado primordialmente nos últimos tempos para o desenvolvimento de novos materiais, com propriedades interessantes do ponto de vista tanto tecnológico quanto acadêmico. Estes materiais, entretanto, raramente apresentam composição estrutural simples, quer sejam eles possuidores de celas primitivas grandes e complicadas, quer sejam eles originados através da introdução de desordem local, como o caso de impurezas, quer seja por ausência total de ordenamento como o caso de sistemas amorfos.

Em sistemas não periódicos, propriedades locais geradas por interações hiperfinas (núcleo atômico com suas vizinhanças) tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos, como parte do esforço devotado à elucidação de propriedades estruturais, tais como, ordem química e distribuição espacial dos átomos, a curto e médio alcance. Em sistemas desordenados, medidas experimentais que utilizam técnicas de espalhamento e que são usualmente empregadas na determinação estrutural de sistemas cristalinos não são tão eficientes. Por exemplo, no caso de sistemas amorfos elas nos fornecem informações somente sobre as distribuições radiais dos átomos, o que não é suficiente para descrever a estrutura. Sendo

assim, medidas indiretas que nos permitam extrair informações suplementares sobre as características adicionais das coordenações atômicas de curto alcance em sistemas não periódicos, são bastante úteis. Uma grandeza que em princípio contém este tipo de informação, e tem sido frequentemente mencionada neste contexto, é a interação hiperfina de quadrupolo elétrico nuclear. Por ser a interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo atômico e o gradiente de campo elétrico no sítio nuclear (GCE) originada pela distribuição de cargas elétricas em torno do núcleo, ela é sensível ao arranjo local. No entanto, apesar da intensa atividade, experimental e teórica, este problema em metais ainda permanece um desafio [Czjzek et al 1981, Czjzek 1985, Panissod 1985].

Técnicas experimentais como ressonância magnética nuclear, correlação angular perturbada, espectroscopia Mössbauer, etc, nos fornecem informações sobre a distribuição eletrônica em um sólido através da medida do GCE. Mas, uma boa avaliação teórica do GCE é importante tanto na interpretação de resultados experimentais, como na estimativa da adequação dos modelos estruturais para sistemas desordenados. Além disso, o GCE é bastante útil na investigação do comportamento dos próprios elétrons em ligas, uma vez que é uma propriedade característica de cada sítio e espécie atômica do material separadamente.

Se por um lado, um grande número de experimentos tem sido feitos para estudar o GCE em ligas de metais de transição, incluindo sistemas amorfos, por outro lado, o progresso teórico no que diz respeito ao GCE tem sido lento. Só recentemente foram efetuados

cálculos precisos de GCE em sólidos periódicos simples [Blaha et al 1988] e no caso de sistemas não periódicos a situação é ainda rudimentar. Em sistemas amorfos e mesmo ligas complexas, a literatura explora intensamente a chamada "contribuição da rede" para o GCE, baseada no modelo de "cargas pontuais" [Czjzek et al 1981] sendo este modelo frequentemente usado na interpretação de experimentos [Michaelson et al 1986, Aubertin et al 1985]. No caso de metais, porém, a contribuição da rede é pequena e o GCE é dominado pela contribuição proveniente da quebra de esfericidade da distribuição dos elétrons de valência próximos ao núcleo considerado, provocada pela presença dos átomos vizinhos. Essa contribuição, conhecida como contribuição eletrônica ao GCE é totalmente ignorada no modelo de cargas pontuais [Das e Schmidt 1986)). Como os elétrons de valência estão envolvidos, para entender o comportamento do GCE, necessitamos de uma boa descrição da estrutura eletrônica e, apesar dos progressos neste campo [Guenzburger e Ellis 1987, Ellis e Guenzburger 1985], para sistemas não periódicos esta tarefa não é simples [Yeyati et al 1988].

Se por um lado estruturas periódicas com um pequeno número de átomos por cela (at/cela) permitem a utilização de métodos no espaço recíproco, extensivamente desenvolvidos, sistemas desordenados e mesmo estruturas periódicas com um grande número de at/cela se tornam intratáveis. Por este motivo, tem havido nos últimos anos um grande esforço no sentido do desenvolvimento de um método teórico que permita tratar, ainda que com menos rigor, sistemas complexos. Os principais métodos de cálculo de estrutura eletrônica, voltados para sistemas complexos, existentes na literatura,

ou tentam simular as propriedades do material através de um pequeno aglomerado, ou desenvolvem o cálculo no espaço- $\vec{k}$ usando "super-celas" (quando isto é possível) ou utilizam o espaço direto recorrendo, em geral, a abordagens parametrizadas semi-empíricas, de confiabilidade dúbia e de aplicação limitada. Embora para sistemas com um grande número de átomos não equivalentes, os métodos no espaço direto sejam muito mais rápidos computacionalmente e mais transparentes fisicamente que os métodos no espaço- $\vec{k}$, o seu problema básico era, até recentemente, o da parametrização efetuada de maneira semi-empírica.

Com o advento do método LMT0-ASA de primeiros princípios na formulação fortemente ligada, LMT0-ASA-TB [Andersen e Jepsen 1985], temos pela primeira vez, uma base teórica sólida que possibilita o desenvolvimento de cálculos de estrutura eletrônica de grande precisão no espaço direto.

No presente trabalho, desenvolvemos um procedimento implementado no espaço direto, que não requer simetria translacional, para o cálculo do GCE em sistemas metálicos complexos, utilizando o formalismo LMT0-ASA-TB, juntamente com o método de recorrência [Haydock et al 1972]. O procedimento aqui apresentado é o resultado de um processo evolutivo. Um cálculo de espaço real similar, porém com uma Hamiltoniana muito mais simples, parametrizada de forma semi-empírica e incluindo somente as contribuições d , foi utilizada anteriormente para estimar o GCE em uma impureza de Fe em hcp Zr [Petrilli e Frota-Pessôa 1985]. Neste cálculo inicial, utilizamos as propriedades de simetria axial do sistema, para garantir que o tensor GCE fosse diagonal, o que evitou o cálculo,

mais difícil, dos termos não diagonais.

Neste trabalho, desenvolvemos um esquema de espaço direto que se localiza entre os cálculos de GCE extremamente caros e modelos simples não realísticos. O esquema tem a vantagem de poder ser facilmente aplicado na ausência de periodicidade e de ter um custo computacional que cresce linearmente com o número de sítios não equivalentes a serem estudados. Assim ele pode, em princípio, vir a ser aplicado não só para o estudo de sistemas não periódicos como os metais amorfos, mas também no estudo de sistemas cristalinos complexos com um grande número de at/cela.

No próximo capítulo, localizamos o problema no contexto atual da literatura. No capítulo III, descrevemos o método de recorrência utilizado nos cálculos de espaço direto, discutimos as aproximações inerentes ao método e descrevemos as condições impostas à Hamiltoniana do sistema para que esses cálculos sejam viáveis. No capítulo IV, dividido em quatro partes, apresentamos em detalhe o esquema de espaço direto, proposto por nós, para o cálculo da contribuição eletrônica para o GCE. Na seção IV-1 generalizamos o procedimento de cálculo dos termos do tensor GCE em um esquema fortemente ligado para tratar elétrons s , p e d em um sistema qualquer, não requerendo simetria; na seção IV-2, mostramos que o método de recorrência pode ser utilizado para obter tanto os termos diagonais, como os não diagonais da função de Green, necessários para o cálculo dos elementos do tensor GCE. Na seção IV-3, discutimos alguns dos esquemas semi-empíricos, comumente empregados para a obtenção de uma Hamiltoniana fortemente ligada, a ser usada no contexto de cálculos de estrutura eletrônica no espaço direto;

na seção IV-4 mostramos como a Hamiltoniana LMT0-ASA-TB na aproximação de primeira ordem se encaixa perfeitamente neste tipo de esquema, tratando, de forma geral, orbitais s , p e d , livrando os métodos de espaço direto do estigma das parametrizações semi-empíricas.

No capítulo V aplicamos o método de espaço direto proposto, para o cálculo do GCE em hcp Zr, em duas situações: com o eixo z do sistema de coordenadas coincidente com a direção do eixo c do cristal, e com o eixo z ao longo de uma direção arbitrária. Examinando o GCE nas duas situações, verificamos a precisão do método e sua eficiência em reproduzir os resultados na ausência de simetria. Discutimos também, as vantagens e limitações do método proposto, através da comparação sistemática de resultados de GCE em metais hcp obtidas por este método e por outros mais precisos existentes na literatura. Na seção V-2, ilustramos a abrangência do método desenvolvido, calculando a distribuição de GCEs no Zr amorfo com um aglomerado construído segundo o modelo de empacotamento denso e aleatório de esferas rígidas.

Finalmente, no capítulo VI apresentamos nossas conclusões.

- CAPÍTULO II -

O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NA LITERATURA

O termo devido à interação de quadrupolo elétrico nuclear $H_Q = \vec{Q} : \vec{V}$, da Hamiltoniana hiperfina, é o produto de duas quantidades tensoriais: o momento de quadrupolo elétrico nuclear $\vec{Q}$, que é uma medida do desvio da distribuição de carga nuclear da forma esférica, e do tensor gradiente de campo elétrico no núcleo $\vec{V}$. As técnicas experimentais, objetivando o estudo da interação de quadrupolo elétrico nuclear, buscam, em geral, medir a constante de acoplamento quadrupolar dada pelo produto do momento de quadrupolo elétrico nuclear pela componente máxima do gradiente de campo elétrico no núcleo, V_{zz} [Cohen e Reif 1957]. O momento de quadrupolo elétrico nuclear é uma constante para um dado isótopo. Assim, supondo-o conhecido previamente através de outras medidas, podemos determinar experimentalmente, em princípio, V_{zz} . Neste trabalho, vamos tratar somente do gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE) e toda vez que nos referirmos a resultados experimentais assumimos conhecido o momento de quadrupolo elétrico nuclear, embora isto nem sempre seja verdade de maneira precisa.

Em 1986, Das e Schmidt [Das e Schmidt 1986] apresentaram uma revisão da teoria de interação de quadrupolo elétrico nuclear em sistemas metálicos. Os cálculos discutidos nessa revisão assumem que a componente máxima do tensor GCE, no sistema de eixos onde o tensor é diagonal (eixos principais), V_{zz} , é dada por:

$$V_{zz} = \sum_s \rho_s e \frac{(3\cos^2\theta_s - 1)}{r_s^3} (1 - \gamma_\infty) - \int e \rho(\vec{r}) (1 - \gamma(r)) \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r^3} d\tau \quad (\text{II.1})$$

Aquí ρ_s é a carga no íon designado pelo índice s , θ_s é o ângulo entre o vetor que liga esse íon ao íon central (contendo o núcleo sob consideração) e o eixo-z, e r_s é o módulo deste vetor. No segundo termo, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica devida aos elétrons de condução situados em pontos descritos pelo vetor $\vec{r}$ com relação ao núcleo considerado, r e θ são os módulo e ângulo de $\vec{r}$ com relação ao eixo z . A quantidade γ_∞ é o fator de anti-blindagem de Sternheimer [Kaufmann e Vianden 1979] dado pela polarização dos elétrons de caroço associada à uma combinação ao GCE devido à presença de cargas externas (isto é, que não as do íon em consideração) e $\gamma(r)$ é a função de anti-blindagem [Foley et al 1954] que depende da distância e dá uma contribuição semelhante com relação aos elétrons de valência. Traduzindo a expressão (II.1) de V_{zz} para uma linguagem simples vemos que, neste tipo de abordagem, o GCE é composto basicamente de três contribuições:

1) Contribuição de cargas externas ao átomo (cargas iônicas da rede) à qual chamamos $V_{zz \text{ íon}}$, normalmente tomadas como cargas pontuais nos sítios da rede;

2) Contribuição dos elétrons pertencentes ao próprio átomo, denominada $V_{zz \text{ val}}$, calculada para alguns casos, através de procedimentos OPW e APW;

3) Contribuição devida à distorção (polarização) dos orbitais

das camadas cheias internas associadas ao átomo considerado (elétrons de caroço) sob influência das cargas externas (iônicas ou eletrônicas), incluída através dos fatores de Sternheimer.

Esta última contribuição, segundo Sternheimer, é proporcional ao próprio GCE das cargas externas. No caso da resposta aos elétrons de valência, do átomo considerado, a constante de proporcionalidade é derivada utilizando as funções de onda destes elétrons de valência e o fator de Sternheimer é denotado por R . Se a carga externa considerada estiver longe do átomo em estudo, a constante de proporcionalidade assume o valor constante γ_∞ . Desta forma, uma outra maneira de escrever a expressão (II.1), frequentemente encontrada na literatura, é:

$$V_{zz} = (1 - R) V_{zz}^{val} + (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{ion} \quad (II.2)$$

onde V_{zz}^{val} e V_{zz}^{ion} são explicitados na expressão (II.1) de V_{zz} . As constantes R e γ_∞ representam o quanto os elétrons de caroço são polarizados pelas outras cargas do sólido. Os efeitos são assim chamados de blindagem, quando a constante é positiva e de anti-blindagem quando é negativa.

Este procedimento de dividir o GCE em diferentes contribuições calculadas separadamente, é uma maneira de contornar o difícil problema de calcular o GCE, diretamente, através da distribuição total das cargas no sólido em questão. Na ausência de cálculos mais precisos, a grande maioria dos esforços realizados para a determinação teórica do GCE, constantes na literatura revisada por Das e Schmidt (1986), se concentra no aprimoramento dos cálculos

los das diferentes contribuições, V_{zz}^{ion} , V_{zz}^{val} e dos fatores de blindagem, acima citados.

A contribuição da rede para o GCE, V_{zz}^{ion} , é usualmente calculada assumindo-se que os íons positivos são colocados em uma distribuição uniforme de um gás de elétrons livres e executa-se uma soma sobre os s íons do primeiro termo da expressão (II.1). Este modelo, denominado modelo de cargas pontuais é frequentemente utilizado na literatura para interpretação de resultados experimentais, pela sua simplicidade. Os esforços nos cálculos com este modelo têm sido no sentido de otimizar a execução da soma sobre os íons, que nem sempre é rapidamente convergente. Neste sentido, muitas vezes não é necessário repetir o processo de soma para todos os casos, já que para uma dada estrutura, a dependência de V_{zz}^{ion} com os parâmetros da rede é bastante suave e pode ser aproximada por uma forma funcional simples. Por exemplo, para estruturas hcp, Das e Pomerantz (1961), calcularam a expressão:

$$V_{zz}^{\text{ion}} = \frac{Ze}{a^3} \left[0.0065 - 4.3584 (c/a - 1.633) \right] \quad (\text{II.3})$$

onde c e a são as constantes da rede, e Ze são as cargas iônicas pontuais nos sítios da rede. Note-se que, como Z , e e a são positivos, o sinal dessa contribuição, associada a cargas externas ao íon em consideração, é determinado pela razão c/a . Em um metal, o valor de Z é usualmente tomado como a valência nominal do íon metálico. Embora este procedimento possa até ser justificado na descrição de compostos iônicos (e embora algumas pequenas modificações tenham sido introduzidas no valor de Ze para levar

em conta a presença da carga eletrônica não uniforme na região dos íons [Pomerantz e Das 1960, para uma revisão Faufman e Vianden (1979)], para sistemas metálicos a grande mobilidade eletrônica torna muito pouco confiável a representação do GCE neste contexto. É por esta razão, que as medidas experimentais de GCE diferem substancialmente da predição através da soma de íons pontuais na rede, fato este que, já há muito tempo, foi tomado como evidência da presença e importância da contribuição eletrônica.

A contribuição eletrônica, V_{zz}^{val} , por outro lado, requer uma avaliação teórica da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ através das funções de onda nos metais. Devido à dificuldade do problema, vários procedimentos aproximados têm sido desenvolvidos. A maneira mais simples, e mais rudimentar, de avaliar esta contribuição V_{zz}^{val} , é subtrair do valor experimental a contribuição da rede. Este procedimento, entretanto, tem a única função, conforme já mencionamos, de estabelecer a predominância sistemática da contribuição eletrônica. Na ausência de qualquer outra alternativa, muitas vezes a contribuição eletrônica foi descrita através de uma correlação empírica, que previa uma proporcionalidade entre as contribuições da rede e eletrônicas, na forma

$$V_{zz} = V_{zz}^{ion} (1 - \gamma_{\infty})(1 - K) \quad K \approx +3 \quad (II.4)$$

proposta por Raghavan et al (1975). Aquí, V_{zz}^{ion} é normalmente calculada usando o modelo de cargas pontuais. Esta correlação empírica, entretanto, se mostrou claramente não válida para sistemas metálicos em geral, conforme dados experimentais coletados por

vianden (1983), onde a avaliação da contribuição eletrônica foi feita usando o modelo rudimentar descrito acima.

Finalmente, para o cálculo da terceira contribuição para o GCE, anteriormente citada, devida à polarização das camadas internas ao átomo, é essencial um bom conhecimento dos fatores de blindagem γ_{∞} e R . Muitos trabalhos têm sido dedicados, também, ao cálculo dos fatores de Sternheimer utilizando várias aproximações. O problema fundamental destes cálculos, entretanto, é que estes fatores precisam ser importados de cálculos atômicos para o metal. Conforme aludimos anteriormente, os elétrons se comportam basicamente de forma diferente no átomo e no metal, o que torna questionável a transferibilidade desta informação.

Com o estabelecimento empírico da predominância da contribuição eletrônica para o GCE, vários esforços foram concentrados no seu cálculo. Na revisão de Das e Schmidt (1986), é feita uma minuciosa descrição dos métodos de cálculo de estrutura de bandas e funções de onda, até então, aplicados para a obtenção da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A maior parte deles é baseada em cálculos OPW e pseudo-potencial. Mesmo para o caso de metais puros com estruturas periódicas, onde podemos aplicar métodos de estrutura de bandas no espaço- $\vec{k}$, Das e Schmidt (1986) chamam a atenção para a necessidade de cálculos de GCE mais precisos. Com relação à situação de ligas, impurezas e sistemas desordenados metálicos, o problema do GCE é tremendamente mais complicado, já que $\rho(\vec{r})$ não pode ser calculado através de métodos no espaço- $\vec{k}$ pois a simetria do sistema foi destruída.

Em 1985 [Petrilli e F.Pessôa], realizamos um cálculo de v_{zz}^{val}

para uma impureza de Fe em hcp Zr, utilizando uma Hamiltoniana LCAO parametrizada de forma semi-empírica [Harrison 1980] e o método de recorrência [Haydock 1980]. Neste trabalho, utilizamos apenas cinco orbitais d, como base, em cada sítio e sugerimos um procedimento de cálculo de V_{zz}^{val} no espaço direto, em um esquema LCAO usando, porém, a simetria axial da estrutura hcp. Neste cálculo, não levamos em conta relaxações estruturais ocasionadas pela diferença de tamanho entre os átomos e supusemos que a contribuição eletrônica dominante fosse proveniente de estados d. Assim, embora por coincidência o valor de V_{zz}^{val} encontrado concordasse bastante bem com o experimental, consideramos que o resultado só é representativo da ordem de grandeza do efeito, mostrando mais uma vez a predominância da contribuição dos elétrons de valência para o GCE. Vale também notar, que obtivemos concordância somente em módulo, já que o sinal do GCE neste caso não foi medido. No entanto, já nesse trabalho, fica claro que o GCE depende de uma diferença da ordem de centésimos de elétron nas ocupações dos orbitais, o que requer uma extrema precisão no cálculo executado. A determinação das funções de onda, dentro de um esquema que requer tal precisão, reflete a complexidade do cálculo de uma grandeza como o GCE. Por outro lado, este cálculo se apresenta como um problema profundamente interessante, mesmo como teste para o alcance dos métodos de estrutura eletrônica.

O problema fundamental dos procedimentos anteriormente citados, baseados na partição de V_{zz} em contribuições segundo a expressão (II.1), é o fato do GCE não ser obtido a partir da resolução direta da equação de Poisson, para o potencial no sólido. Re

centemente, entretanto, um formalismo mais exato, onde a equação de Poisson é resolvida exatamente foi aplicado ao Li_3N [Herzig 1985, Blaha et al 1985]. Mais recentemente ainda, Blaha et al (1988) efetuaram cálculos de estrutura de bandas autoconsistentes "full-potential LAPW" (FP-LAPW, daqui para a frente), para toda a série de metais com estrutura hcp (Be, Mg, Sc, Ti, O, Zn, Y, Zr, Tc, Ru, Cd). Neste cálculo, a densidade de carga total (eletrônica mais nuclear mais caroço) é calculada e de forma autoconsistente, dentro da aproximação de densidade local, LDA. Esta abordagem é fundamentalmente diferente da descrita anteriormente já que, levando em conta explicitamente os estados de caroço na construção da densidade de carga, não necessita de nenhum fator de Sternheimer. De posse da distribuição de cargas, podemos utilizar a componente $\ell = 2$ do potencial gerado na vizinhança do núcleo, para determinarmos V_{zz} diretamente. Para um sistema qualquer, é necessário diagonalizar uma matriz 3×3 para obtenção da componente V_{zz} do tensor GCE. Para sistemas com simetria axial, é suficiente considerarmos o termo principal da componente com $\ell = 2$ e $m = 0$ do potencial eletrostático

$$V_{zz} = A \lim_{r \rightarrow 0} \frac{V_{20}(r)}{r^2} = A \frac{8\pi}{5} \int V_{20}(\hat{r}) \rho(\vec{r}) \frac{1}{r^3} d\vec{r} \quad (\text{II.5})$$

Aquí a integral é sobre o espaço todo, excluindo o núcleo em consideração, $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga total, V_{20} é a parte radial da componente com $\ell = 2$ e $m = 0$ do potencial eletrostático sentido pelo núcleo e A é uma constante (unidades atômicas). No método LAPW [Blaha e Schwarz 1983], a cela unitária é dividida

em esferas que não se sobrepõem e região intersticial. Na região dentro das esferas as funções de onda são expressas como funções do tipo atômicas e na região intersticial em ondas planas. O potencial é então obtido de maneira autoconsistente.

Não é nossa intenção aqui, descrevermos em detalhe o FP-LAPW, mas somente estabelecer os resultados significativos que dele se originaram. Seus cálculos, que concordam bastante bem em módulo e sinal com os resultados experimentais existentes, evidenciam as falhas das premissas usadas pelos métodos semi-empíricos e ressaltam a necessidade de cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios para a descrição do GCE. Sua análise sugere fortemente, que o GCE é determinado pela distribuição não esférica da densidade eletrônica proveniente dos elétrons de valência perto do núcleo, ressaltando a predominância dos elétrons p , mesmo nos metais de transição. Os resultados de Blaha et al (1988) levam a uma crítica a todo o procedimento descrito anteriormente:

1) o modelo de cargas pontuais pode não dar uma boa descrição da contribuição da rede, uma vez que a contribuição calculada por Blaha et al, tem em alguns casos o sinal contrário do previsto por Das e Pomerantz (Eq. (II.3));

2) os fatores de Sternheimer sugerem uma significativa contribuição devida aos estados de caroço, bem maiores que as atribuídas às cargas externas; por outro lado, nos cálculos de Blaha et al, a polarização do caroço apresenta contribuições extremamente pequenas, desprezíveis em relação às demais;

3) a validade de cálculos do tipo OPW e pseudo-potencial para descrever o GCE é posta em dúvida, uma vez que estes métodos

não descrevem bem regiões próximas ao núcleo, de onde provém a maior contribuição para o GCE.

Dentro da proposta deste capítulo, nosso trabalho não estaria completo sem que mencionássemos um procedimento alternativo para o cálculo do GCE, que tem se mostrado útil e preciso. Trata-se do esquema de aglomerado molecular embebido, no qual entre 15 e 30 átomos são tratados de maneira explícita pelo método variacional discreto, DVM [Ellis 1968, Ellis e Painter 1970, Rosén et al 1976], e o restante do sólido é representado por um campo de potencial [Benesh e Ellis 1981]. Aqui também, o cálculo dispensa o uso de fatores de Sternheimer e resultados bastante precisos são obtidos. No entanto, como o aglomerado é pequeno, principalmente no caso de metais, a qualidade dos resultados dependem de uma boa descrição do resto do cristal através de um meio efetivo.

Recentemente, Methfessel e Frota-Pessôa (a ser publicado) aplicaram o método LMTO-ASA [Andersen 1975] para o cálculo do GCE nos oito metais hcp calculados por Blaha et al (1988) acima citados. O procedimento utilizado explora o fato de que, como a contribuição da rede é pequena, dentro de uma boa aproximação, a integral sobre o espaço todo da expressão (II.5) pode ser substituída por uma integral sobre uma esfera razoavelmente grande em torno do núcleo estudado. Isto traduz, simplesmente, o fato ressaltado por Blaha et al (1988), de que a contribuição da rede, que neste caso possui o significado de "tudo aquilo que está fora da esfera considerada", é pequena. Lembremos que, conforme já aludimos, uma vez que o processo de Blaha et al é autoconsistente, esta contribuição da rede provém de uma distribuição de cargas rea-

lística e tem um contexto totalmente diferente do abordado anteriormente, pelo modelo de cargas pontuais (onde os íons estavam embebidos em uma densidade uniforme de elétrons livres). A função de onda ψ no LMT0-ASA, é expressa como uma expansão de um centro em torno do núcleo e a densidade de carga $\rho = |\psi|^2$ pode ser avaliada. É a partir de regras de seleção dos coeficientes de Clebsch-Gordan, que entram na construção da densidade de carga através da função de onda, que o GCE pode ser decomposto em termos p-p, d-d e s-d. É também baseado no fato de que as contribuições para o GCE dependem somente de maneira fraca, da escolha do raio da esfera que os resultados LMT0-ASA, obtidos para esferas de Wigner-Seitz, podem ser comparados diretamente aos cálculos de Blaha et al (1988) utilizando esferas "muffin-tin" [Methfessel e Frota-Pessoa, a ser publicado]. Esta comparação é interessante, uma vez que o método de espaço direto sugerido neste trabalho é equivalente ao LMT0-ASA e possui as limitações inerentes a esse método. Assim, as vantagens e desvantagens do procedimento que aqui apresentamos, serão discutidas tomando o LAPW como controle para avaliar nossos resultados.

Conforme dissemos no capítulo I, apesar de todos os progressos acima enunciados, o problema de ligas com celas unitárias grandes, materiais amorfos e sistemas complexos ainda não está resolvido e mesmo uma compreensão qualitativa do problema apresenta um desafio. É com o intuito de preencher esta lacuna que apresentamos neste trabalho um método de espaço direto para o cálculo do GCE que não requer o uso de propriedades de simetria do sistema. Conforme veremos na seção IV-4, devido às propriedades convenientes

tes da Hamiltoniana LMTO-ASA-TB de primeira ordem, o esquema aqui proposto para o cálculo da contribuição eletrônica para o GCE se enquadra nos tipos de abordagens que não necessitam de fatores de Sternheimer, abrindo assim uma nova perspectiva. Nosso método se localiza entre os cálculos semi-empíricos, que até recentemente dominavam a literatura, e os cálculos exatos e sofisticados tipo LAPW que, devido ao seu custo, são dificilmente aplicáveis a sistemas complexos. Nosso intuito é possibilitar uma descrição, ainda que semi-quantitativa, das tendências esperadas para o GCE em sistemas complexos como por exemplo metais amorfos, sobre os quais muito pouco é sabido do ponto de vista teórico.

- CAPÍTULO III -

ESTRUTURA ELETRÔNICA NO ESPAÇO DIRETO

III-1. INTRODUÇÃO

Perfeita periodicidade tem sido a pedra fundamental do enorme desenvolvimento da Física do Estado Sólido nos últimos 60 anos. A Mecânica Quântica tradicional gira em torno da resolução da equação de Schroedinger na forma

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (\text{III.1})$$

Fazendo uso das propriedades de simetria translacional da rede, no cristal perfeito, e colocando condições de contorno periódicas para que a simetria não seja perdida na superfície do sólido, podemos simplificar o problema utilizando o teorema de Bloch. Os conceitos de vetor $\vec{k}$ e zona de Brillouin, podem então ser usados para descrever não só elétrons, mas excitações em geral. Entretanto, nos últimos anos, devido ao grande interesse em problemas envolvendo sistemas não periódicos como propriedades de superfície e estudo de materiais amorfos, novos pontos de vista se fizeram necessários. Para utilizar métodos de espaço recíproco em sistemas não periódicos, é necessário aproximar o sistema por um cristal perfeito com uma cela unitária grande, porém finita. Celas grandes, porém, não podem, na maior parte dos casos práticos, ser tratadas por métodos de espaço- $\vec{k}$ devido a limitações computacionais.

Neste capítulo nos dedicaremos, de forma breve, a alguns aspectos da Física do Estado Sólido onde o modelo da periodicidade perfeita da rede não é apropriado. Se por um lado os assim chamados "métodos de espaço- $\vec{k}$ " são bastante adequados para calcular propriedades relacionadas ao sólido como um todo (propriedades de "bulk"), eles não são tão úteis quando o sólido possui uma estrutura definida em uma escala muito maior que a distância interatômica ou quando ele é estruturalmente desordenado em escala microscópica. Nestes casos, uma formulação do mecanismo quântico relevante no espaço direto se faz necessária. Uma revisão detalhada deste tipo de procedimento pode ser encontrada no volume 35 do "Solid State Physics" [Heine 1980, Bullett 1980, Haydock 1980, Kelly 1980].

Uma vez que devemos nos afastar do espaço- $\vec{k}$, necessitamos de novas ferramentas; na realidade, precisamos utilizar uma formulação alternativa da Mecânica Quântica. Neste sentido, o primeiro passo importante foi o método dos momentos [Friedel 1969, Ducastelle e Cyrot-Lackmann 1970] que sugeriu a descrição das excitações¹ no sólido através da densidade local de estados ao invés de relações de dispersão.

A densidade local de estados, LDOS [Friedel 1954], para cada direção de "spin" é dada como uma soma sobre os autoestados da equação de Schroedinger (III.1) por:

¹Neste trabalho tratamos somente de elétrons; o formalismo descrito neste capítulo, entretanto, se aplica a excitações em geral.

$$\rho(E, \vec{r}) = \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n) \quad (\text{III.2})$$

A densidade de estados total do sistema, $\rho(E)$, é dada por:

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (\text{III.3})$$

Portanto, a densidade local de estados pode ser vista como a densidade total, modulada por $|\psi|^2$ para uma dada energia E . Quando integrada até a energia de Fermi, a LDOS fornece a densidade eletrônica total e em um composto ela distingue quais bandas possuem maior ou menor pesos em quais átomos. A densidade de estados local para um átomo na superfície de um sólido, diferirá daquela do "bulk" por causa dos estados de superfície. Em um composto magnético, a diferença entre as LDOS com "spin" para cima e para baixo, descreve a distribuição de momentos magnéticos. Podemos adquirir um significado intuitivo da densidade total de estados dada por (III.3), considerando um sistema finito; neste caso, $\rho(E)$ é um conjunto de funções delta nos autovalores E_n , e cada vez que integramos em energia através de uma delas, "contamos" mais um elétron. Para um sistema macroscópico, os autovalores estão dispostos muito próximos uns dos outros e tanto $\rho(E)$ quanto $\rho(E, \vec{r})$ são assumidos espalhados, de forma infinitesimal, em suaves funções contínuas de E através da banda.

Notemos porém que, a avaliação da LDOS a partir da expressão (III.2) não significa, em princípio, nenhum progresso já que esta forma requer o cálculo prévio dos autoestados estendidos ψ_n , de todo o sistema infinito, assim como os E_n . A grande vantagem des

ta formulação está, porém, no fato de que $\rho(E, \vec{r})$ está relacionada à parte imaginária da função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ [Econonou 1983, para uma revisão], através da equação

$$\rho(E, \vec{r}) = -\pi^{-1} \text{Im } G(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (\text{III.4})$$

A função de Green possui várias propriedades matemáticas convenientes, que permitem sua resolução diretamente sem que seja necessário um cálculo explícito dos ψ_n . Uma das maneiras que facilitam a obtenção da densidade de estados através da igualdade (III.4) acima, é a utilização do método de recorrência que descreveremos na próxima seção. Vejamos antes, porém, como utilizar a informação contida na função de Green.

A expressão (III.4) pode ser obtida diretamente a partir da definição da função de Green

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) &= \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}')}{E + i0 - E_n} = \\ &= P \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}')}{E - E_n} - i\pi \sum_n \psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}') \delta(E - E_n) \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Isto pode ser feito, comparando-se a expressão acima, com a expressão (III.3) para $\rho(E)$. A quantidade infinitesimal $i0$ da expressão (III.5) tem origem na ambiguidade de uma expressão como $\frac{1}{E-a}$, quando esta ocorre em uma integral do tipo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (E-a)^{-1} f(E) dE \quad (\text{III.6})$$

Notemos que o integrando se torna indefinido ("infinito") no ponto $E = a$, para uma função $f(E)$ bem comportada; assim, para que o mesmo tenha um valor bem definido, a integração deve ser feita considerando-se E como uma variável complexa e integrando ao longo de um contorno perto do eixo real mas, neste caso, acima do pólo em $E = a$.

O uso de G , não está limitado ao cálculo da densidade de estados, tendo sido bastante utilizado na literatura para outros fins. Colocada em forma matricial, a função de Green é a matriz quadrada da forma

$$G(E) = [E + i0 - H]^{-1} \quad (\text{III.7})$$

A expressão acima pode ser transformada de acordo com diferentes funções de base. Frequentemente em sólidos e moléculas, é útil expressarmos os autoestados ψ_n como combinações lineares de orbitais, $\varphi_{mR}(\vec{r})$ do "tipo atômicos"¹ (LCAO)

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{mR} a_{n,mR} \varphi_{mR}(\vec{r}) \quad (\text{III.8})$$

Aquí R é índice de sítio atômico e m indica o tipo de orbital. Embora os orbitais $\varphi_{mR}(\vec{r})$ sejam localizados em torno dos sítios R , os ψ_n podem continuar sendo estados extendidos, conforme mencionamos anteriormente, o que, neste caso, simplesmente implica que os coeficientes $a_{n,mR}$ possuem magnitudes comparáveis, entre sí, através de todo o sólido.

¹Na seção IV-3 fazemos uma discussão detalhada da nomenclatura LCAO que utilizamos aquí.

Em termos desta autofunção, a equação de Schroedinger pode ser escrita como:

$$H a_n = E_n a_n \quad (\text{III.9})$$

onde a_n é um vetor coluna com elementos $a_{n,mR}$ e H é uma matriz com índices de linha e colunas mR , $\langle mR | H | m'R' \rangle$, na notação de Dirac. Usando a função de onda $\psi_n(\vec{r})$ em termos de uma base ortonormal φ_{mR} (Eq. (III.8)) e a definição de densidade local de estados (III.2), a densidade local de estados no sítio R para o orbital m pode ser escrito como

$$\rho_{mR} = \sum_n |a_{n,mR}|^2 \delta(E - E_n) \quad (\text{III.10})$$

Vemos desta expressão, que a densidade local de estados é a densidade de estados (III.3) com os coeficientes $|a_{n,mR}|^2$ representando o peso que possui um dado ψ_n em um particular orbital φ_{mR} . Nesta representação, a densidade local de estados $\rho_{mR}(E)$, está relacionada ao elemento diagonal da função de Green (III.7) na forma:

$$\begin{aligned} \rho_{mR}(E) &= -\pi^{-1} \text{Im} \langle mR | [E + i0 - H]^{-1} | mR \rangle = \\ &= -\pi^{-1} \text{Im} \langle mR | G(E) | mR \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Suponhamos agora que estamos calculando a função $G(E)$ para um aglomerado finito envolvendo um número muito grande de orbitais. A grande utilidade da expressão (III.11) está no fato de que, embora $G(E)$ contenha um grande volume de informações, a densidade local de estados no orbital φ_{mR} consiste em apenas um

único elemento desta matriz (o mesmo vale para a expressão (III.4) de $\rho(E, \vec{r})$ onde tomamos somente a parte $\vec{r} = \vec{r}'$ de G). Vemos a partir disto, que a grande vantagem desta formulação da Mecânica Quântica não é somente expressar quantidades mensuráveis em termos de G , mas em termos de algumas pequenas partes apropriadas de G que podem ser resolvidas e computadas separadamente de todo o resto.

III-2. O MÉTODO DE RECORRÊNCIA

Na seção anterior, ressaltamos a importância de utilizar, no tratamento de sistemas complexos, abordagens enfatizando o caráter local da estrutura eletrônica nos sólidos. A Hamiltoniana que descreve o sólido no espaço direto, possui a rigor dimensões infinitas já que não existe nenhuma regra de simetria que permita conectar a especificação de H em uma região a outra qualquer. A maneira tradicional de se resolver a equação de Schroedinger através da diagonalização da matriz Hamiltoniana não pode ser aplicada a um sistema infinito. Por outro lado, a diagonalização de uma matriz Hamiltoniana finita, que simula o sólido através de um aglomerado, nos leva a pensar, em um primeiro momento, na produção de autoestados tremendamente imprecisos. O que necessitamos na realidade, é de um mecanismo que evidencie o caráter local, em torno de cada átomo, contido na Hamiltoniana, e que permita, a partir disto, obter os resultados característicos do material como um todo. É neste sentido que introduzimos aqui o método de recorrência.

O método de recorrência [Haydock et al 1972] é uma técnica eficiente para obter as propriedades espectrais de qualquer operador que seja relativamente esparsa quando definido em uma base finita (contável). A representação de uma Hamiltoniana fortemente ligada (TB, daqui para a frente) é esparsa, já que, em todos os casos onde esta aproximação é válida, cada orbital local em um sólido interage somente com seus vizinhos mais próximos. No método de recorrência, exploramos este caráter esparsa, e efetuamos uma transformação unitária na base de orbitais locais para produzir uma representação tridiagonal da Hamiltoniana. O processo consiste em definir iterativamente novas funções de base $|u_n\rangle$ de forma a garantir que cada novo membro desta base interaja somente com seus membros anterior e posterior. Existe uma grande flexibilidade na escolha do orbital $|u_0\rangle$ que tomamos como o primeiro para o cálculo da recorrência. Como estamos aqui interessados no cálculo da densidade local de estados escolhemos como orbital inicial na nova base $|u_0\rangle = |\varphi_{mR}\rangle$, onde $|\varphi_{mR}\rangle$ é nosso orbital de interesse, isto é, aquele cuja densidade de estados local (III.11) queremos calcular. Aqui denotamos $|u_n\rangle$, $n = 0, 1, 2 \dots$, como membros da nova base e $|\varphi_{mR}\rangle$ são os membros da base original TB.

Uma vez escolhido $|u_0\rangle$, definimos o estado seguinte $|u_1\rangle$ como:

$$b_1|u_1\rangle = H|u_0\rangle - a_0|u_0\rangle \quad (\text{III.12})$$

De maneira similar, geramos o resto do conjunto de funções de ba-

se $|u_n\rangle$, através da relação geral de recorrência, da qual a expressão acima é o primeiro termo

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = (H - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle \quad (\text{III.13})$$

Os coeficientes reais a_n e b_n , são determinados impondo-se que o conjunto de vetores de base $\{|u_n\rangle\}$ seja ortonormal. O vetor $H|u_0\rangle = H|\varphi_{mR}\rangle$ é uma combinação não normalizada dos orbitais com os quais $|\varphi_{mR}\rangle$ interage (isto é, os vizinhos que fornecem elementos de matriz não nulos na Hamiltoniana TB) e as contribuições destes orbitais são proporcionais às interações. Esta combinação quando ortogonalizada à $|\varphi_{mR}\rangle$ define o primeiro termo diagonal a_0 :

$$a_0 = \langle u_0 | H | u_0 \rangle \quad (\text{III.14})$$

Para obtermos o coeficiente b_1 , utilizamos novamente a expressão (III.12); multiplicando-a por seu complexo conjugado e impondo a ortonormalidade de $|u_1\rangle$ temos:

$$\langle u_1 | b_1 b_1 | u_1 \rangle = \langle u_0 | (H - a_0)^+ (H - a_0) | u_0 \rangle = b_1^2 \quad (\text{III.15})$$

O orbital $|u_1\rangle$, é assim relacionado com a primeira vizinhança de $|u_0\rangle$, uma vez que H aplicado a $|u_0\rangle$ gera uma combinação linear de orbitais conectados a $|u_0\rangle$ por H , isto é, estados as sociados à primeira vizinhança do orbital $|u_0\rangle$ escolhido.

Através da substituição do valor de b_1 dado por (III.15) na expressão (III.12) obtemos o segundo orbital na nova base:

$$|u_1\rangle = \frac{(H - a_0)}{b_1} |u_0\rangle \quad (\text{III.12a})$$

Aquí, tomamos para b_1 a raiz positiva da expressão (III.15). No temos que a constante de normalização b_1 , é uma medida da intensidade da interação entre $|u_0\rangle$ e $|u_1\rangle$. Através de operações sucessivas, utilizando a expressão (III.13), geramos todo o conjunto $\{|u_n\rangle\}$, que pode ser finito ou infinito, e o conjunto de coeficientes reais $\{a_n, b_n\}$ que representam a Hamiltoniana na no va base:

$$a_n = \langle u_n | H | u_n \rangle \quad (\text{III.16})$$

$$b_n = \langle u_n | H | u_{n-1} \rangle = \langle u_{n-1} | H | u_n \rangle \quad (\text{III.17})$$

$$\langle u_m | H | u_n \rangle = \langle u_n | H | u_m \rangle = 0 \quad \text{se} \quad |m-n| > 1 \quad (\text{III.18})$$

Sendo assim, a representação de H na nova base $|u_n\rangle$ é tridiagonal

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & \ddots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{III.19})$$

Como a nova base é definida através de operações sucessivas de H a partir de $|u_0\rangle$ a importância deste método está no fato dele conseguir ressaltar de forma simples, a informação local, li gando, como dissemos anteriormente, cada estado somente aos estados anterior e posterior segundo a relação geral (III.13). Se su pusermos, por exemplo, que a Hamiltoniana TB utilizada, envolve

somente interações entre vizinhos mais próximos, vemos, através de (III.12), que a primeira aplicação de H em $|u_0\rangle$ gera um orbital $|u_1\rangle$ localizado na primeira camada de vizinhos mais próximos de $|u_0\rangle$. Através de aplicações repetidas de H na função de base $|u_n\rangle$, o processo continua, atingindo camadas sucessivas de vizinhos. Sendo assim, o vetor de base $|u_n\rangle$, conforme n cresce, se estende a regiões cada vez mais distantes do orbital inicial, fornecendo coeficientes a_n e b_n que se tornam cada vez menos significativos para a determinação da densidade local de estados para o orbital inicial considerado.

Em princípio, a cadeia termina quando um novo estado tem norma nula:

$$b_{N+1} = 0 \quad (\text{III.20})$$

Na prática, entretanto, tiramos proveito da característica fundamental do método de recorrência acima citada. Uma vez que foi estabelecida uma hierarquia para as contribuições relevantes para a densidade de estados local no orbital inicial, fixamos um valor $n = LL$, a partir do qual desprezamos as contribuições de $|u_n\rangle$. Retornaremos a este problema na próxima seção.

Com a Hamiltoniana na forma tridiagonal (III.19), podemos facilmente calcular os elementos diagonais da função de Green dada por (III.7) e, em particular, o primeiro elemento diagonal, que aqui, por conveniência escrevemos como:

$$G_0(E) = \langle u_0 | [E - H]^{-1} | u_0 \rangle \quad (\text{III.21})$$

Na expressão acima omitimos a parte imaginária infinitesimal posi

tiva $i0$, incorporada à energia E . Notemos que se fossemos utilizar diretamente a Hamiltoniana TB na base antiga $\{|\varphi_{mR}\rangle\}$, seria bastante difícil obter a matriz inversa $[E - H]^{-1}$. Na nova base entretanto, calculamos o primeiro elemento diagonal da inversa da matriz

$$E - H = \begin{bmatrix} E - a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ -b_1 & E - a_1 & -b_2 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & -b_2 & E - a_2 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (\text{III.22})$$

Estamos interessados no elemento G_0 de (III.21) já que a partir do mesmo podemos calcular a densidade de estados local dada por (III.11) para o orbital $|u_0\rangle$ escolhido.

A maneira mais simples de expressar o elemento diagonal da função de Green (III.21) em termos da matriz tridiagonal é através de uma fração continuada. Esta pode ser obtida pelo processo usual de inversão de matrizes que expressa G_0 na forma:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} \quad (\text{III.23})$$

Aquí $D_0(E)$ é o determinante da matriz $(E - H)$ inteira e $D_1(E)$ é o determinante da matriz resultante através da eliminação da primeira linha e coluna da matriz (III.22).

A partir da expansão de Cauchy [Heine 1980] para um determinante obtemos:

$$\frac{D_n(E)}{D_{n+1}(E)} = E - a_n - \frac{b_{n+1}^2}{\frac{D_{n+1}(E)}{D_{n+2}(E)}} \quad (\text{III.24})$$

Na expressão acima, D_n é o determinante da matriz $(E - H)$ com as n primeiras linhas e colunas removidas. Podemos assim, escrever $G_0(E)$ dado por (III.23) na forma de uma fração continuada:

$$\begin{aligned} G_0(E) &= \frac{1}{\frac{D_0(E)}{D_1(E)}} = \frac{1}{E - a_0 + \frac{b_1^2}{\frac{D_1(E)}{D_2(E)}}} = \\ &= \frac{1}{E - a_0 + \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{E - a_3 - \dots}}}} \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

A densidade de estados local (III.11) para o dado orbital inicial $|u_0\rangle$ é obtida desta forma, a partir do conjunto $\{a_n, b_n\}$ através da expressão (III.25) para G_0

$$\rho_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{\dots}}} \right\} \quad (\text{III.26})$$

Conforme já foi aludido, existe uma grande flexibilidade na escolha do orbital $|u_0\rangle$ com o qual se começa o cálculo da densidade local, que deve ser escolhido convenientemente. O método

de recorrência, como apresentamos acima, pode calcular qualquer grandeza que possa ser expressa como o elemento diagonal da função de Green

$$G_o(E) = \langle u_o | (E - H)^{-1} | u_o \rangle \quad (\text{III.21})$$

onde $|u_o\rangle$ pode ser tomado como qualquer combinação linear apropriada das funções de base $\{\varphi_{mR}\}$. Normalmente, queremos calcular a densidade de estados local $\rho_{mR}(E)$ dada por (III.11), projetada em um dado orbital φ_{mR} . Neste caso, ao implementarmos o método de recorrência, tomamos $|u_o\rangle$ igual ao orbital φ_{mR} desejado. Pode acontecer, porém, que necessitemos de um termo não diagonal $G_{ab}(E)$ da função de Green, onde $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são orbitais de base distintos denotados aqui por:

$$|a\rangle = |mR\rangle \quad (\text{III.27})$$

$$|b\rangle = |m'R'\rangle \quad (\text{III.28})$$

O método de recorrência não é aplicável de forma direta ao cálculo do termo não diagonal da função de Green. No entanto, o problema pode ser resolvido em função dos termos diagonais relativos à orbitais $|u_o\rangle$, escolhidos de forma conveniente:

$$|x_1\rangle = \sqrt{2} \left[|a\rangle + |b\rangle \right] \quad (\text{III.29})$$

$$|x_2\rangle = \sqrt{2} \left[|a\rangle - |b\rangle \right] \quad (\text{III.30})$$

Temos assim que

$$G_{ab}(E) + G_{ba}(E) = \langle x_1 | (E-H)^{-1} | x_1 \rangle - \langle x_2 | (E-H)^{-1} | x_2 \rangle \quad (\text{III.31})$$

o que reduz o problema, ao cálculo de cada termo da expressão (III.31) através do método de recorrência utilizando os elementos diagonais da função de Green na forma geral (III.21) ou na forma de fração contínua (III.25).

III-3. SIMULAÇÃO DO SÓLIDO INFINITO ATRAVÉS DO SÓLIDO FINITO NO MÉTODO DE RECORRÊNCIA

O método de recorrência descrito na seção anterior, é um algoritmo fácil de ser realizado computacionalmente. Uma vez que através da relação de recorrência (III.13) cada orbital pode ser expresso em função de apenas dois orbitais anteriores já calculados, o programa, quando organizado de forma cuidadosa, permite a execução do cálculo armazenando apenas dois conjuntos de orbitais simultaneamente, ou seja, um para a descrição de $|u_n\rangle$ e outra para $|u_{n-1}\rangle$. Esta extrema economia é a base da grande utilidade do método, que permite, quando necessário, a incorporação de grandes vizinhanças locais, de forma que as condições de contorno em um aglomerado se tornem, na prática, irrelevantes. Como dado de entrada, o método de recorrência requer uma representação local conveniente para a Hamiltoniana do sistema. No entanto, como a aplicação de H em um dado estado $|u_n\rangle$ resulta em uma combinação linear dos orbitais locais iniciais até a n -ésima vizinhança do estado inicial $|u_0\rangle$, restringimos esta soma de forma a incluir somente um dado número de vizinhos mais próximos de $|u_0\rangle$, o que reduz tremendamente o esforço computacional. Esta restri-

ção, entretanto, depende do quão local é a representação de H , isto é, do quão esparsa é a matriz. Chamamos atenção para o fato de que não existe, a rigor, nenhuma restrição ao número de orbitais de base por sítio, ou ao alcance das interações que podem ser incorporadas, senão que isto reduz a eficiência do método. Como ficou claro do que expusemos até agora, o método não requer periodicidade da rede, mas somente um aglomerado finito sendo portanto adequado para a descrição de materiais amorfos, superfícies, etc.

Quando simulamos materiais desordenados por um aglomerado finito, os níveis de energia formam um espectro de autovalores E_n , ao invés de uma banda contínua, e a densidade de estados local é dada pelo correspondente conjunto de funções delta

$$\rho_{mR}(E) = \sum_n \omega_n \delta(E - E_n) \quad (\text{III.32})$$

onde cada peso ω_n é dado pelo módulo ao quadrado dos coeficientes de expansão da função de onda ψ_n na base localizada, conforme a expressão (III.10). Neste sentido, uma preocupação sensata é a escolha das condições de contorno para o aglomerado: através da imersão do mesmo em um meio efetivo, através da aplicação de condições de contorno de forma que os átomos de lados opostos do aglomerado estejam ligados, ou simplesmente deixando o aglomerado, de forma brusca, com ligações soltas. Felizmente, conforme nos relata Heine (1980), todos estes artifícios já foram tentados e a experiência mostra que, desde que o aglomerado possua um número da ordem de 1000 átomos, as condições de contorno são suficientemente pequenas, não importando qual seja o procedimento que se ado

te. Com relação ao tamanho do aglomerado e os erros introduzidos pela resultante distribuição descontínua de funções delta para a densidade de estados (III.32) ao invés de um contínuo para o sólido infinito, verifica-se, na prática, que um aglomerado contendo o número de átomos acima citado, é mais do que o suficiente para produzir um espectro cujos erros estão abaixo da discriminação experimental, podendo ser desprezados.

Além do efeito do tamanho do aglomerado, anteriormente discutido, existe também um erro de truncamento no uso do método de recorrência, em si, conforme mencionamos na seção anterior. A computação dos $|u_n\rangle$, a_n e b_n através da relação de recorrência, é a parte que consome maior tempo computacional e necessita, portanto, ser parada para um dado valor de $n = N$ (usualmente chamado de parâmetro de corte LL), tipicamente da ordem de 15 a 25 recorrências. Conforme dissemos anteriormente, a informação local é cada vez menos afetada conforme atingimos valores sucessivos de n . Quando tomamos apenas LL funções da nova base para simular o problema, a informação local é bem representada mas devido ao fato de reduzirmos a solução do problema a uma matriz finita truncando a cadeia, temos um espectro de energia discreto. Desta forma, o efeito de truncar a recorrência é bastante similar à utilização de um aglomerado finito ao invés de um meio finito. Na verdade, ao truncarmos a fração contínua (III.25) em um dado nível $n = LL$, obtemos para a densidade local de estados uma soma de funções delta semelhante à da expressão (III.32) na forma

$$\rho_{mR}(E) = \sum_s \omega'_s \delta(E - E'_s) \quad (III.33)$$

Existem várias maneiras de tornar esta informação sobre a densidade de estados local uma função suave e contínua do tipo esperado para um sistema infinito. A mais simples é avaliar $G_0(E)$ dado por (III.25), com E possuindo uma parte imaginária pequena, porém não nula, um pouco maior que o espaçamento entre os E'_s em (III.33); seu efeito é alargar cada função delta em uma pequena Lorentziana. Um outro método é a subrotina construída por Nex (1978) que é parte do conjunto de programas "Cambridge Recursion Method Library". Nex mostrou que é possível, utilizando os $2LL+1$ coeficientes $a_n, b_n, n=0 \dots LL$, estabelecer rigorosos limites, $N_{\pm}(E)$, superiores e inferiores para a densidade de estados local integrada. A LDOS é então aproximada diferenciando-se a média dos dois limites. Um terceiro método, é continuar a fração (III.25) até o infinito, escolhendo um terminador que defina a_n e b_n para $n > LL$. A forma mais simples para o terminador é tomar todos os a_n e b_n iguais a valores constantes a e b para $n > LL$; esta continuação, pode então ser somada algebricamente. Este é o procedimento que utilizamos neste trabalho. Explicitamente, escrevemos a fração continuada $G_0(E)$ (III.25) na forma:

$$G_0(E) = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{E - a_{LL-1} - b_{LL}^2}{E - a_{LL} - t(E)}}}} \quad (\text{III.34})$$

Aquí tomamos $a_{n+1} = a$, $b_{n+1} = b$, para $n \geq LL$ e o terminador

$t(E)$ é dado por

$$t(E) = \frac{b^2}{E - a - t(E)} \quad (\text{III.35})$$

Resolvendo a expressão acima para $t(E)$, temos o assim chamado "terminador quadrático"

$$t(E) = -\frac{1}{2} \left[E - a - \sqrt{(E - a)^2 - 4b^2} \right] \quad (\text{III.36})$$

Este terminador produz um corte no eixo real do plano E complexo para

$$a - 2b < E < a + 2b \quad (\text{III.37})$$

Este método é aplicável somente aos casos onde não existam lacunas no espectro de energia. Se os contornos das bandas são conhecidos a priori, podemos utilizar a relação (III.37) para determinar os valores assintóticos de a e b e utilizá-los na expressão (III.36) para o terminador. Entretanto, quando não possuímos esta informação, precisamos fazer uma escolha razoável de a e b . A experiência mostrou [Beer e Pettifor 1982] que, quando a largura de banda escolhida é muito pequena, a LDOS desenvolve picos espúrios nos contornos das bandas e desta forma, pode-se perder peso (coeficientes ω'_s em (III.33)) originados desta banda através de funções delta que se movem para a parte de fora dos contornos das bandas. Por outro lado, se uma largura de banda for escolhida muito grande, a densidade local de estados perde algumas características, já que tende a um espectro de funções delta conforme a largura de banda tende a infinito. Beer e Pettifor sugeriram,

então, o seguinte critério físico para a escolha de a e b . Dado um número finito de coeficientes, escolhemos os a e b que fornecem, para este conjunto de coeficientes, a largura de banda mínima consistente com nenhuma perda de peso da mesma. Este critério, transformado em termos matemáticos significa impor que $G_0(E)$ divirja simultaneamente no topo e no fundo do contorno da banda, já que a função delta cujo peso se espera carregar para fora da banda, deve se situar exatamente nestes lugares. Este procedimento preserva os pesos e leva a uma descrição bastante boa da densidade de estados local. Ela pode introduzir picos espúrios nas extremidades da banda, porém, no caso de metais não estamos particularmente interessados no comportamento da densidade de estados nesta região de energia.

O problema básico da utilização de um terminador conforme a expressão (III.34) é o aparecimento, em alguns casos, de oscilações espúrias na densidade de estados local, principalmente nos contornos das bandas, conforme dissemos acima. Recentemente [Luchini e Nex 1987] sugeriram uma nova maneira de terminar a fração continuada (III.25) de forma a minimizar este problema. A idéia deste procedimento, é entrelaçar o terminador, ao invés de simplesmente anexá-lo ao final da fração continuada. Isto é feito interpolando-se, a partir de um dado nível n' , os coeficientes a e b do terminador com os coeficientes a_n e b_n , $n > n'$, da fração continuada. Desta forma, o terminador é incorporado de maneira suave, evitando a formação de estados semi-localizados na interface terminador - último coeficiente. Este procedimento deve, provavelmente, implicar em uma maior constância (isto é, na con-

vergência) das quantidades calculadas pelo método de recorrência, tais como LDOS e integrais da mesma, conforme se varia o parâmetro de corte LL da fração continuada.

Finalmente, consideremos quantidades obtidas por integração da densidade de estados, em particular, a integral mais simples que é o número de elétrons no orbital φ_{mR} até uma energia E

$$n_{mR}(E) = \int_{-\infty}^E \rho_{mR}(E') dE' \quad (III.38)$$

Existem basicamente duas maneiras de se computar estes números de ocupação n_{mR} . A primeira, que utilizamos neste trabalho, consiste em se calcular a LDOS $\rho_{mR}(E')$ segundo a expressão (III.26), torná-la contínua (o que fizemos usando um terminador como em (III.34)) e efetuar a integração acima. Conforme mencionamos anteriormente, a resolução em energia da LDOS depende do parâmetro de corte LL escolhido e o terminador introduz um erro; quando integramos, recuperamos o peso, que é exato. Assim, quantidades integradas tais como n_{mR} apresentam em geral erros muito menores que os da LDOS que os originou. O segundo procedimento, chamado de método da "quadratura Gaussiana" [Haydock 1980], ao invés de utilizar integrações numéricas a partir da fração continuada (III.25), usa diretamente a expressão (III.33) para a LDOS, obtida através da diagonalização de H na forma tridiagonal (III.19). Neste caso, a computação de uma quantidade integrada como o número de ocupação é feita utilizando o conjunto de funções delta e se reduz a uma soma sobre pesos ω_n associados a energias E_n menores que E . Nesta situação, o erro máximo da integral é determinado pelo peso

ω'_S do último polo, mais próximo da energia E , segundo incluímos ou excluimos sua contribuição. Vale notar, entretanto, que quanto maior for o parâmetro de corte LL , um maior número de polos é incluído e menos peso deve ser atribuído a cada polo, o que torna o resultado mais preciso.

- CAPÍTULO IV -

DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DE UM MÉTODO DE CÁLCULO DA
CONTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA PARA O GCE EM SISTEMAS SEM SIMETRIA

IV-1. O TENSOR GCE NA APROXIMAÇÃO FORTEMENTE LIGADA (TB)

As componentes do tensor gradiente de campo elétrico no núcleo são definidas como as derivadas parciais espaciais de segunda ordem de um potencial eletrostático clássico V avaliado no sítio nuclear. Em termos das funções de onda eletrônicas $|\psi_E\rangle$ as componentes V_{ij} do tensor GCE são dadas por [Greenwood e Gibb 1971, Amaral et al 1984]:

$$V_{ij} = 2 \int^{E_F} \langle \psi_E | \frac{\partial^2 V(r)}{\partial x_i \partial x_j} | \psi_E \rangle dE \quad (\text{IV.1})$$

onde x_i são coordenadas cartesianas x, y, z , E_F é a energia de Fermi e o fator 2 provém da degenerescência de spin. Este tensor 3×3 é simétrico ($V_{ij} = V_{ji}$) e possui traço nulo pois o potencial obedece a equação de Laplace na origem. Assim, o tensor GCE é determinado por cinco componentes independentes. Através de uma escolha conveniente do sistema de coordenadas (o que equivale a uma rotação definida pelos ângulos de Euler α, β, γ), o tensor V_{ij} pode sempre ser reduzido à forma diagonal. O sistema de eixos, quando isto acontece, é denominado "sistema de eixos principais". Com relação a estes eixos, temos três componentes não nulas, V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} , mas, uma vez que o tensor possui traço nulo, somente duas componentes são independentes. Assim, é convenção na literatura

tura, a definição do eixo z ao longo da direção de máximo GCE, de forma que, quando o tensor é escrito em termos dos eixos principais, V_{zz} é a componente de maior valor absoluto.

Em um sistema com simetria axial, a direção de máximo GCE coincide com o eixo de simetria. Neste caso se escolhermos o eixo z ao longo desta direção, o tensor V_{ij} é diagonal. Em um metal amorfo, por outro lado, assim como em qualquer sistema não simétrico, a direção de máximo GCE varia de sítio para sítio. O tensor V_{ij} em cada sítio é em geral não diagonal, e a escolha do sistema de eixos principais, local, é feita através da diagonalização do tensor. Nestes sistemas temos, portanto, uma distribuição de GCEs, correspondendo a um valor de V_{zz} , isto é, da componente máxima do tensor gradiente de campo elétrico no sistema de eixos principais local, para cada sítio.

Vemos pela expressão (IV.1), que o problema fundamental para o cálculo da contribuição eletrônica para o tensor V_{ij} é o conhecimento das funções de onda de um elétron, $|\psi_E\rangle$. Em uma abordagem fortemente ligada no espaço real, a função de onda $|\psi_E\rangle$ é expandida em termos de um conjunto de funções de base locais, independentes da energia $|\varphi_{m,\vec{R}}\rangle$, onde $\vec{R}$ é um índice que denota sítio e m orbital, na forma:

$$|\psi_E\rangle = \sum_{\vec{R}} \sum_{m=1}^9 a_{m,\vec{R}}(E) |\varphi_{m,\vec{R}}\rangle \quad (\text{IV.2})$$

Aquí, tomamos o conjunto mínimo de nove (s , p e d) orbitais para sítio e as funções $|\varphi_{m,\vec{R}}\rangle$ foram escolhidas de forma a serem reais. Sendo assim, os nove orbitais de base em cada sítio são de

signados da maneira usual por $s, x, y, z, xy, yz, zx, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$.

Para obter o tensor V_{ij} em um dado sítio $\vec{R}$, substituímos a função de onda dada por (IV.2) na expressão para o tensor GCE (IV.1); aqui procedemos à nossa primeira aproximação, desprezando contribuições provenientes de orbitais locais com índice de sítio $\vec{R}' \neq \vec{R}$, que são pequenas e, notando que toda a dependência em energia das funções (IV.2) está alojada nos coeficientes de expansão $a_{m,\vec{R}}(E)$, escrevemos a expressão (IV.1) de V_{ij} na forma

$$V_{ij} = 2 \sum_{m=1}^9 \sum_{m'=1}^9 n_{m,m'} \langle \varphi_{m,\vec{R}} | \frac{\partial^2 V(r)}{\partial x_i \partial x_j} | \varphi_{m',\vec{R}} \rangle \quad (IV.3)$$

onde

$$n_{m,m'} = \int^{E_F} a_{m,\vec{R}}^*(E) a_{m',\vec{R}}(E) dE \quad (IV.4)$$

Conforme mencionamos no capítulo III, quando $m = m'$, a equação acima está relacionada com a integral da densidade local de estados projetada no orbital m , isto é, com o número de ocupação do mesmo; na próxima seção nós concentraremos nos coeficientes $n_{m,m'}$, já que toda a dependência em energia, para a determinação de V_{ij} , está neles localizada. Embora tenhamos usado, por clareza, o superscrito asterisco na expressão (IV.4) de $n_{m,m'}$, os coeficientes de expansão $a_{m,\vec{R}}(E)$ são reais, conforme pode-se mostrar ao resolver um problema de autovalores modelo, simples, no espaço real, utilizando este conjunto de funções de base. Daqui para a frente, convencionamos a seguinte notação: desprezamos o índice $\vec{R}$ indicador de sítio, que será sempre tomado como aquele

no qual calculamos o GCE; usaremos também, apenas um índice em $\eta_{m,m'}$, sempre que os dois índices de orbitais forem iguais. Na Tabela IV-1, apresentamos as expressões em coordenadas esféricas para os operadores $\partial^2 V(r)/\partial x_i \partial x_j$, obtidas utilizando para $V(r)$ o potencial Coulombiano de um elétron em unidades MKS,

$$V(r) = - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{IV.5})$$

onde e é a carga do proton, ϵ_0 é a cte de permeabilidade no vácuo. Na Tabela IV-2 apresentamos as expressões para as funções de base reais normalizadas $|\varphi_m\rangle$, em coordenadas esféricas, construídas como soluções da equação de Schroedinger com um potencial esfericamente simétrico, sendo constituídas, portanto, pelo produto de uma parte radial por uma parte angular.

Com os orbitais da Tabela IV-2 e os operadores da Tabela IV-1 podemos calcular as expressões para os termos do tensor V_{ij} dado por (IV.4) em termos dos coeficientes $\eta_{m,m'}$ de (IV.4). Na Tabela IV-3 apresentamos as expressões assim obtidas para as seis componentes do tensor V_{ij} , utilizando a notação acima definida. As integrais I_{pp} , I_{dd} , associadas com as contribuições p, d , para V_{ij} , são dadas pelo valor médio de r^{-3} com relação à parte radial normalizada das respectivas funções de base. A integral I_{sd} é similar porém envolve a integral sobre todo o espaço, de r^{-3} vezes o produto das partes radiais normalizadas das funções de base s e d . Por exemplo, a contribuição radial p é dada explicitamente por:

Tabela IV-1

Operadores derivadas parciais do potencial Coulombiano $V(r) = -e/4\pi\epsilon_0 r$. Todos os elementos devem ser multiplicados pelo fator $-e/4\pi\epsilon_0$.

$\hat{V}_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$	$\frac{1}{r^3} (3 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1)$
$\hat{V}_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$	$\frac{1}{r^3} (3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - 1)$
$\hat{V}_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$	$\frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$\hat{V}_{xy} = \hat{V}_{yx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}$	$\frac{1}{r^3} (3 \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi)$
$\hat{V}_{xz} = \hat{V}_{zx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}$	$\frac{1}{r^3} (3 \cos \theta \sin \theta \cos \varphi)$
$\hat{V}_{yz} = \hat{V}_{zy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}$	$\frac{1}{r^3} (3 \sin \theta \sin \varphi \cos \theta)$

Tabela IV-2

Funções de onda reais normalizadas para cada um dos nove orbitais, s, p e d, utilizadas para o cálculo do GCE. Aqui $\varphi_s(r)$, $\varphi_p(r)$, $\varphi_d(r)$, são as partes radiais normalizadas s, p e d respectivamente.

$\varphi_s(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \varphi_s(r)$
$\varphi_{px}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \varphi_p(r) \sin\theta \cos\varphi$
$\varphi_{py}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \varphi_p(r) \sin\theta \sin\varphi$
$\varphi_{pz}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \varphi_p(r) \cos\theta$
$\varphi_{xy}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \varphi_d(r) 2 \sin^2\theta \sin\varphi \cos\varphi$
$\varphi_{yz}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \varphi_d(r) 2 \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
$\varphi_{zx}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \varphi_d(r) 2 \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
$\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \varphi_d(r) \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$
$\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{15}{48\pi}} \varphi_d(r) (3 \cos^2\theta - 1)$

$$I_{pp} = \int_0^{\infty} \frac{|\varphi_p(r)|^2 dr}{r} \quad (IV.6)$$

As integrais angulares que compõem os termos do tensor V_{ij} (Eq. (IV.3)) são produtos de harmônicos esféricos reais e podem ser calculadas efetivamente ou através de propriedades dos coeficientes de Clebsh-Gordan. Estas integrais angulares são as responsáveis pelo anulamento dos termos envolvendo o produto de funções de base s e p , e , p e d , que não contribuem para o GCE, conforme se vê na Tabela IV-3. Da mesma forma que as integrais I_{pp} , I_{dd} e I_{sd} estão relacionadas com o valor médio da parte radial do tensor V_{ij} , as frações multiplicando os vários $n_{m,m'}$ nas expressões de V_{ij} são resultados da média sobre as respectivas partes angulares. Notamos também examinando as expressões da Tabela IV-3 que a propriedade de traço nulo é sempre satisfeita em qualquer sistema de eixos, já que vale para quaisquer valores dos coeficientes $n_{m,m'}$. Isto reflete o fato de estarmos considerando sólidos isotrópicos em média.

Tabela IV-3

Expressões teóricas para as componentes V_{ij} em unidades MKS, utilizando a notação da expressão (IV.4). A constante multiplicativa $A = -e/\pi\epsilon_0$ onde e é a carga do próton e I_{dd} , I_{pp} , I_{sd} , são as integrais radiais.

$$V_{xx} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{yz} + n_{3z}^2 - r^2 - n_{xy} - n_{xz} - n_{x-y}^2 + \frac{6\sqrt{3}}{3} n_{x-y}^2, 3z^2 - r^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{I_{pp}}{5} (n_y + n_z - 2n_x) + I_{sd} \frac{\sqrt{5}}{5} (n_{s,3z}^2 - r^2 - \sqrt{3} n_{s,x-y}^2) \right]$$

$$V_{yy} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{xz} + n_{3z}^2 - r^2 - n_{xy} - n_{yz} - n_{x-y}^2 - \frac{6\sqrt{3}}{3} n_{x-y}^2, 3z^2 - r^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{I_{pp}}{5} (n_x + n_z - 2n_y) + I_{sd} \frac{\sqrt{5}}{5} (n_{s,3z}^2 - r^2 + \sqrt{3} n_{s,x-y}^2) \right]$$

$$V_{zz} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{xy} + 2n_{x-y}^2 - n_{xz} - n_{yz} - 2n_{3z}^2 - r^2 \right) + \frac{I_{pp}}{5} (n_x + n_y - 2n_z) + \right. \\ \left. - I_{sd} \frac{2\sqrt{5}}{5} n_{s,3z}^2 - r^2 \right]$$

$$V_{xy} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(\frac{6\sqrt{3}}{3} n_{xy,3z}^2 - r^2 - 3n_{yz,xz} \right) - I_{pp} \frac{3}{5} n_{x,y} - I_{sd} \frac{\sqrt{15}}{5} n_{xy,s} \right]$$

$$V_{yz} = A \left[3 \frac{I_{dd}}{7} \left(n_{yz,x-y}^2 - n_{xy,xz} - \frac{\sqrt{3}}{3} n_{yz,3z}^2 - r^2 \right) - I_{pp} \frac{3}{5} n_{y,z} + \right. \\ \left. - I_{sd} \frac{\sqrt{15}}{5} n_{yz,s} \right]$$

$$V_{xz} = A \left[-3 \frac{I_{dd}}{7} \left(n_{xy,yz} + n_{xz,x-y}^2 + \frac{\sqrt{3}}{3} n_{xz,3z}^2 - r^2 \right) - I_{pp} \frac{3}{5} n_{x,z} + \right. \\ \left. - I_{sd} \frac{\sqrt{15}}{5} n_{xz,s} \right]$$

IV-2. MÉTODO DE RECORRÊNCIA PARA O CÁLCULO DA CONTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA AO GCE

Vimos, na seção anterior, que os valores de V_{ij} dependem essencialmente dos $n_{m,m'}$, que estão por sua vez relacionados com os coeficientes $a_m(E)$. Para obter estes valores temos que conhecer a estrutura eletrônica do sólido em questão, o que, conforme dissemos anteriormente, pode não ser trivial, dependendo do sistema em estudo.

Sugerimos neste trabalho, a utilização do método de recorrência [Haydock et al 1972], para a obtenção dos coeficientes $n_{m,m'}$. Assim, quando $m = m'$, n_m é dado diretamente pelo número de ocupação por spin, associado ao orbital local m :

$$n_m = \int_0^{E_F} |a_m(E)|^2 dE = \int_0^{E_F} \rho_m(E) dE \quad m = m' \quad (\text{IV.7})$$

Aquí, $\rho_m(E)$ é a densidade local de estados por spin, projetada no orbital m , que pode ser obtida a partir da parte imaginária do elemento diagonal da função de Green, utilizando o procedimento padrão do método de recorrência [Haydock et al 1980].

Para obtermos $n_{m,m'}$, por outro lado, necessitamos dos termos não diagonais da função de Green, os quais podem ser calculados utilizando-se um procedimento ligeiramente mais complicado, mas que pode ser facilmente entendido em termos da própria função de onda, como mostramos a seguir.

Notemos inicialmente que uma dada função de onda normalizada, $|\psi_E\rangle$, pode ser escrita em duas bases diferentes, nas seguintes formas:

$$|\psi_E\rangle = a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle + a_3|\varphi_3\rangle \dots + a_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{IV.8})$$

$$|\psi_E\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle + c_3|\varphi_3\rangle + \dots + c_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{IV.9})$$

Aquí as funções de base $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$ são combinações lineares das funções de base $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$:

$$|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \quad (\text{IV.10})$$

$$|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle) \quad (\text{IV.11})$$

Invertendo as expressões acima, temos as funções $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ em termos de $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$

$$|u_1\rangle - |u_2\rangle = \sqrt{2} |\varphi_2\rangle \quad (\text{IV.12})$$

$$|u_1\rangle + |u_2\rangle = \sqrt{2} |\varphi_1\rangle \quad (\text{IV.13})$$

Assim, a expressão (IV.8) para a função de onda $|\psi_E\rangle$ pode também ser escrita como

$$\begin{aligned} |\psi_E\rangle &= a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle + \dots + a_n|\varphi_n\rangle = b_1(|u_1\rangle + |u_2\rangle) \\ &+ b_2(|u_1\rangle - |u_2\rangle) + \dots + b_n|\varphi_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

onde, conforme as expressões (IV.12) e (IV.13), temos:

$$b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} a_1 \quad (\text{IV.15})$$

$$b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} a_2 \quad (\text{IV.16})$$

Comparando agora, as expressões (IV.9) e (IV.14) para $|\psi_E\rangle$ e coletando os coeficientes dos $|u_n\rangle$, temos:

$$c_1 = b_1 + b_2 \quad (\text{IV.17})$$

$$c_2 = b_1 - b_2 \quad (\text{IV.18})$$

Elevando as expressões (IV.17) e (IV.18) ao quadrado, e levando em conta o fato de que os coeficientes de expansão da função de onda são reais, temos:

$$c_1^2 = b_1^2 + b_2^2 + 2b_1b_2 \quad (\text{IV.19})$$

$$c_2^2 = b_1^2 + b_2^2 - 2b_1b_2 \quad (\text{IV.20})$$

Subtraindo, agora, as duas expressões acima temos:

$$c_1^2 - c_2^2 = 4b_1b_2 \quad (\text{IV.21})$$

Substituindo na expressão acima, os valores de b_1 e b_2 em termos de a_1 e a_2 conforme as expressões (IV.15) e (IV.16) temos:

$$c_1^2(E) - c_2^2(E) = 2a_1(E)a_2(E) \quad (\text{IV.22})$$

Reconhecemos no lado esquerdo da expressão acima¹ as diferenças das densidades de estado projetadas nos orbitais de base $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$ (conforme expressão (IV.9)), e no lado direito o produto de dois coeficientes de expansão da função de onda $|\psi_E\rangle$ de (IV.8); em linguagem de funções de Green, isto significa relacionar a di-

¹Onde explicitamos a dependência em energia omitida por simplicidade de notação.

ferença entre dois termos diagonais com um termo não diagonal. Assim, para o cálculo dos coeficientes $n_{m,m'}$ da Tabela IV-3, efetuamos dois cálculos de recorrência separados, um tomando como orbital inicial $|u_{m+m'}\rangle$ e outro $|u_{m-m'}\rangle$, respectivamente. Estes orbitais iniciais são definidos, analogamente à (IV.10) e (IV.11), em termos do conjunto de base local original como:

$$|u_{m\pm m'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\varphi_m\rangle \pm |\varphi_{m'}\rangle \right] \quad (\text{IV.23})$$

Estes cálculos fornecem $\rho_{m+m'}(E)$ e $\rho_{m-m'}(E)$, as densidades de estados locais associadas aos orbitais $|u_{m\pm m'}\rangle$. Generalizando a relação (IV.22), encontramos a expressão que permite calcular os coeficientes de expansão $n_{m,m'}$ em termos das densidades de estados locais $\rho_{m+m'}(E)$ e $\rho_{m-m'}(E)$:

$$n_{m,m'} = \frac{1}{2} \int_0^{E_F} \left[\rho_{m+m'}(E) - \rho_{m-m'}(E) \right] dE \quad m \neq m' \quad (\text{IV.24})$$

Possuindo valores para $n_{m,m'}$ (tanto quando $m = m'$, quanto quando $m \neq m'$), podemos utilizar a Tabela IV-1 para obter o tensor GCE no caso geral de sistemas sem simetria, já que o cálculo das integrais radiais $I_{\ell\ell'}$, requer somente o conhecimento das partes radiais das funções de base, dependendo, portanto, da escolha das mesmas. Esta escolha será discutida nas próximas seções, uma vez que, até agora desenvolvemos um procedimento geral de cálculo do tensor GCE, para uma Hamiltoniana fortemente localizada qualquer, sem particularização da base escolhida. Vale observar entretanto que, embora a magnitude do GCE seja fortemente dependente das in-

tegrais radiais $I_{\ell\ell}$, o sinal do GCE é completamente determinado pela assimetria angular. Por exemplo, se o sistema em estudo possuir simetria cúbica, a ocupação de todos os orbitais será degenerada e o GCE será nulo¹. Assim, em conformidade com a literatura, seguimos Blaha et al (1988), definindo a assimetria angular para os elétrons p e d, responsáveis pelos sinais das correspondentes contribuições para V_{zz} , quando o tensor é escrito em termos dos eixos principais no sítio considerado, como:

$$\Delta N_p = \frac{1}{2} (N_x + N_y) - N_z \quad (\text{IV.25})$$

$$\Delta N_d = N_{xy} + N_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} (N_{xz} + N_{yz}) - N_{z^2} \quad (\text{IV.26})$$

Aquí, usamos N_m , em letra maiúscula, para denotar duas vezes o número de ocupação, por "spin", n_m .

¹ Aquí, como ao longo de todo o trabalho, utilizamos as denominações tanto GCE como V_{zz} para designar a componente de maior módulo do tensor diagonalizado. Quando não for este o caso, usamos a denominação tensor GCE ou V_{ij} .

IV-3. ESCOLHA DA HAMILTONIANA

Nas seções III-1 e III-2, apresentamos um procedimento genérico de cálculo da contribuição eletrônica para o GCE, em um esquema fortemente ligado (TB) para uma dada Hamiltoniana. É importante ressaltar o fato de que estamos desenvolvendo nosso procedimento, dentro das aproximações usuais dos cálculos de estrutura eletrônica, isto é, utilizamos as aproximações de um elétron e de Born-Oppenheimer. É dentro destas aproximações que definimos o termo "método (ou cálculo) de primeiros princípios". Nesta seção, discutiremos a escolha de uma Hamiltoniana conveniente para a descrição de propriedades locais, como o GCE, em sistemas complexos e/ou sem simetria.

Conforme mencionamos na introdução, a estrutura eletrônica de metais puros e compostos simples, possuidores de um pequeno número de átomos por cela (at/cela) e estruturas de rede periódicas podem ser, hoje em dia, descritas com suficiente detalhe através da utilização de cálculos de estrutura de faixas. Estes métodos fazem uso das propriedades de simetria do sólido e de sua periodicidade que, através do teorema de Bloch, permite escrever a Hamiltoniana do sistema no espaço recíproco o que reduz tremendamente suas dimensões. Por outro lado, qualquer introdução de imperfeição na rede cristalina ocasiona uma quebra de simetria, e de periodicidade. Isto torna o problema crescentemente mais complexo à medida que aumentamos o número de imperfeições. No caso de um número muito pequeno de impurezas é possível utilizarmos uma Hamiltoniana perturbada. No entanto, a ausência total de ordenamen-

to como ocorre em sistemas amorfos, torna inviável a utilização de qualquer método no espaço recíproco. Nestes casos se faz necessário o uso de uma Hamiltoniana no espaço real. A limitação de um método no espaço real é óbvia, já que, sem o teorema de Bloch, necessitamos de uma Hamiltoniana infinita para descrever um sólido infinito. Nestes casos, o procedimento comum, é a construção de um aglomerado suficientemente grande para simular o sólido infinito, mas, cujas dimensões são limitadas pela viabilidade do cálculo computacional realizado. Para compostos moleculares, existem hoje métodos autoconsistentes executados em aglomerados pequenos (da ordem de 20 átomos) com condições de contorno que simulam o resto do sólido. Estes métodos requerem tremendo esforço computacional, embora forneçam resultados para propriedades eletrônicas locais bastante precisos. O caso de metais, entretanto, é muito mais complexo quando tratado por estes métodos, já que, devido à grande mobilidade eletrônica, são difíceis de descrever através da utilização de pequenos aglomerados.

Os métodos de espaço real são usualmente baseados em uma combinação linear de orbitais "atômicos" (LCAO). Como a base de orbitais atômicos não é em geral adequada para a descrição de sólidos, uma vez que requer um número muito grande de funções de base para reproduzir a funções de onda do sólido, é usual na literatura a utilização da denominação LCAO para a combinação linear de orbitais do tipo atômico, onde "tipo atômico" ou "atômico" se refere a um orbital solução da equação de Schroedinger utilizando um potencial esfericamente simétrico, isto é, funções que são autofunções do operador momento angular. A diferença entre um orbital

realmente atômico e um "tipo atômico" está nas partes radiais dos mesmos. É usual na literatura também, a designação "tight-binding" que aqui traduzimos como fortemente ligada (TB) à aproximação LCAO com orbitais "atômicos" (entre aspas daqui para frente, como anteriormente, equivale a "tipo atômico"). Usaremos indistintamente as denominações LCAO e TB para designar a construção da autofunção da Hamiltoniana através de uma combinação linear de orbitais: localizados, autofunções do momento angular e independentes da energia. Esta última característica dos orbitais TB faz com que, diferentemente dos métodos que utilizam ondas parciais, o LCAO se ja classificado como um método de base fixa (independentes da energia).

Nos métodos LCAO, as funções de onda de um elétron são expandidas em uma base de orbitais localizados, $\{\varphi_m\}$, no espaço real, na forma já descrita anteriormente:

$$|\psi_i\rangle = \sum a_{\alpha i} |\varphi_\alpha\rangle \quad (\text{IV.27})$$

Com esta autofunção, o problema de autovalores se reduz a resolução de um conjunto de equações lineares

$$\sum (H_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta}) a_{i\beta} = 0 \quad (\text{IV.28})$$

Aquí condensamos nas letras gregas os índices matriciais de orbital e sítio e o índice i denota a dependência em energia. Os autovalores ϵ_i são determinados pela equação secular

$$\det | H - \epsilon S | = 0 \quad (\text{IV.29})$$

onde H e S são as matrizes Hamiltoniana e de "overlap", respectivamente. Uma discussão detalhada do método LCAO tanto no espaço direto como no espaço recíproco, e suas aplicações, pode ser encontrada no volume 35 do "Solid State Physics" [Haydock et al 1980]. Particularmente, o capítulo de D.W. Bullett, trata do renascimento e desenvolvimento quantitativo do método TB. Estabeleceremos aqui, somente os aspectos necessários para o desenvolvimento do nosso procedimento.

A abordagem TB possui duas vantagens básicas sobre outros métodos de estrutura de bandas: gera uma Hamiltoniana que é esparsa (possuidora de muitos elementos nulos), pelo fato de que as funções de base são localizadas, e independente da energia. Estes dois aspectos facilitam sobremaneira a resolução da equação determinante (IV.29), quer seja de maneira direta para sistemas simples, quer seja através de técnicas de recorrência conforme utilizamos neste trabalho (capítulo III). A desvantagem básica da abordagem TB é que o método pode não possuir precisão suficiente, já que a base atômica é necessariamente incompleta e pode ser muito restritiva nos casos onde a superposição de potenciais localizados, vizinhos, seja muito grande, o mesmo ocorrendo com os orbitais. Como vimos, existe uma dificuldade inerente em incluir vizinhos distantes quando se considera métodos de espaço direto.

As vantagens e desvantagens citadas acima, levaram Slater e Koster (1954) a sugerir o esquema TB não como um método de cálculo primário, mas como um procedimento interpolado ou representação paramétrica em conexão com cálculos mais precisos no espaço- $\vec{k}$ executados, por exemplo, por métodos APW ("Augmented Plane Wave")

ou KKR ("Korringa, Kohn e Rostoker"). Em uma época de limitadas facilidades computacionais, a sugestão deles era, ao invés de computar analiticamente as várias integrais, componentes da matriz Hamiltoniana, tratá-las como constantes a serem escolhidas de forma a reproduzir cálculos mais precisos em pontos de simetria da zona de Brillouin. Para diminuir o número de constantes a serem ajustadas, eles desprezaram interações entre átomos localizados a uma distância maior que as duas ou três primeiras camadas de vizinhos mais próximos. Os parâmetros LCAO desta forma, empiricamente determinados, podem ser usados para explorar toda a zona de Brillouin, para uma rápida computação das bandas de energia, densidade de estados, etc. Uma outra simplificação, conveniente em alguns casos, é desprezar integrais de três centros. Se o potencial $V(\vec{r})$ é tratado como a soma de potenciais esfericamente simétricos localizados nos vários sítios atômicos e desprezamos termos de três centros, os únicos elementos de matriz envolvendo o potencial sobreviventes no determinante secular (IV.29) envolvem a superposição de orbitais nos potenciais esféricos dos dois átomos nos quais estes orbitais estão centrados, isto é, as únicas integrais remanescentes são do tipo de uma molécula diatômica. Os orbitais, neste caso, podem ser quantizados com relação ao eixo $(\vec{R}_j - \vec{R}_i)$ conectando os dois átomos, por exemplo, qualquer função p pode ser expressa como uma combinação linear de funções $p\sigma$ e $p\pi_{\pm}$ definidas com relação a este eixo. Como elementos de matriz não nulos ocorrem somente entre componentes de mesmo tipo de orbital nos átomos i e j (por exemplo, ambos σ ou π), as várias integrais são reduzidas a um número relativamente pequeno. A nota

ção usual, denota a interação entre um orbital $p\sigma$ no primeiro átomo e $d\sigma$ no segundo por $(pd\sigma)$. Através de uma transformação de rotação de harmônicos esféricos podemos expressar a interação entre orbitais localizados, com relação a um dado sistema de eixos retangulares, em termos destas integrais e dos cossenos diretores (l,m,n) do vetor $(\vec{R}_j - \vec{R}_i)$. Todo este procedimento que acabamos de enunciar brevemente, está descrito detalhadamente na dissertação de mestrado [Petrilli 1985].

Na Tabela IV-4, extraída do texto original de Slater-Koster, apresentamos as integrais componentes da matriz Hamiltoniana em termos de integrais de dois centros e dos cossenos diretores do vetor que liga os dois átomos em questão. A grande vantagem deste esquema de dois centros é possibilitar a transferência dos parâmetros de um material para outro. Isto porque as integrais $(ss\sigma)$, $(dd\pi)$, etc, dependem apenas do tipo dos átomos envolvidos e da distância, d , de separação entre eles, e são portanto, em princípio, independentes da simetria do cristal usado na parametrização. Por outro lado, como estas integrais moleculares dependem da distância entre os átomos, teremos no caso cristalino, uma integral $(ss\sigma)_1$, por exemplo, para a distância de primeiros vizinhos, outra $(ss\sigma)_2$ para segundos vizinhos e assim por diante; no caso amorfo, teremos uma integral para cada distância d . Sendo assim, para podermos transferir os parâmetros de um material para outro, necessitamos avaliar a dependência funcional das integrais com a distância interatômica. Esta dependência funcional pode ser obtida, por exemplo, por argumentos baseados em teoria de ressonância [Heine 1980], ou através da dependência radial explícita das fun-

Tabela IV-4

Integrais componentes da matriz Hamiltoniana em termos de integrais de dois centros e dos cossenos diretores (l, m, n) do vetor que liga os dois átomos em questão [Slater e Koster 1954].

$E_{s,s}$	$(ss\sigma)$
$E_{s,z}$	$l(ss\sigma)$
$E_{s,x}$	$l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi)$
$E_{s,y}$	$lm(pp\sigma) - lm(pp\pi)$
$E_{s,z}$	$ln(pp\sigma) - ln(pp\pi)$
$E_{s,sv}$	$\sqrt{3}lm(sd\sigma)$
E_{s,s^1-v^1}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)(sd\sigma)$
E_{s,s^1-r^1}	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](sd\sigma)$
$E_{s,zv}$	$\sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1-2l^2)(pd\pi)$
$E_{s,yv}$	$\sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$
$E_{s,xv}$	$\sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1-2l^2)(pd\pi)$
E_{s,z^1-v^1}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2-m^2)(pd\sigma) + l(1-l^2+m^2)(pd\pi)$
E_{s,y^1-v^1}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2-m^2)(pd\sigma) - m(1+l^2-m^2)(pd\pi)$
E_{s,x^1-v^1}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2-m^2)(pd\sigma) - n(l^2-m^2)(pd\pi)$
E_{s,s^1-r^1}	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$
E_{s,y^1-r^1}	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$
E_{s,x^1-r^1}	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2+m^2)(pd\pi)$
$E_{s,zv,sv}$	$3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2+m^2-4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2+l^2m^2)(dd\delta)$
$E_{s,yv,sv}$	$3lm^2n(dd\sigma) + ln(1-4m^2)(dd\pi) + ln(m^2-1)(dd\delta)$
$E_{s,xv,sv}$	$3l^2mn(dd\sigma) + mn(1-4l^2)(dd\pi) + mn(l^2-1)(dd\delta)$
E_{s,zv,s^1-v^1}	$\frac{1}{2}lm(l^2-m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2-m^2)(dd\delta)$
E_{s,yv,s^1-v^1}	$\frac{1}{2}mn(l^2-m^2)(dd\sigma) - mn[1+2(l^2-m^2)](dd\pi) + mn[1+\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$
E_{s,xv,s^1-v^1}	$\frac{1}{2}nl(l^2-m^2)(dd\sigma) + nl[1-2(l^2-m^2)](dd\pi) - nl[1-\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$
E_{s,zv,s^1-r^1}	$\sqrt{3}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1+n^2)(dd\delta)$
E_{s,yv,s^1-r^1}	$\sqrt{3}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}mn(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2+m^2)(dd\delta)$
E_{s,xv,s^1-r^1}	$\sqrt{3}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}ln(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2+m^2)(dd\delta)$
E_{s,z^1-v^1,s^1-v^1}	$\frac{1}{2}(l^2-m^2)^2(dd\sigma) + [l^2+m^2-(l^2-m^2)^2](dd\pi) + [n^2+\frac{1}{2}(l^2-m^2)^2](dd\delta)$
E_{s,y^1-v^1,s^1-r^1}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}(1+n^2)(l^2-m^2)(dd\delta)$
E_{s,x^1-r^1,s^1-r^1}	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]^2(dd\sigma) + 3n^2(l^2+m^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}(l^2+m^2)^2(dd\delta)$

ções de base, como veremos na próxima seção.

Os elementos $H_{\alpha\beta}$ da matriz Hamiltoniana são construídos como a soma dos elementos correspondentes da Tabela IV-4 para uma dada distância de corte $d_{\text{máx}}$ (que corresponde em geral à distância média de segundos vizinhos¹).

Uma vez que as integrais da Hamiltoniana se tornaram parâmetros a serem determinados, a forma exata das funções de base não é especificada. É importante notar, entretanto, que os parâmetros neste caso não são mais necessariamente interpretados como integrais de superposição de orbitais "atômicos". Assim, qualquer teoria que resulte em uma Hamiltoniana TB pode ser representada neste esquema. O esquema interpolado por Slater e Koster tem sido largamente explorado nos últimos anos. Neste sentido, a premissa de transferibilidade dos parâmetros LCAO, interpolados, de um sistema para outro tem sido bastante utilizada para investigar materiais muito complexos. Além das parametrizações baseadas em cálculos de estrutura de bandas de primeiros princípios, cálculos empíricos baseados em medidas experimentais têm sido realizados. Um conjunto de parâmetros tabelados, frequentemente utilizado nos esquemas de interpolação é o de Harrison [Harrison 1980], que atra-

¹No caso cristalino, a distância de segundos vizinhos é bem definida. No caso amorfo, esta distância é obtida através de medidas de funções distribuição radial (RDF). O número médio de vizinhos neste caso, é aproximadamente o número médio de vizinhos de uma fase cristalina densamente empacotada, número este que não ultrapassa em geral o valor 20. Este valor depende, claramente, do quão localizada é a base em questão.

vés de sua "Solid State Table of the Elements", apresenta uma visão unificada da estrutura eletrônica dos elementos e sua relação com as propriedades dos sólidos. Esta tabela contém os parâmetros necessários para calcular, de forma elementar, quase qualquer propriedade de qualquer sólido, utilizando uma calculadora de bolso; claramente, este procedimento é limitado pelos aspectos de quão difícil é o cálculo e quão precisos são os resultados.

Um dos maiores obstáculos inerentes à parametrização de Harrison é o fato dos parâmetros correspondentes a integrais moleculares s e p variarem com o inverso do quadrado da distância entre os átomos, o que seguramente não apresenta um caráter fortemente localizado. Isto é particularmente perigoso, no cálculo de propriedades de metais de transição. Nestes materiais, se por um lado podemos esperar que as interações entre os orbitais d ocorrem em conformidade com um tratamento LCAO, uma forte hibridização dos orbitais d , com a banda sp do tipo elétron livre se realiza. Existem basicamente dois procedimentos correntemente usados com a parametrização de Harrison. O primeiro, utiliza uma base com nove orbitais ($1s$, $3p$, $5d$) por sítio. Este procedimento, embora inclua explicitamente efeitos de hibridização, descreve mal os estados s e p , já que, embora sejam extendidos, são truncados em uma dada vizinhança quando forçados a se ajustarem a uma forma TB. Como a parametrização é semi-empírica e não há teoria sustentando esta aproximação, é difícil prever as consequências deste processo. Por exemplo, conforme citamos no capítulo II, Blaha et al (1988) mostraram que para o cálculo do GCE mesmo em metais de transição os orbitais mais importantes são os p , que são

justamente mal descritos nesta abordagem. O outro procedimento frequentemente usado no cálculo de compostos de metais de transição é a utilização de uma Hamiltoniana LCAO com apenas cinco orbitais d , como base, simulando os efeitos de hibridização sd através de uma "massa efetiva" em uma banda tipo elétron livre. No entanto, embora um grande número de propriedades locais sejam dominadas pelos estados d , os resultados de Blaha et al (1988) demonstram que esta premissa nem sempre é válida.

Conforme dissemos acima, os parâmetros emergentes de uma parametrização semi-empírica não podem mais ser interpretados como integrais de superposição de orbitais locais. Embora este tipo de procedimento se preste à observação de características gerais de sistemas complexos, a falta de um suporte teórico para a interpretação física dos parâmetros limita tremendamente o alcance do método. No caso específico do GCE (como também em outras propriedades), é necessário o conhecimento das partes radiais das funções de base para o cálculo do valor médio de r^{-3} (expressão (IV.6)). Esta informação é perdida através da parametrização semi-empírica já que não sabemos o que representam os parâmetros.

Grande esforço tem sido, portanto, dispendido nos últimos anos no sentido de encontrar uma teoria que fundamente e possibilite a utilização dos métodos de espaço real de forma controlada. A característica almejada nesta busca é o fornecimento de um conjunto de base fixo que seja ao mesmo tempo mínimo (1 orbital s , 3 orbitais p e 5 orbitais d , no máximo, por sítio), localizado (tanto orbitais d como orbitais s e p) e ortonormal. Neste caso, o procedimento TB se torna um cálculo de primeiros princípios factí

vel e prático para sistemas cristalinos, permitindo, ao mesmo tempo, uma parametrização controlada para sistemas complexos, com o abandono de parametrizações semi-empíricas.

Na próxima seção, apresentaremos um formalismo que atende às exigências enunciadas, o que inaugura uma nova perspectiva nos métodos de espaço direto parametrizados.

Recentemente [Andersen e Jepsen 1984], foi descoberto que um dos métodos lineares, utilizados a mais de uma década na computação das soluções autoconsistentes da equação de Schroedinger de um elétron, o LMT0 convencional ["Linear Muffin-Tin Orbital" - Andersen 1975], pode ter seu conjunto de base transformado de maneira exata em um conjunto de base tipo TB que satisfaz as exigências acima. Isto simplifica e generaliza consideravelmente o método LMT0 permitindo, por exemplo, que, ao partirmos de primeiros princípios possamos construir Hamiltonianas TB na aproximação de dois centros cujas integrais de "hopping" são fatoradas em parâmetros de potencial e constantes de estrutura canônicas, de curto alcance. Neste tratamento, todos os termos de "hopping" inclusive envolvendo orbitais s e p apresentam um comportamento exponencialmente decrescente, a função de onda é conhecida e a aproximação de primeira ordem para a Hamiltoniana TB (discutida na próxima seção) apresenta resultados em excelente concordância com cálculos LMT0-ASA (LMT0 na aproximação de esfera atômica) no espaço $\vec{k}$, para a parte ocupada da banda.

Na dissertação de mestrado de Ferreira [1989] é feita uma comparação minuciosa de cálculos de densidade local de estados, pelo método de recorrência calculadas no espaço direto, utilizan-

do as parametrizações semi-empíricas de Harrison (cinco orbitais d como base) e LMTO-ASA-TB. Ambos os resultados foram comparados com cálculos autoconsistentes LMTO-ASA no espaço- $\vec{k}$, usuais. Os efeitos de hibridização e a inclusão do termo de desdobramento dos centros das bandas análogo ao gerado pela presença do campo cristalino levados em conta de maneira explícita na Hamiltoniana LMTO-ASA-TB parametrizada e ausentes na Hamiltoniana semi-empírica com cinco orbitais d na base, mostraram-se profundamente importantes na determinação da LDOS nos metais de transição estudados. A conclusão extraída deste trabalho, é que os cálculos utilizando a Hamiltoniana LMTO-ASA-TB de primeira ordem parametrizada mostraram-se em boa concordância com os resultados obtidos pelo LMTO-ASA no espaço- $\vec{k}$, enquanto que o mesmo não aconteceu com a utilização da Hamiltoniana parametrizada de forma semi-empírica.

Estes resultados, aparentemente determinam o abandono dos métodos de espaço real com parametrização semi-empíricas, em metais, abrindo um novo espaço para as parametrizações sustentadas por um formalismo teórico.

IV-4. FORMALISMO LMT0-ASA NA ABORDAGEM FORTEMENTE LIGADA

IV-4a — Introdução

Conforme dissemos na seção anterior, o problema geral que queremos resolver é encontrar uma base conveniente na qual possamos expressar o problema de um elétron na forma matricial:

$$[H - EO] u = 0 \quad (IV.30)$$

Aquí H é a matriz Hamiltoniana, O é a matriz de superposição, e os elementos u_i do vetor u são os coeficientes de expansão das autofunções de H , na base fixa $\chi_i(\vec{r})$

$$\psi_E(\vec{r}) = \sum_i \chi_i(\vec{r}) u_i(E) \quad (IV.31)$$

Conforme também discutimos na seção anterior, queremos que as matrizes H e O tenham as mínimas dimensões possíveis, isto é, no caso, esperamos que nove orbitais por sítio sejam suficientes para uma boa descrição. Além disso, queremos que H e O tenham curto alcance, isto é, que

$$\left. \begin{array}{l} H_{RL,R'L'} \cong 0 \\ O_{RL,R'L'} \cong 0 \end{array} \right\} \text{ para } |R - R'| > R_{\text{máx}} \quad (IV.32)$$

Assim, estes requerimentos implicam em uma escolha conveniente das funções de base $\chi_i(\vec{r})$. Segundo o que já discutimos na seção anterior, os candidatos naturais para este tipo de método de base fixa que são funções atômicas, não nos fornecem uma descrição conveniente.

Nesta seção, nos dedicaremos a descrição de um dos assim chamados métodos lineares que é o LMTO ("Linear Muffin-Tin Orbital"). Um método linear consiste basicamente no emprego de funções de base independentes da energia (base fixa) derivadas porém de ondas parciais (dependentes da energia). Como incorporar uma base dependente da energia, em uma base independente, é o que passaremos a descrever.

Um conjunto de base popular e eficiente para cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios, é o conjunto de orbitais "Muffin-Tin" (MTO). O potencial "muffin-tin", para um átomo isolado é esfericamente simétrico dentro de uma dada esfera de raio s em torno do átomo (esfera "muffin-tin" Ω_R) e constante fora dela conforme esquematizado na Figura IV-1.

Com o potencial "muffin-tin", a uma dada energia, o orbital resultante é obtido através da integração da equação de Schroedinger radialmente, a partir do centro da esfera; a solução dentro da esfera depende da forma da solução fora da esfera através do valor da inclinação e do valor da função de onda em s , isto é, através da imposição de condições de continuidade da função e de sua derivada em s . A forma do orbital de base na região externa à esfera Ω_R , depende do valor do potencial constante escolhido

nesta região. Quando este valor constante é tomado igual ao da energia do estado em consideração, a equação de Schroedinger nesta região se reduz à equação de Laplace, com uma solução regular no infinito dada por

$$k_{RL} = A(\vec{r} - \vec{R})^{-\ell-1} Y_{\ell}(r - R) \quad (\text{IV.33})$$

Analiseemos agora, um cristal construído através de uma justa posição de potenciais "muffin-tin", conforme esquematiza a Figura IV-2.

Neste caso, dividimos o espaço em esferas Ω_R centradas nos átomos constituintes e regiões fora das mesmas, que denominaremos interstício. Para a descrição do sólido, procuramos orbitais que possuam as características gerais da função de onda, já que neste caso, a expansão da mesma, nesta base, será rapidamente convergente. Um orbital constituído a partir de um potencial "muffin-tin" isolado, conforme descrito anteriormente, pode vir a ser um bom candidato, desde que consigamos substituir o termo k_{RL} , relacionado com a função centrada no sítio R (IV.33), dentro das regiões Ω_R , associadas aos demais sítios, por uma solução da equação de Schroedinger que case diferencialmente com a solução fora. Para

tanto, em geral, procede-se da seguinte forma:

1) Definimos uma função envelope $k_{RL}^0(\vec{r})$, solução da equação de Laplace $\nabla^2 k_{RL}(\vec{r}) = 0$ regular no infinito, e irregular na origem, dada por:

$$k_{RL}^0(\vec{r}_R) = |\vec{r}_R|^{-\ell-1} Y_L(\hat{r}_R) \quad (IV.34)$$

Chamamos atenção para o fato de que esta função envelope, possui a mesma forma que um potencial eletrostático de um multipolo pontual. Assim como um potencial Coulombiano, $k_{RL}(\vec{r}_R)$ é extendida ("long ranged"). Na expressão acima, utilizamos a notação que definimos daqui para a frente:

$$\vec{r}_R \equiv \vec{r} - \vec{R} \quad (IV.35)$$

$$r_R = |\vec{r} - \vec{R}| \quad (IV.36)$$

2) Para a construção dos orbitais de base, substituímos a função envelope (IV.34) dentro das esferas Ω_R associadas aos sítios, por soluções da equação de Schroedinger com um potencial esfericamente simétrico a ser obtido por autoconsistência.

O processo de substituição da função envelope, mantendo as condições de contorno na esfera que são continuidade e diferenciabilidade, no contorno s , com a função fora, conforme descrito acima é chamado "augment". Para efetuar o "augment", procedemos da maneira explícita a seguir descrita.

Primeiramente definamos as funções

$$|k_{RL}^0\rangle = k_{RL}^0(\vec{r}) \theta(\Omega_R) \quad (IV.37)$$

e

$$|J_{RL}^0\rangle = \frac{1}{2(2\ell+1)} r_R^\ell Y_L(\vec{r}_R) \theta(\Omega_R) \quad (\text{IV.38})$$

onde

$$\theta(\Omega_R) = \begin{cases} 1 & r \in \Omega_R \\ 0 & r \notin \Omega_R \end{cases} \quad (\text{IV.39})$$

A função $|J_{RL}^0\rangle$ definida por (IV.38) acima é a solução regular na origem de $\nabla^2 J_{RL}^0 = 0$. Definamos também a função

$$|k_{RL}^i\rangle = k_{RL}^0 \left(1 - \sum_R \theta(\Omega_R) \right) \quad (\text{IV.40})$$

onde o superscrito i denota região entre as esferas ou intersticial, conforme esquematizado na Figura IV-3.

Com as funções acima, definimos em todo o espaço, uma função envelope denotada pelo superscrito ∞ , associada ao sítio R e dada por:

$$k_{RL}^\infty = |k_{RL}^0\rangle - S_{RL,R'L'}^0 |J_{R'L'}^0\rangle + |k_{RL}^i\rangle \quad (\text{IV.41})$$

Nesta definição, vemos que a função envelope continua divergindo na origem no sítio R conforme seu primeiro membro à direita e foi expandida em torno de todos os outros sítios R' em termos das soluções da equação de Laplace $|J_{R'L'}^0\rangle$ definidas por (IV.38)

com coeficientes de expansão $S_{RL,R'L'}^0$ denominada matriz de estrutura.

O segundo passo para efetuar o "augment" é substituir $|k_{RL}^0\rangle$ e $|j_{RL}^0\rangle$ por soluções da equação de Schroedinger dentro das esferas. Para tanto, procedemos em três etapas descritas a seguir.

1) Encontramos a onda parcial $\varphi_{RL}^0(\vec{r}, E)$ normalizada, solução da equação de Schroedinger para o potencial esfericamente simétrico de dentro da esfera Ω_R , através da integração, usual, da equação radial.

2) Tomamos o valor da onda parcial radial $\varphi_{RL}^0(\vec{r}, E)$ e de sua derivada com relação à energia, para um dado valor particular $E = E_v$ e definimos

$$\varphi_{RL}^0 |r\rangle = \varphi_{RL}^0(r, E_v) \quad (IV.42)$$

$$\dot{\varphi}_{RL}^0 |r\rangle = \left. \frac{\partial}{\partial E} \varphi_{RL}^0(r, E) \right|_{E=E_v} \quad (IV.43)$$

Neste ponto, como ficará demonstrado mais adiante, estamos fazendo a aproximação básica de um método linear que é a substituição da utilização da onda parcial dependente da energia, $\varphi_{RL}^0(r, E)$, pelos dois primeiros termos da sua expansão em série de Taylor em torno de uma energia E . Isto porque, queremos construir orbitais de base independentes da energia.

Tomamos assim, nosso orbital $\chi_{RL}^\infty(\vec{r})$ como uma combinação linear de φ^0 e $\dot{\varphi}^0$ definidas por (IV.42) e (IV.43), na forma

$$\chi_{RL}^0(\vec{r}_R)^\infty = \chi_{RL}^i(\vec{r}_R) + \varphi_{RL}^0(\vec{r}_R) + \sum_{R'} \sum_{L'} \dot{\varphi}_{R'L'}^0(\vec{r}_R) h_{R'L',RL}^0 \quad (IV.44)$$

Aquí e doravante, $\varphi_{RL}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(r)$ são definidas como zero fora da esfera R respectiva e χ_{RL}^i é definido como zero fora da região intersticial, isto é, entre as esferas, de maneira análoga a k_{RL}^i dado por (IV.40). A matriz $h_{R'L',RL}^0$ representa os coeficientes de expansão de $\chi_{RL}^\infty(\vec{r}_R)$, associado ao sítio R , em termos de φ^0 e $\dot{\varphi}^0$ nas regiões em torno dos sítios R' e é determinado após a imposição das condições de contorno. O superscrito "zero", que utilizamos até aquí, indica uma particular representação do orbital de base "augmented" $\chi_{RL}^\infty(\vec{r}_R)$; o superscrito infinito, também utilizado anteriormente, indica que a função está definida no espaço todo.

3) Casamos, contínua e diferencialmente, φ_{RL}^0 e $\dot{\varphi}_{RL}^0$ com k_{RL}^0 e J_{RL}^0 no contorno das esferas, segundo a analogia verificada entre as expressões (IV.44) e (IV.41), para o orbital de base e a função envelope.

A seguir, descreveremos com mais detalhes o procedimento delineado nos passos 2 e 3 acima, encontrando expressões para as matrizes Hamiltoniana e superposição.

Um fato importante a ser ressaltado, é que pode-se mostrar [Ferreira 1989] que $\varphi_{RL}^0(\vec{r}_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(\vec{r}_R)$ são aproximadamente ortogonais aos estados de caroço e assim, o processo de construção do orbital "augmented" (IV.44) pode ser visto como uma forma de ortogonalizar os orbitais de base nos estados de caroço. Estabelecamos inicialmente algumas propriedades das funções $\varphi_{RL}^0(\vec{r}_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(\vec{r}_R)$. Vamos antes especificar as normalizações das ondas parciais radiais $\varphi_{RL}(E,r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(E,r)$. As partes angulares são sempre, neste trabalho, definidas como normalizadas à unidade. As

sumimos que $\varphi_{RL}(E, r)$ esteja normalizada à unidade na sua esfera R :

$$\int_0^{s_R} \varphi_{RL}(E, r) r^2 dr = 1 \quad (IV.45)$$

Diferenciando com relação à energia, temos

$$\int_0^{s_R} \varphi_{RL}(E, r) \dot{\varphi}_{RL}(E, r) r^2 dr = 0 \quad (IV.46)$$

A relação acima expressa o fato de que $\dot{\varphi}_{RL}(E, r)$ é ortogonal à $\varphi_{RL}(E, r)$. As expressões (IV.45) e (IV.46) acima valem para qualquer E dado e, portanto, para $E = E_V$.

Podemos agora definir as funções $\varphi_{RL}^0(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(r_R)$ da expressão do orbital $\chi_{RL}^0(\vec{r}_R)^\infty$ (IV.44). Para tanto, escolhemos expressar a onda parcial dependente da energia na forma

$$\varphi_{RL}^0(E, r) \equiv \left[1 + (E - E_V) o_{RL}^0 \right] \varphi_{RL}(E, r) \quad (IV.47)$$

Desta forma, lembrando que usamos a notação dada por (IV.42) e (IV.43) onde a omissão do índice energia significa tomar $E = E_V$, definimos a representação para o orbital $\chi_{RL}^0(\vec{r}_R)$ de (IV.44), através de (IV.47) tomando

$$\varphi_{RL}^0(r_R) \equiv \varphi_{RL}(r_R) \quad (IV.48)$$

A função $\dot{\varphi}_{RL}^0(r)$ é também definida nesta representação, a partir de (IV.47) como

$$\dot{\varphi}_{RL}^0(r_R) = \dot{\varphi}_{RL}(r_R) + \varphi_{RL}(r_R) o_{RL}^0 \quad (IV.49)$$

Na expressão acima definimos, portanto, uma constante de proporcionalidade ϕ^0 a ser determinada pelas condições de contorno. As expressões (IV.47) e (IV.49), revelam o fato de que qualquer função derivada da energia é uma combinação linear do par ortonormal $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$. Conforme já dissemos, assumimos aqui, que as partes angulares de $\varphi_{RL}(\vec{r}_R)$ e $\varphi_{RL}^0(\vec{r}_R)$ dadas por harmônicos esféricos em torno do sítio $\vec{R}$ estão normalizadas à unidade. Para derivar expressões para H e O é conveniente utilizar uma notação vetorial combinada com "bra-ket", já empregada em (IV.41), onde definimos $|\varphi\rangle$, $|\dot{\varphi}^0\rangle$ e $|x^0\rangle^\infty$ como vetores linha com componentes $|\varphi_{RL}\rangle$, $|\dot{\varphi}_{RL}^0\rangle$, $|x_{RL}^0\rangle^\infty$, e da mesma forma, $\langle\varphi|$, $\langle\dot{\varphi}^0|$, ${}^\infty\langle x^0|$, são vetores coluna, enquanto que h^0 e ${}^\infty\langle x^0|x^0\rangle^\infty$, etc, são matrizes; como anteriormente, o índice ∞ significa que a função se estende sobre o espaço todo, enquanto que as funções $|\varphi_{RL}^0\rangle$ e $|\dot{\varphi}_{RL}^0\rangle$ se anulam fora de suas próprias esferas. Assim, nesta notação, as expressões (IV.49) e (IV.44) ficam:

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \phi^0 \quad (\text{IV.50})$$

$$|x^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0 + |x^1\rangle \quad (\text{IV.51})$$

Assumimos, conforme já foi dito, que $\varphi^0(r_R)$ está normalizada na esfera

$$\langle\varphi^0|\varphi^0\rangle = I = \langle\varphi|\varphi\rangle \quad (\text{IV.52})$$

onde I é a matriz identidade. Desta relação, obtemos por diferenciação com relação à energia:

$$\langle\dot{\varphi}|\varphi\rangle = 0 \quad (\text{IV.53})$$

$$\langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 0 \quad (\text{IV.54})$$

$$\langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle = p \quad (\text{IV.55})$$

Aquí, na expressão (IV.55), definimos a matriz diagonal p . Temos também as seguintes relações que serão utilizadas posteriormente:

$$\langle \varphi | -\nabla^2 + V | \varphi \rangle = E_v \quad (\text{IV.56})$$

$$\langle \dot{\varphi} | -\nabla^2 + V | \varphi \rangle = 0 \quad (\text{IV.57})$$

$$\langle \varphi | -\nabla^2 + V | \dot{\varphi} \rangle = I \quad (\text{IV.58})$$

$$\langle \dot{\varphi}^0 | -\nabla^2 + V | \varphi \rangle = E_v o^0 \quad (\text{IV.59})$$

As relações acima, foram encontradas fazendo uso das relações:

$$(-\nabla^2 + V) | \varphi \rangle = E_v | \varphi \rangle \quad (\text{IV.60})$$

$$(-\nabla^2 + V) | \dot{\varphi} \rangle = | \varphi \rangle \quad (\text{IV.61})$$

Podemos completar o quadro de expressões úteis, utilizando (IV.50), de forma a obtermos as seguintes equações matriciais:

$$\langle \varphi | \dot{\varphi}^0 \rangle = o^0 \quad (\text{IV.62})$$

$$\langle \dot{\varphi}^0 | \dot{\varphi}^0 \rangle = o^{02} + p = p^0 \quad (\text{IV.63})$$

$$(-\nabla^2 + V - E_v) | \dot{\varphi}^0 \rangle = | \varphi \rangle \quad (\text{IV.64})$$

IV-4b — LMT0 na Aproximação de Esfera Atômica - LMT0-ASA

Para o cálculo explícito de O^0 e H^0 , notemos que, para sistemas densamente empacotados, onde o potencial é aproximadamente esfericamente simétrico em um grande volume em torno de cada átomo, as esferas de "augmentation" são escolhidas tão grandes quanto possível, seja como esferas "muffin-tin" que se tocam ou mesmo esferas que se superpõem ligeiramente com as esferas de Wigner-Seitz. As esferas grandes possuem a vantagem de que o grau de liberdade radial é inteiramente descrito por uma "augmentation" em φ e $\dot{\varphi}$ e somente um orbital por valor ℓm (i.é. um conjunto de base mínimo) é necessário. Consideremos agora e daqui para frente, a chamada aproximação de esfera atômica ASA, que consiste em assumirmos que o espaço pode ser preenchido com esferas atômicas de Wigner-Seitz cujo "overlap" nós desprezamos, o que significa que **não há mais região intersticial**. Assim, desprezamos o termo $|x^i\rangle$ na expressão (IV.51) para o orbital de base, o que significa que as componentes não esféricas do potencial foram desprezadas.

A matriz de superposição O^0 é dada na nova notação por:

$$O^0 = \infty \langle x^0 | x^0 \rangle \infty \quad (\text{IV.65})$$

Utilizando as relações (IV.51) a (IV.65) obtemos, portanto, a seguinte expressão para a matriz de "overlap" O^0 em termos de o^0 , h^0 e p^0 na ASA:

$$\begin{aligned} O^0 &= I + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^+ + h^{0+} p^0 h^0 = \\ &= (I + o^0 h^0)^+ (I + o^0 h^0)^+ + h^{0+} p h^0 \end{aligned} \quad (\text{IV.66})$$

A matriz Hamiltoniana H^0 é dada, na nova notação e utilizando as expressões (IV.51) a (IV.64), por:

$$\begin{aligned} H^0 &= {}^\infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V | \chi^0 \rangle^\infty = \\ &= (I + o^0 h^0)^+ h^0 + (I + o^0 h^0)^+ E_V (I + o^0 h^0) + h^{0+} E_V p h^0 \end{aligned} \quad (IV.67)$$

Na expressão acima, E_V é uma matriz diagonal com elementos $E_{VR\ell}$.

Vemos pela expressão (IV.66) para a matriz de superposição 0^0 , que o conjunto de base $\{\chi_{RL}^0\}$ é ortogonal somente se o produto $o^0 h^0$ puder ser desprezado, já que os elementos da matriz p^0 são muito pequenos [Andersen et al 1985]. Pelas expressões (IV.66) e (IV.67), podemos ver que a determinação de H^0 e 0^0 depende da determinação dos parâmetros h^0 e o^0 que são, por sua vez, obtidos obrigando-se que $|\chi^0\rangle^\infty$ (IV.51), obedeça às mesmas condições de contorno que a função envelope (IV.41). Estas duas relações, na nova notação vetorial e na ASA ficam

$$|k\rangle^\infty = |k^0\rangle - s^0 |j^0\rangle \quad (IV.68)$$

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0 \quad (IV.69)$$

respectivamente. Substituindo na expressão (IV.69) o valor de $|\dot{\varphi}^0\rangle$ dado por (IV.50) como uma combinação linear de $|\dot{\varphi}\rangle$ e $|\varphi\rangle$ temos:

$$|\chi^0\rangle^\infty = (1 + o^0 h^0) |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h^0 \quad (IV.70)$$

Chamamos atenção para o fato de que, como $|k\rangle^\infty$ e $|\chi^0\rangle^\infty$ são funções escritas como expansões de um centro em momento angu-

lar, o processo de "augmentation" nesta etapa, é reduzido ao casamento contínuo e diferenciável no raio da esfera δ_R , o que significa que, cada função radial, $k_\ell(r)$ e $J_\ell(r)$ definidas em termos do parâmetro de escala ω , como

$$k_\ell^0(r) = \left(\frac{r}{\omega} \right)^{-\ell-1} \quad (\text{IV.71})$$

$$J_\ell^0(r) = \left[2(2\ell + 1) \right]^{-1} \left(\frac{r}{\omega} \right)^\ell \quad (\text{IV.72})$$

deve ser casada com uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$.

A expressão usual, em termos de Wronskianos para o casamento de uma função $f(r)$ com uma combinação linear de duas dadas funções $a(r)$ e $b(r)$ em um dado ponto s é [Ferreira 1989]:

$$f(r) \rightarrow \left[a(r) W\{f, b\} - b(r) W\{f, a\} \right] W\{a, b\}^{-1} \quad (\text{IV.73})$$

Aquí, $W\{a, b\}$ é o Wronskiano das funções a, b definido como

$$\begin{aligned} W\{a, b\} &\equiv s^2 \left[a(s) b'(s) - a'(s) b(s) \right] = \\ &= s a(s) b(s) \left[D\{b\} - D\{a\} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.74})$$

Nesta expressão, os superscritos linha indicam derivadas radiais e D é a derivada radial logarítmica definida por:

$$D\{f(r)\} = \left. \frac{\partial \ln f(r)}{\partial \ln r} \right|_{s_R} \quad (\text{IV.75})$$

Usando as relações acima, chegamos à seguinte expressão para o orbital $|\chi^0\rangle^\infty$:

$$| \chi^0 \rangle^\infty = | \varphi \rangle + | \dot{\varphi}^0 \rangle \left[- \frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi}^0)} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(J, {}^0\varphi) S^0 W(J, {}^0\varphi) \sqrt{\frac{2}{\omega}} \right] \quad (\text{IV.76})$$

Os Wronskianos da expressão acima são matrizes diagonais. Obtemos assim, por comparação com a expressão (IV.69), a matriz h^0 :

$$h^0 = \left[- \frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi}^0)} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(J, {}^0\varphi) S^0 W(J^0, \varphi) \sqrt{\frac{2}{\omega}} \right] \quad (\text{IV.77})$$

A aplicação das relações através do Wronskiano, também nos fornece o valor de o^0 , já que obtemos para $|\dot{\varphi}^0\rangle$ a forma [Ferreira 1989]

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle - \varphi \frac{W(J^0, \dot{\varphi})}{W(J^0, \varphi)} \quad (\text{IV.78})$$

Comparando $|\dot{\varphi}^0\rangle$ dado acima, com sua definição na expressão (IV.50) obtemos

$$o^0 = - \frac{W(J^0, \dot{\varphi})}{W(J^0, \varphi)} \quad (\text{IV.79})$$

As expressões (IV.77) e (IV.79) determinam completamente as matrizes Hamiltoniana (IV.67) e superposição (IV.66). Notemos que, se quisermos fazer uma aproximação de forma a assumir que a matriz de superposição (IV.66) é igual à identidade e desprezarmos os termos envolvendo o^0 na expressão da Hamiltoniana (IV.67) teremos, respectivamente:

$$o^0 \approx 1 \quad (\text{IV.80})$$

$$H^0 \approx h^0 + E^v \quad (\text{IV.81})$$

Naturalmente, isto só poderá ser feito se o produto $\phi^0 h^0$ for pequeno para o problema em consideração. Neste caso, substituindo o valor de h^0 dado por (IV.77) podemos definir parâmetros C^0 e $\Delta^{01/2}$, denominados parâmetros de potencial, que permitem expressar a Hamiltoniana aproximada (IV:81) na forma simples:

$$H^0 = C^0 + \Delta^{01/2} S^0 \Delta^{01/2} \quad (\text{IV.82})$$

Por comparação, temos para os parâmetros de potencial, as seguintes definições:

$$C^0 \equiv E_v - \frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi}^0)} \quad (\text{IV.83})$$

$$\Delta^{01/2} = \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(J^0, \varphi) \quad (\text{IV.84})$$

As expressões (IV.82), (IV.83) e (IV.84) revelam a forma confortável da Hamiltoniana nesta aproximação, dividindo o problema em duas partes: uma dependente exclusivamente da espécie química atômica em questão, através de $\dot{\varphi}$, φ e E_v e por isto são os assim chamados parâmetros de potencial C^0 e $\Delta^{01/2}$; outra, dependente da estrutura através da chamada constante de estrutura canônica despida S^0 , definida pela função envelope (IV.39) como os coeficientes de expansão de $|k\rangle^\infty$ em termos de $|J^0\rangle$. Os elementos da matriz S^0 dependem somente das posições atômicas (em unidades do parâmetro ω) e são independentes dos potenciais nas esferas atômicas e de seus raios. Estes elementos $S_{R'L',RL}^0$ podem ser expressos na forma de integrais de dois centros de Slater-Koster (seção IV-3) com o eixo z colocado ao longo do vetor $\vec{R} - \vec{R}'$,

com módulo d , que liga os dois átomos em questão através da expressão geral [Andersen et al 1985]:

$$S_{\ell', \ell M}^0 = (-)^{\ell+M+1} (\ell'+\ell)! 2 \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{(\ell'+M)!(\ell'-M)!(\ell+M)!(\ell-M)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \left(\frac{\omega}{d} \right)^{\ell'+\ell+1} \quad (\text{IV.85})$$

Explicitamente, estas integrais de dois centros são:

$$S_{ss\sigma}^0 = -2(\omega/d), \quad S_{sp\sigma}^0 = (2\sqrt{3})(\omega/d)^2, \quad S_{pp}^0(\sigma, \pi) = 6(\omega/d)^3(2, -1),$$

$$S_{sd\sigma}^0 = -(2\sqrt{5})(\omega/d)^3, \quad S_{pd}^0(\sigma, \pi) = (6\sqrt{5})(\omega/d)^4(-\sqrt{3}, 1), \quad (\text{IV.86})$$

$$S_{dd}^0(\sigma, \pi, \delta) = 10(\omega/d)^5(-6, 4, -1)$$

Analogamente ao sugerido por Slater e Koster (1954) para uma matriz Hamiltoniana fortemente ligada (TB), a matriz de estrutura canônica S^0 pode então ser escrita para uma direção z qualquer, em termos dos cossenos diretores do vetor $\vec{R} - \vec{R}'$ e das integrais de dois centros (IV.86) com a tabela de Slater e Koster IV-4 apresentada na seção anterior.

Como dissemos anteriormente, os Wronskianos que aparecem nas definições (IV.83) e (IV.84) para C^0 e $\Delta^{01/2}$ são matrizes diagonais e portanto as matrizes C^0 e $\Delta^{01/2}$ serão também diagonais. Portanto, a confortável aproximação que fizemos para que H^0 tivesse a forma (IV.82) nos permite construir H^0 de uma maneira muito simples, análoga à matriz TB de Slater e Koster, com a vantagem de que a matriz de estrutura é a mesma para qualquer distribuição atômica em uma dada estrutura (bcc, fcc, etc) já que

foi tornada adimensional pelo parâmetro ω .

Esta semelhança entre os dois tratamentos, parece sugerir que a Hamiltoniana H^0 seja TB, o que é uma armadilha muito fácil de se cair. Notemos entretanto, que os elementos da matriz de estrutura canônica, conforme definidos por (IV.85) e (IV.86) possuem um comportamento radial proporcional a $r^{-(2\ell+1)}$ e são, em geral, extremamente estendidos, como por exemplo o elemento $S_{SS\sigma}$ que é proporcional ao inverso da distância interatômica e portanto possui significado mesmo muito além de terceiros vizinhos. Vale ressaltar que o comportamento com a distância, r^{-5} , utilizado por Harrison (1980) para construção de sua "Solid State Table of Elements" na parametrização de orbitais d discutida na seção anterior, tem origem nesta forma $r^{-(2\ell+1)}$ fornecida pelo LMT0-ASA convencional; Harrison, entretanto, evita o decaimento na forma r^{-1} para orbitais s , tomando para os mesmos a forma r^{-2} oriunda de um comportamento de elétron livre. Na representação convencional, portanto, o nosso pressuposto (3) de que as matrizes H^0 e O^0 tenham curto alcance, falha completamente. Isto quer dizer que a matriz H^0 definida por (IV.82) não é TB na base de orbitais (IV.76) e que os mesmos não são localizados. Analisemos entretanto, a origem deste comportamento. Notemos inicialmente, que a matriz de estrutura S^0 foi determinada pela função envelope (IV.41). A escolha da nossa função envelope, por sua vez, foi feita segundo o critério de que procurávamos uma função que fosse próxima à solução da equação de Schroedinger em uma grande região entre os átomos, porque assim, teríamos uma rápida convergência da expansão em ℓ do orbital χ_{RL}^0 (IV.44). Desta forma, o processo

de "augmentation" teria que ser realizado somente para as componentes de mais baixo l , ou seja, somente s e p e, para metais nobres ou de transição também d , e para terras-raras e actíneos possivelmente componentes f . Sendo assim, o requerimento de rápida convergência em l , tomando a função envelope como solução da equação de Laplace ao invés da equação real de Schroedinger $(\nabla^2 + k^2) \chi = 0$, aparentemente ocasionou uma lei de decaimento de longo alcance para os orbitais de base "muffin-tin" no sólido, χ_{RL}^0 (MTO).

O problema de alcance infinito para os MTO's no sólido foi, entretanto, recentemente resolvido. Conforme vimos, este problema se originou no requerimento de que o conjunto MTO seja mínimo, o que força a "cauda" de cada orbital a ser uma solução aproximada da equação de Schroedinger na região intersticial. O conjunto, recentemente proposto, de "tight-binding" MTO's (TB-MTO) são simples combinações lineares do conjunto convencional, com curto alcance.

Passaremos agora a trabalhar no que é definido como uma **representação LMT0 geral**, caracterizada pelos "números de blindagem" $\bar{Q}$, que denotaremos pelo superscrito barra. É importante neste ponto, não perder de vista o que estamos fazendo que é procurar um conjunto de base apropriado, a partir do qual, realizando uma combinação linear com coeficientes dependentes da energia, vamos construir a auto-função da Hamiltoniana de 1 elétron no sólido; não estamos, portanto, resolvendo a equação de Schroedinger, mas construindo o conjunto de base. A função envelope é quem define o conjunto de orbitais de base, tornando-os contínuos no espaço e

determinando seu alcance. Através do processo de "augmentation", as regiões onde a função envelope não nos interessa (por exemplo, diverge), são completamente substituídas por combinações de funções regulares φ e $\dot{\varphi}$ definidas para certos valores de energia $E = E_v$, obtidas a partir de ondas parciais $\varphi(E, r)$.

Queremos agora definir funções envelope que nos dêem mais liberdade, o que parecer indicar, que o caminho natural é escolher uma superposição de funções envelope k_{RL}^0 como nossa nova função envelope. Uma vez que iremos fazer o "augment" da função envelope, não somente dentro da esfera R no qual a mesma está centrada, mas também dentro de todas as outras esferas R' , centradas nos outros átomos, definiremos, ao invés de (IV.68), soluções gerais da equação de Laplace $\bar{k}_{RL}(\vec{r}_R)$ que são proporcionais a $k_{RL}^0(\vec{r}_R)$, que denominamos **convencional**, para $\vec{r}$ na vizinhança de $\vec{R}$, e cujas expansões de cauda em torno das demais esferas R' são dadas por

$$\bar{k}_{RL}(\vec{r}_R) = - \sum_{R'L'} \bar{J}_{R'L'}(\vec{r}_{R'}) \bar{S}_{R'L',RL} \quad (IV.87)$$

As expansões das caudas acima, envolvem as funções

$$\bar{J}_{RL}(\vec{r}_R) = J_{RL}^0(\vec{r}_R) - \bar{Q}_{RL} k_{RL}^0(\vec{r}_R) \quad (IV.88)$$

que são, portanto, irregulares também nos sítios vizinhos. Na notação anteriormente definida, temos para o espaço todo:

$$|\bar{k}\rangle^\infty = |k^0\rangle - |\bar{J}\rangle \bar{S} \quad (IV.89)$$

$$|\bar{J}\rangle = |J^0\rangle - |k^0\rangle \bar{Q} \quad (IV.90)$$

Como anteriormente, esta notação significa que $|k_{RL}^0\rangle$ e $|j_{RL}^0\rangle$ se anulam fora de sua esfera R e o superscrito infinito significa que a função se estende pelo espaço todo. Lembremos que os elementos de mesmo sítio, $R' = R$ ("on-site"), da matriz de estrutura canônica despida S^0 , convencional, são definidos como zero, conforme a expressão (IV.68) para a função envelope convencional $|k^0\rangle^\infty$. Notamos que para a matriz blindada $\bar{S}$ o termo "on-site" $\bar{S}_{R'L',RL}$ não é necessariamente nulo. Aquí os elementos da matriz blindada $\bar{S}$ são $\bar{S}_{R'L',RL}$ e $\bar{Q}_{RL}$ são os elementos da matriz diagonal $\bar{Q}$. Ambos são independentes de m . As expressões explícitas para a superposição $|\bar{k}\rangle^\infty$ de funções envelope convencionais $|k^0\rangle^\infty$ e para a matriz de estrutura canônica blindada $\bar{S}$ em termos de S^0 e $\bar{Q}$ são obtidas através da inserção de (IV.90) em (IV.89) e subsequente comparação com (IV.68). Substituindo (IV.90) em (IV.89) temos:

$$|k\rangle^\infty = |k^0\rangle - [|j^0\rangle - |k^0\rangle \bar{Q}] \bar{S} = |k^0\rangle (1 + \bar{Q} \bar{S}) - |j^0\rangle \bar{S} \quad (\text{IV.91})$$

Comparando, agora, com a expressão (IV.68), $|k\rangle^\infty = |k^0\rangle - |j^0\rangle S^0$, vemos que (IV.91) é uma superposição de $|k^0\rangle^\infty$ se e somente se, a matriz de estrutura blindada satisfaz a "equação de Dyson"

$$\bar{S} = S^0(1 + \bar{Q} \bar{S}) = S^0 + S^0 \bar{Q} \bar{S} = S^0(1 - \bar{Q} S^0)^{-1} \quad (\text{IV.92})$$

e a relação entre as funções envelope é:

$$|\bar{k}\rangle^\infty = |k^0\rangle^\infty (1 + \bar{Q} \bar{S}) \quad (\text{IV.93})$$

Podemos agora proceder de maneira exatamente análoga ao que

fizemos anteriormente para uma função envelope convencional, definindo agora as matrizes Hamiltoniana $\bar{H}$ e "overlap" $\bar{O}$ nesta representação geral (superscrito barra) em termos de parâmetros $\bar{h}$ e $\bar{o}$ a serem determinados em função de $\bar{S}$ e $\bar{Q}$ pelo processo de "augment". Definimos assim, de maneira exatamente análoga ao orbital convencional $|\chi^0\rangle^\infty$ (IV.69), o orbital de base de uma representação geral $\bar{Q}$ por

$$|\bar{\chi}\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle \bar{h} \quad (\text{IV.94})$$

Aquí, analogamente à relação (IV.50) temos

$$|\dot{\varphi}\rangle = |\dot{\psi}\rangle + |\varphi\rangle \bar{o} \quad (\text{IV.95})$$

Conforme é fácil de se notar pela definição acima, as funções $|\dot{\varphi}\rangle$ gozam das mesmas propriedades (IV.62 - 64) que $|\dot{\psi}^0\rangle$ de (IV.50), substituindo-se porém o^0 por $\bar{o}$:

$$\langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = \bar{o} \quad (\text{IV.96})$$

$$\langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle = \bar{o}^2 + p \equiv \bar{p} \quad (\text{IV.97})$$

$$(-\nabla^2 + V - E_v) |\dot{\varphi}\rangle = |\varphi\rangle \quad (\text{IV.98})$$

As matrizes de superposição e Hamiltoniana na base $|\bar{\chi}\rangle^\infty$ são portanto,

$$\begin{aligned} \bar{O} &\equiv {}^\infty\langle \bar{\chi} | \bar{\chi} \rangle^\infty = I + \bar{o} \bar{h} + (\bar{o} \bar{h})^+ + \bar{h}^+ \bar{p} \bar{h} = \\ &= (I + \bar{o} \bar{h})^+ (I + \bar{o} \bar{h}) + \bar{h}^+ \bar{p} \bar{h} \end{aligned} \quad (\text{IV.99})$$

$$\begin{aligned} \bar{H} &\equiv {}^\infty\langle \bar{\chi} | -\nabla^2 + V | \bar{\chi} \rangle^\infty = \\ &= (I + \bar{o} \bar{h})^+ \bar{h} + (I + \bar{o} \bar{h})^+ E_v (I + \bar{o} \bar{h}) + \bar{h}^+ E_v \bar{p} \bar{h} \end{aligned} \quad (\text{IV.100})$$

Aquí, como anteriormente, E_v é uma matriz diagonal com elementos $E_{vR\ell}$.

Para a determinação dos parâmetros $\bar{o}$ e $\bar{h}$ das matrizes Hamiltoniana e superposição, e para a determinação explícita das funções de base $|\bar{\chi}\rangle^\infty$ (IV.94), procedemos ao casamento contínuo e diferenciável da função envelope $|\bar{\kappa}\rangle^\infty$ (IV.93) segundo procedimento e argumentos exatamente análogos aos usados anteriormente para a função envelope convencional. Devemos fazer agora, o casamento contínuo e diferenciável de cada função radial

$$k_\ell^0(r) = \left(\frac{r}{\omega}\right)^{-\ell-1} \quad (\text{IV.71})$$

e

$$\mathcal{J}_\ell(r) \equiv [2(2\ell+1)]^{-1} \left(\frac{r}{\omega}\right)^\ell - \mathcal{Q}_\ell \left(\frac{r}{\omega}\right)^{-\ell-1} \quad (\text{IV.101})$$

com uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$. Utilizando as expressões (IV.73), (IV.74) e (IV.75) para o casamento de uma função $f(r)$ com funções $a(r)$ e $b(r)$ em um dado contorno s , obtemos

$$|\bar{\chi}\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle \left[-\frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(\mathcal{J}, \varphi) \bar{S} W(\mathcal{J}, \varphi) \sqrt{\frac{2}{\omega}} \right] \quad (\text{IV.102})$$

que por comparação com (IV.94) nos fornece

$$\bar{h} = -\frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(\mathcal{J}, \varphi) \bar{S} W(\mathcal{J}, \varphi) \sqrt{\frac{2}{\omega}} \quad (\text{IV.103})$$

temos também que

$$\bar{O} = - \frac{W\{\bar{J}, \dot{\phi}\}}{W\{\bar{J}, \phi\}} = - \frac{W\{J^0, \dot{\phi}\} - W\{k^0, \dot{\phi}\} \bar{Q}}{W\{J^0, \phi\} - W\{k^0, \phi\} \bar{Q}} \quad (IV.104)$$

$$\bar{Q} = \frac{W\{J^0, \dot{\phi}\}}{W\{k^0, \dot{\phi}\}} = \frac{(s/\omega)^{2\ell+1}}{2(2\ell+1)} \frac{D\{\dot{\phi}\} - \ell}{D\{\dot{\phi}\} + \ell+1} \quad (IV.105)$$

Podemos agora voltar às expressões (IV.99) e (IV.100) das matrizes Hamiltoniana e superposição. Inicialmente, vamos desprezar os termos que contém a matriz diagonal P , cujos elementos P_{RL} são dados por:

$$P_{RL} \equiv \langle \dot{\phi}_{RL}^2 \rangle \equiv \int_0^{s_R} \dot{\phi}_{RL}(E, r)^2 r^2 dr \quad (IV.106)$$

já que pode-se mostrar que P_{RL} [Andersen et al 1985] está relacionado com o quociente entre $\ddot{\phi}_{RL}(s_R)$ e $\varphi_{RL}(s_R)$ na forma

$$P_{RL} = - \langle \varphi_{RL} | \ddot{\phi}_{RL} \rangle = - \ddot{\phi}_{RL}(s_R) \left[3 \varphi_{RL}(s_R) \right]^{-1} \quad (IV.107)$$

onde $\ddot{\phi}_{RL}(s_R)$ é a segunda derivada com relação à energia de $\varphi(E, r)$ calculada nos pontos s_R e E_v , e é da ordem de 100 vezes menor que $\varphi(s_R)$, como mostra a Figura IV-4 abaixo para o ítrio.

Nesta aproximação, as matrizes $\bar{O}$ e $\bar{H}$ são dadas por:

$$\bar{O} = I + \bar{O} \bar{H} + (\bar{O} \bar{H})^+ + \bar{H}^+ \bar{p} \bar{H} \cong (I + \bar{O} \bar{H})^+ (I + \bar{O} \bar{H}) \quad (IV.108)$$

$$\bar{H} = (I + \bar{O} \bar{H})^+ \bar{H} + (I + \bar{O} \bar{H})^+ E_v (I + \bar{O} \bar{H}) \quad (IV.109)$$

Pelo desenvolvimento que acabamos de fazer, fica claro que as expressões LMT0 dadas acima são válidas para qualquer escolha do parâmetro $\bar{Q}$ desde que o $\bar{S}$ correspondente (IV.92) não possua pó-

Figura IV-4. Funções radiais φ_s , $\dot{\varphi}_s$ e $\ddot{\varphi}_s$ para o Y. Aqui $\dot{\varphi}$ é ortogonal a φ e $D\{\varphi\} = -\ell-1 = -1$.
 $P \equiv s^{1/2} r \varphi$, $\dot{P} \equiv \partial P / \partial (Es^2)$, $\ddot{P} \equiv \partial \dot{P} / \partial (Es)^2$.

los. Vemos por outro lado, que $\bar{Q}$ e $\bar{o}$ estão relacionados pela expressão (IV.104). Conforme é claro pela expressão da matriz de "overlap" $\bar{O}$ (IV.108), a base $|\bar{\chi}\rangle^\infty$ é ortonormal quando $\bar{o}$ for nulo. Pela expressão (IV.95) de $|\dot{\varphi}\rangle$ temos que, para $\bar{o} = 0$

$$|\dot{\varphi}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle \quad \text{para} \quad \bar{o} = 0 \quad (\text{IV.110})$$

Este valor quando substituído na expressão (IV.105) de $\bar{Q}$ nos define o valor de $Q \equiv \bar{Q}$ na base ortonormal, dado por:

$$Q = \frac{W\{J^0, \dot{\varphi}\}}{W\{k^0, \dot{\varphi}\}} = \frac{(s/\omega)^{2\ell+1}}{2(2\ell+1)} \frac{D\{\dot{\varphi}\} - \ell}{D\{\dot{\varphi}\} + \ell+1} \quad (\text{IV.111})$$

Uma outra escolha possível para $\bar{Q}$, é aquela na qual a matriz $\bar{S}$ (IV.92) e as funções envelope (IV.93) e de base (IV.102) possuem o alcance mais curto possível. Para obtenção de tal matriz, procede-se da maneira descrita a seguir. Primeiramente, para evitar o uso de orbitais f, g, etc, no conjunto de base que sofreu o "au

mento" (IV.102) é necessário escolher $\bar{Q}_\ell = 0$ para $\ell > 2$; além disso, para que as constantes de estrutura $\bar{S}$ e funções envelopes $|\bar{K}\rangle^\infty$ sejam canônicas, tomamos $\bar{Q}$ independente de sítio e, portanto, $\bar{Q}$ é determinada por três parâmetros $\bar{Q}_s$, $\bar{Q}_p$ e $\bar{Q}_d$. Através de um processo de tentativa e erro utilizando a relação, entre as matrizes de estrutura blindada $\bar{S}$, canônica não blindada S^0 e $\bar{Q}$, dada por (IV.92), foram determinados os valores de $\bar{Q}$ que dão a $\bar{S}$ o alcance mais curto possível. Estes valores, quando calculados para as redes fcc, bcc e sc apresentaram a conveniente propriedade de serem aproximadamente independentes dos tipo de rede considerado e são explicitamente:

$$\left. \begin{aligned} \bar{Q}_s &= 0.3485 \\ \bar{Q}_p &= 0.05303 \\ \bar{Q}_d &= 0.010714 \\ \bar{Q}_\ell &= 0 \quad \text{para} \quad \ell \geq 3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.112})$$

Os vários algarismos decimais da expressão (IV.112) não indicam o fato de que a localização de $\bar{S}$ dependa sensivelmente dos valores exatos dos $\bar{Q}$'s mas que os valores acima correspondem aos valores das derivadas logarítmicas

$$D_{s,p,d}\{\dot{\bar{\varphi}}\}_{s=\omega} = 2.3, 2.4, 2.6 \quad \text{e} \quad D_\ell\{\dot{\bar{\varphi}}\}_{s=\omega} = \ell \quad \text{para} \quad \ell \geq 3 \quad (\text{IV.113})$$

que foram os parâmetros utilizados no cálculo numérico [Andersen et al 1985] de $\bar{S}$. A matriz de estrutura blindada $\bar{S}$ obtida com este conjunto de $\bar{Q}$ dado por (IV.112), decai exponencialmente com a distância interatômica relativa, $d/\omega = |\vec{R} - \vec{R}'|/\omega$; por possuir

um alcance essencialmente limitado a primeiros e segundos vizinhos mais próximos, esta matriz de estrutura é chamada **matriz de estrutura "tight-binding"** ou "mais localizada".

Vemos assim, que o conjunto $\bar{Q}$ (ou $\bar{o}$ com o qual está relacionado pela expressão (IV.104)) é quem define a base na qual estamos trabalhando, dentro do formalismo geral que aqui desenvolvemos; é interessante notar, que no formalismo convencional, que por razões puramente didáticas desenvolvemos anteriormente, onde a função envelope (IV.68) não possui o termo $- |k^0\rangle \bar{Q}$ (IV.89,90), uma vez imposta a função envelope, estará automaticamente determinada a base sem possível ajuste posterior. Portanto, no formalismo geral, o formalismo convencional é recuperado tomando $\bar{Q} \equiv 0$. Vemos assim, que a escolha da função envelope (IV.89) introduz, através da matriz diagonal $\bar{Q}$, um grau de liberdade referente à escolha de uma base quer seja ortonormal, quer seja mais localizada (ou "tight-binding"), quer seja uma outra base qualquer. Por outro lado, dos dois exemplos de escolha de $\bar{Q}$ acima, vemos que parece não ser possível fazer uma escolha conveniente de $\bar{Q}$ de forma que a base $|\bar{\chi}\rangle^\infty$ seja ao mesmo tempo localizada e ortonormal, sem nenhuma aproximação.

Neste ponto infelizmente teremos, por fidelidade, que aderir à confusa denotação das bases existente na literatura. Notemos inicialmente que até aqui, utilizamos o superscrito zero (o) para denotar o desenvolvimento convencional, a partir da função envelope (IV.68); utilizamos também, o superscrito barra (—) para denotar o desenvolvimento geral, a partir da função envelope (IV.90). Neste sentido, as expressões para as matrizes de superposição $\bar{O}$

e Hamiltoniana $\bar{H}$ (IV.108,109) (com o desprezo dos termos $\bar{p}$) são gerais, assim como a expressão para a função de base $|\bar{\chi}\rangle^\infty$ (IV.102), matrizes $\bar{H}$ (IV.103), $\bar{O}$ (IV.104), $\bar{Q}$ (IV.105) e relações entre $\bar{S}$ e $\bar{Q}$ (IV.92), $|\bar{\kappa}\rangle^\infty$ e $\bar{Q}, \bar{S}$ (IV.93). Conforme o discutido acima, a particularização de uma dada base é feita através de uma particular escolha de $\bar{Q}$ e $\bar{O}$, que através de (IV.92) e (IV.90) definem $\bar{S}$ e $|\bar{\jmath}\rangle$ que, por sua vez, definem $\bar{H}$ (IV.103) e $|\bar{\chi}\rangle^\infty$ (IV.102) que definem $\bar{H}$ e $\bar{O}$ de (IV.108) e (IV.109). As duas bases usualmente de interesse são as que já mencionamos, ortogonal e localizada; cálculos em espaço recíproco geralmente utilizam a base convencional [Skriver 1984]. Os parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{A}^{1/2}$ que compõem a Hamiltoniana na base ortogonal podem ser obtidos a partir de cálculos convencionais e estão tabelados na literatura [Andersen et al 1985]. Vamos de agora em diante, definir a seguinte notação para as bases, particulares, localizada e ortogonal, dentro do formalismo geral: o superscrito **barra** se refere à **base mais localizada** e a **ausência de superscrito** se refere à **base mais ortogonal** (lembramos que os termos em $\bar{p}$ foram desprezados nas expressões de $\bar{O}$ e $\bar{H}$ e por isto a terminologia "mais ortogonal", embora abusemos muitas vezes, daqui para a frente, suprimindo o termo "mais). Por motivo de clareza, vamos reescrever as expressões até agora obtidas para a base ortogonal na nova notação.

Nesta nova notação, as expressões (IV.87) e (IV.88) na base ortogonal ficam:

$$k_{RL}(\vec{r}_R) = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}(\vec{r}_{R'}) S_{R'L',RL} \quad (IV.114)$$

$$J_{RL}(r_R) = J_{RL}^0(r_R) - Q_{RL} k_{RL}^0(r_R) \quad (IV.115)$$

Note-se que, quando Q é igual a zero, recuperamos a função envelope convencional dada por (IV.68), $|k\rangle^\infty = |k^0\rangle - S^0 |J^0\rangle$ e neste caso, a matriz de estrutura é dada por S^0 .

A base ortogonal é definida como aquela na qual $\bar{0} \equiv 0$, o que, conforme já dissemos, nos leva às expressões (IV.110) e (IV.111) para $|\dot{\phi}\rangle$ e $\bar{Q}$ que são, na nova notação, $|\dot{\phi}\rangle$ e Q :

$$|\dot{\phi}\rangle = |\dot{\phi}\rangle \quad (IV.116)$$

$$Q = \frac{W\{J^0, \dot{\phi}\}}{W\{k^0, \dot{\phi}\}} = \frac{(s/\omega)^{2\ell+1}}{2(2\ell+1)} \frac{D\{\dot{\phi}\} - \ell}{D\{\dot{\phi}\} + \ell+1} \quad (IV.117)$$

Neste caso, conforme se vê pelas expressões (IV.108) e (IV.109), com $\bar{0} = 0$, temos para o caso ortogonal:

$$0 = 1 \quad (IV.118)$$

$$H = E_v + h = E_v + \frac{W\{k^0, \varphi\}}{W\{k^0, \dot{\phi}\}} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W\{J, \varphi\} S W\{J, \varphi\} \sqrt{\frac{2}{\omega}} = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2} \quad (IV.119)$$

onde C e $\Delta^{1/2}$ são dados por expressões análogas aos C^0 e $\Delta^{01/2}$ de (IV.83) e (IV.84):

$$C = E_v - \frac{W\{k^0, \varphi\}}{W\{k^0, \dot{\phi}\}} \quad (IV.120)$$

$$\Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\omega}} W\{J, \varphi\} \quad (IV.121)$$

Na expressão (IV.119) acima, utilizamos o valor da matriz h dado

segundo (IV.103) por:

$$h = - \frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(J, \varphi) S W(J, \varphi) \sqrt{\frac{2}{\omega}} \quad (\text{IV.122})$$

A expressão para a constante de estrutura ortogonal (IV.92) em termos de Q e da constante de estrutura canônica não blindada S^0 fica:

$$S = S^0(1 + QS) = S^0 + S^0QS = S^0(1 - QS^0)^{-1} \quad (\text{IV.123})$$

É interessante notar na expressão acima, que embora S^0 e $\bar{S}$ ($\bar{S}$ aqui denota base localizada) sejam canônicas já que a primeira é determinada univocamente (pela restrição imposta pela função envelope) e a segunda, conforme já discutimos, apresentou características particulares de modo que nos deparamos com a existência dos três valores constantes de $\bar{Q}_s$, $\bar{Q}_p$, $\bar{Q}_d$ dados por (IV.112), não ocorre o mesmo para a matriz de estrutura da base ortogonal S acima, já que depende dos valores de Q dados por (IV.117). Como podemos ver por (IV.117), Q neste caso é função das derivadas logarítmicas de $\dot{\varphi}$ sendo assim função do potencial dentro da esfera R variando portanto, para cada espécie química atômica. A função de base ortogonal $|\chi\rangle^\infty$ é dada em função de h de (IV.122) e $|\dot{\varphi}\rangle$ de (IV.116) através da relação (IV.94) como:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle \times \left[- \frac{W(k^0, \varphi)}{W(k^0, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(J, \varphi) S W(J, \varphi) \sqrt{\frac{2}{\omega}} \right] \quad (\text{IV.124})$$

Um fato interessante a notar é que, através da relação (IV.119),

entre H e h , podemos escrever a função de base ortogonal (IV.124) também na forma:

$$| \chi \rangle^\infty = | \varphi \rangle + | \dot{\varphi} \rangle (H - E_v) \quad (\text{IV.125})$$

Discutiremos esta característica forma da função de base $| \chi \rangle^\infty$ mais adiante, quando analisarmos a forma da autofunção de H nas duas bases.

Vamos agora, obter as relações entre os parâmetros nas duas bases, ortogonal e localizada, já que, conforme dissemos anteriormente, os primeiros se encontram tabelados na literatura [Andersen et al 1985]. Estas relações, como veremos a seguir são simples, e possibilitam a transformação, através de um cálculo manual, dos parâmetros de uma base para a outra.

Utilizando a expressão para o produto dos dois Wronskianos [Ferreira 1989]

$$W(k^0, \dot{\varphi}) W(\bar{J}, \varphi) = \frac{\omega}{2} \quad (\text{IV.126})$$

podemos reescrever a definição de $\bar{C}$ de forma análoga à expressão (IV.83) como:

$$\bar{C} = E_v - \frac{2}{\omega} W(k^0, \varphi) W(\bar{J}, \varphi) \quad (\text{IV.127})$$

O Wronskiano de $\bar{J}$ e φ , por sua vez está diretamente relacionado ao parâmetro de potencial $\bar{\Delta}^{1/2}$, através de uma relação análoga a (IV.84), substituindo porém, $W\{J^0, \varphi\}$ por $W\{\bar{J}, \varphi\}$. Utilizando, assim, este valor de $W(\bar{J}, \varphi)$ na expressão de $\bar{C}$ acima, chegamos à seguinte relação entre os parâmetros de potencial na base localizada:

$$\frac{\bar{C} - E_v}{\bar{\Delta}^{1/2}} = \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(k^0, \varphi) \quad (\text{IV.128})$$

Procedendo de maneira análoga, com as definições de C e $\Delta^{1/2}$ de (IV.120) e (IV.121), podemos utilizar a relação análoga à (IV.126)

$$W(k^0, \dot{\varphi}) W(J, \varphi) = -\frac{\omega}{2} \quad (\text{IV.129})$$

Chegamos assim, à seguinte expressão para os parâmetros de potencial na base ortogonal:

$$\frac{C - E_v}{\Delta^{1/2}} = \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(k^0, \varphi) \quad (\text{IV.130})$$

As expressões (IV.128) e (IV.130), nos fornecem portanto, uma relação entre os parâmetros de potencial nas bases ortogonal e localizada:

$$\frac{\bar{C} - E_v}{\bar{\Delta}^{1/2}} = \frac{C - E_v}{\Delta^{1/2}} \quad (\text{IV.131})$$

A única igualdade (IV.131) entretanto, não é suficiente para a determinação de $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$; outra relação entre os parâmetros pode ser obtida expressando $\bar{\Delta}^{1/2}$ e $\Delta^{1/2}$ em função de $\bar{Q}$ e Q respectivamente, já que os mesmos são, de antemão, conhecidos. Substituindo, assim, $|\bar{J}\rangle$ por sua definição (IV.90) em termos de $|J^0\rangle$, $|k^0\rangle$ e $\bar{Q}$, base localizada, no Wronskiano da definição de $\bar{\Delta}^{1/2}$ e a relação análoga

$$|\bar{J}\rangle = |J^0\rangle + |k^0\rangle \bar{Q} \quad (\text{IV.132})$$

no Wronskiano da definição de $\Delta^{1/2}$ temos, respectivamente:

$$\bar{\Delta}^{1/2} = - \sqrt{\frac{2}{\omega}} \left[W(J^0, \varphi) - W(k^0, \varphi) \bar{Q} \right] \quad (\text{IV.133})$$

$$\Delta^{1/2} = - \sqrt{\frac{2}{\omega}} \left[W(J^0, \varphi) - W(k^0, \varphi) Q \right] \quad (\text{IV.134})$$

Obtemos assim, a seguinte relação entre $\bar{\Delta}^{1/2}$, $\Delta^{1/2}$, $\bar{Q}$ e Q :

$$\bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\omega}} W(k^0, \varphi) (\bar{Q} - Q) \quad (\text{IV.135})$$

Isolando o Wronskiano na expressão acima e comparando com as relações (IV.128) e (IV.130), encontramos a seguinte igualdade dupla:

$$\frac{C - E_v}{\bar{\Delta}^{1/2}} = \frac{C - E_v}{\Delta^{1/2}} = \frac{\bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2}}{\bar{Q} - Q} \quad (\text{IV.136})$$

Manipulando a dupla igualdade acima, podemos colocá-la na forma mais elegante, apresentada na literatura:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \frac{\bar{C} - E_v}{C - E_v} = 1 - (Q - \bar{Q}) \frac{(C - E_v)}{\Delta} \quad (\text{IV.137})$$

Esta dupla igualdade é suficiente para determinar os parâmetros de potencial da base localizada, $\bar{\Delta}^{1/2}$ e $\bar{C}$, como função dos parâmetros da base ortogonal C e Δ , já que Q , $\bar{Q}$ e E_v são conhecidos.

Outra relação simples, pode ser obtida expressando $\bar{O}$ em termos de Q , $\bar{Q}$, $\Delta^{1/2}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$, a partir da relação (IV.104) que liga $\bar{O}$ a $\bar{Q}$. Isolando $|J^0\rangle$ na expressão (IV.132) que o coloca em termos de $|J\rangle$, $|k^0\rangle$ e Q temos, através da definição de $\bar{O}$ (IV.104) que

$$\bar{o} = \frac{W(k^0, \dot{\phi})(Q - \bar{Q})}{W(J, \varphi) + W(k^0, \varphi)(Q - \bar{Q})} \quad (\text{IV.138})$$

Na obtenção da expressão acima, utilizamos o fato de que [Ferreira 1989]

$$W(J, \dot{\phi}) = 0 \quad (\text{IV.139})$$

Multiplicando e dividindo a expressão de $\bar{o}$ (IV.139) por $W(J, \varphi)$ temos, utilizando a relação entre os produtos dos Wronskianos (IV.129):

$$\bar{o} = \frac{(\omega/2)(Q - \bar{Q})}{W(J, \varphi)^2 + W(k^0, \varphi) W(J, \varphi)(Q - \bar{Q})} \quad (\text{IV.140})$$

Podemos agora usar as relações entre os Wronskianos $W(J, \varphi)$, $W(k^0, \varphi)$ e os parâmetros C e $\Delta^{1/2}$ dados pelas expressões (IV.121) e (IV.130) obtendo para $\bar{o}$:

$$\bar{o} = \frac{Q - \bar{Q}}{(C - E_v)(Q - \bar{Q}) - \Delta} \quad (\text{IV.141})$$

Novamente, uma simples manipulação da relação acima, pode colocá-la nas duas formas, mais elegantes, apresentadas na literatura:

$$\frac{1}{\bar{o}} = C - E_v - \frac{\Delta}{Q - \bar{Q}} \quad (\text{IV.142})$$

$$\bar{o} = - \frac{Q - \bar{Q}}{(\Delta \bar{\Delta})^{1/2}} \quad (\text{IV.143})$$

As expressões (IV.136) e (IV.143) portanto, nos permitem relacionar os parâmetros de potencial nas bases ortogonal e localizada de forma que podemos obter um a partir do outro; como vere-

mos, a avaliação de $\bar{o}$, nos permite estimar o erro cometido em nossa aproximação para a Hamiltoniana que consiste em desprezar termos da ordem de $\bar{h} \bar{o} \bar{h}$.

IV-4c — O Problema da Função de Onda e de Autovalores no LMT0-ASA

Relacionemos agora, as funções de base $|\chi\rangle^\infty$ e $|\bar{\chi}\rangle^\infty$. Inserindo $|\dot{\phi}\rangle$ dado por (IV.95) na expressão (IV.94) para o orbital de base localizado $|\bar{\chi}\rangle^\infty$, para este último temos:

$$|\bar{\chi}\rangle^\infty = |\phi\rangle + \left(|\dot{\phi}\rangle + |\phi\rangle \bar{o} \right) \bar{h} = |\phi\rangle (1 + \bar{o} \bar{h}) + |\dot{\phi}\rangle \bar{h} \quad (\text{IV.144})$$

Comparando esta expressão com a primeira igualdade (IV.124) para o orbital de base ortogonal $|\chi\rangle^\infty$, temos as seguintes relações entre $|\chi\rangle^\infty$ e $|\bar{\chi}\rangle^\infty$, e ao mesmo tempo entre h e $\bar{h}$:

$$|\chi\rangle^\infty = |\bar{\chi}\rangle^\infty (1 + \bar{o} \bar{h})^{-1} \quad (\text{IV.145})$$

$$h = \bar{h} (1 + \bar{o} \bar{h})^{-1} \quad (\text{IV.146})$$

Esta última relação, nos fornece, através da expressão (IV.119) que é exata (a menos dos termos $\bar{p}$ já discutidos) a Hamiltoniana na base ortogonal em termos de $\bar{h}$. Substituindo para tanto, h dado por (IV.146) na Hamiltoniana ortogonal (IV.119) temos:

$$H = E_v + h = E_v + \bar{h} (1 + \bar{o} \bar{h})^{-1} \quad (\text{IV.147})$$

A expressão acima, também pode ser escrita fazendo-se a expansão de $(1+x)^{-1}$, quando x é pequeno, na forma:

$$H = E_v + \bar{H} - \bar{H} \bar{O} \bar{H} + \bar{H} \bar{O} \bar{H} \bar{O} \bar{H} + \dots \quad (\text{IV.148})$$

Retornemos agora, ao nosso problema de autovalores inicial:

$$[H - E O] u \quad (\text{IV.30})$$

Na representação localizada, construímos nossa função de onda dada por (IV.31), através de uma combinação linear das funções de base fixas (IV.94), com coeficientes de expansão dependentes da energia $\bar{U}(E)$, na forma explícita:

$$\begin{aligned} \psi_E(\vec{r}) = & \sum_{RL} \left\{ \bar{\varphi}_{RL}(r) Y_L(\hat{r}_R) + \right. \\ & \left. + \sum_{R'L'} \bar{\varphi}_{R'L'}(r) Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \bar{H}_{R'L',RL} \right\} \bar{U}_{RL}(E) \end{aligned} \quad (\text{IV.149})$$

Conforme já ressaltamos, na base localizada a matriz de superposição $\bar{O}$ não é igual à matriz identidade, conforme a expressão (IV.108). Isto gera um problema de autovalores difícil de resolver, principalmente com o método de recorrência (capítulo III):

$$[\bar{H} - E \bar{O}] \bar{U} = 0 \quad (\text{IV.150})$$

Notemos, entretanto, que o fato da matriz de superposição (IV.108) poder ser escrita na forma conveniente

$$\bar{O} = (I + \bar{O} \bar{H})^+ (I + \bar{O} \bar{H}) \quad (\text{IV.108})$$

permite que o problema de autovalores (IV.150), em termos de $\bar{H}$ dado por (IV.109) possa ser reformulado em termos de uma nova Hamiltoniana efetiva $\mathcal{H}$ e de um novo conjunto de vetores $u(E)$, tais que a expressão (IV.150) se torna

$$(\mathcal{H} - E) u = 0 \quad (\text{IV.151})$$

A transformação da equação de autovalores (IV.150) para a forma (IV.151) é feita da maneira descrita a seguir. Definamos um operador, para tanto, A dado por:

$$A = (I + \bar{O} \bar{H}) \quad (\text{IV.152})$$

Com o operador A acima, podemos reescrever a equação (IV.150) na forma:

$$\bar{H} A^{-1} A \bar{U} = E A^+ A \bar{U} \quad (\text{IV.153})$$

Podemos agora multiplicar à esquerda, os dois lados da expressão (IV.153) por A^{+-1} obtendo

$$A^{+-1} \bar{H} A^{-1} A \bar{U} = E A \bar{U} \quad (\text{IV.154})$$

A partir desta expressão, definimos a nova Hamiltoniana efetiva $\mathcal{H}$ e os autovetores $u(E)$, respectivamente, por:

$$\mathcal{H} = A^{+-1} \bar{H} A^{-1} = (I + \bar{O} \bar{H})^{+-1} \bar{H} (I + \bar{O} \bar{H})^{-1} \quad (\text{IV.155})$$

$$u = A \bar{U} = (I + \bar{O} \bar{H}) \bar{U} \quad (\text{IV.156})$$

Com estas definições, obtemos de (IV.154) a equação de autovalores equivalente a uma base ortogonal (IV.151). A matriz (IV.155), possui a mesma expansão em $\bar{H}$ que H dada por (IV.148). Tomando agora, a aproximação de primeira ordem $\mathcal{H}^{(1)}$ que significa mantermos, como anteriormente, somente o termo de primeira ordem em $\bar{H}$ temos:

$$\mathcal{H}^{(1)} = E_v + \bar{H} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (\text{IV.157})$$

Acima, utilizamos uma relação semelhante à (IV.82) que expressa $E_v + \bar{H}$ em termos dos parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$ e da matriz de estru

tura localizada $\bar{S}$. Nesta aproximação de primeira ordem, temos a seguinte relação conveniente:

$$\bar{H} \bar{u} = (E - E_v) \bar{u} \quad (\text{IV.158})$$

Nesta aproximação, portanto, a função de onda ψ_E (IV.149) se torna:

$$\begin{aligned} \psi_E^{(1)}(\vec{r}) = & \sum_{RL} \left\{ \varphi_{RL}(r) \gamma_L(\hat{r}_R) \bar{u}_{RL}(E) + \right. \\ & \left. + \left\{ \left[\dot{\varphi}_{RL}(r) + \varphi_{RL}(r) \bar{o}_{RL} \right] \gamma_L(\hat{r}_R) (E - E_v) \bar{u}_{RL}(E) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.159})$$

Na expressão acima utilizamos a expressão (IV.95) para $|\dot{\varphi}\rangle$ em termos de $|\dot{\varphi}\rangle$, $|\varphi\rangle$ e $\bar{o}$; o índice (1) significa, conforme os termos compostos por produtos de $\bar{H} \bar{o} \bar{H}$ desprezados quando tomamos $\chi^{(1)}$ e segundo (IV.158), que a expressão $\psi_E^{(1)}(\vec{r})$ é válida até primeira ordem em $E - E_v$.

Podemos colocar a função de onda $\psi_E^{(1)}(\vec{r})$ (IV.159) em uma forma bastante conveniente, adicionando um termo de segunda ordem $\dot{\varphi}_{RL}(r) (E - E_v)^2 \bar{u}_{RL}(E)$, sem que isto altere o valor de $\psi_E^{(1)}(\vec{r})$ em primeira ordem. Temos assim que:

$$\begin{aligned} \psi_E^{(1)}(\vec{r}) = & \sum_{RL} \left\{ \varphi_{RL}(r) + \dot{\varphi}_{RL}(r) (E - E_v) \right\} \times \\ & \times \gamma_L(\hat{r}_R) \left\{ 1 + \bar{o} (E - E_v) \right\} \bar{u}_{RL}(E) \end{aligned} \quad (\text{IV.160})$$

Esta expressão, quando utilizamos a igualdade (IV.158) na relação (IV.156) entre os vetores $u = \bar{u}$, fornece:

$$\psi_E^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{RL} \left\{ \varphi_{RL}(r) + \dot{\varphi}_{RL}(r) (E - E_V) \right\} Y_L(\hat{r}_R) u_{RL}(E) \quad (\text{IV.161})$$

Vemos daqui que recuperamos, em primeira ordem, as funções de base ortogonal (IV.125), onde o conjunto de autovetores u_j é aquele que diagonaliza H :

$$\chi_{RL,j}^{(1)} = \varphi_{RL}(\vec{r}_R) + (E - E_V) \dot{\varphi}(\vec{r}_R) \quad (\text{IV.162})$$

Notemos na forma acima, que é uma particularidade das bases ortogonais, que a função de base $|\chi\rangle^\infty$ toma a forma do análogo vetorial de uma expansão escalar em série de Taylor, em torno de E_V até primeira ordem, da onda parcial

$$\varphi_\ell(E, r) \approx \varphi_\ell(r) + (E - E_V) \dot{\varphi}_\ell(r) \quad (\text{IV.163})$$

Vemos assim que, em primeira ordem, a função de onda (IV.161) obtida com a utilização da Hamiltoniana de primeira ordem $\chi^{(1)}$, apresenta a forma simples do produto de uma parte angular por uma parte radial; esta última, porém, contém um termo dependente da energia. Os coeficientes de expansão, neste caso, são os autovetores $u_{RL}(E)$ da expansão da função de onda na base ortogonal. Isto significa que, tomando a Hamiltoniana localizada $\chi^{(1)}$, podemos calcular a densidade de estados projetada

$$\rho_{RL}(E) = \sum_j \delta(E - E_j) \sum_m |u_{RL,j}|^2 \quad (\text{IV.164})$$

e número de estados projetados ou ocupação por orbital

$$n_{RL} \equiv \int^{E_F} \rho_{RL}(E) dE = \sum_j^{\text{occ}} \sum_m |u_{RL,j}|^2 \quad (\text{IV.165})$$

Nas expressões (IV.164) e (IV.165) acima, portanto, $\rho_{\ell R}(E)$ e $n_{R\ell}$ foram colocados em termos dos coeficientes $u_{RL,j}$ da base ortogonal. Um fato interessante é que, se substituirmos a onda parcial dada por (IV.163) na função de onda de primeira ordem (IV.161) obtemos:

$$\psi_E^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{RL} \varphi_{R\ell}(E, r) Y_L(\hat{r}_R) u_{RL}(E) \quad (\text{IV.166})$$

Como os coeficientes $u_{RL}(E)$ são os mesmos para as duas expansões, em ondas parciais (IV.166) e na base ortogonal (IV.161) temos que as densidades de estado projetadas em $R\ell$ de (IV.164) produzidas por um cálculo LMT0, podem ser interpretadas tanto como projeções em um conjunto ortogonal de orbitais de base fixo, quanto projeções em ondas parciais.

Portanto, com a aproximação de primeira ordem, conseguimos assim, reunir as características vantajosas das duas bases, localizada e ortogonal, para um cálculo no espaço direto. Vemos que a função de onda (IV.161) é bastante similar à função de onda TB (IV.2) utilizada na seção IV-1 para o cálculo do tensor GCE, porém a parte radial agora possui um termo que é dependente da energia. A generalização do tratamento exposto na seção IV-1 incluindo a dependência em energia da parte radial é trivial, conforme discutiremos no capítulo V. Entretanto, as contribuições associadas a estes termos são desprezíveis.

Se desprezarmos o termo dependente da energia em (IV.161), e utilizarmos a aproximação de primeira ordem para a Hamiltoniana, o problema de autovalores a ser resolvido, portanto, foi redu

zido a

$$\chi^{(1)} u = E u \quad (\text{IV.167})$$

A função de onda correspondente, neste caso, é dada por:

$$\psi_E^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{RL} \varphi_{RL}(r) Y_L(\hat{r}_R) u_{RL}(E) \quad (\text{IV.168})$$

Neste caso, tomando $\chi^{(1)}$ como nossa Hamiltoniana TB e $\varphi_{RL}(r)$ como parte radial das funções de base, o problema se torna completamente análogo ao formalismo fortemente ligado usual.

Chamamos atenção para o fato de que, o que desenvolvemos acima para a resolução do problema utilizando $\chi^{(1)}$, poderia ter sido facilmente obtido através de H (base ortogonal) dado por (IV.148) desprezando os termos em $\bar{h} \bar{o} \bar{h}$; a abordagem que escolhemos, entretanto, apesar de mais trabalhosa, julgamos ser mais ilustrativa.

IV-4d — A Matriz de Estrutura

O problema da construção da Hamiltoniana $\chi^{(1)}$ em termos de parâmetros definidos na base localizada, se mostrou dividido em duas partes: a determinação dos parâmetros de potencial $\bar{C}$, $\bar{A}^{1/2}$, $\bar{Q}$ e a determinação da matriz de estrutura $\bar{S}$. Conforme dissemos, $\bar{Q}$ está definido na literatura e foi determinado através de um processo de tentativa e erro, utilizando a relação:

$$\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1} \quad (\text{IV.92})$$

Entretanto, é preciso notar que, uma vez que consideramos siste-

mas infinitos e S^0 possui um alcance infinito, para efetuar a inversão (IV.92) foram consideradas, primeiramente, estruturas periódicas. Assim, para um dado valor de $\bar{Q}$ e uma dada rede, a maneira de avaliar $\bar{S}$ é através da transformação de $S^0(\vec{R})$ em $S^0(\vec{k})$, inversão da pequena matriz $Q^{-1} - S^0(\vec{k})$ função dos vetores de Bloch $\vec{k}$ e subsequente transformação de Fourier para $\bar{S}(\vec{R})$ no espaço real. As investigações apresentadas na literatura para as redes fcc, bcc e sc, apresentaram os três resultados característicos já mencionados anteriormente:

1) O alcance de $\bar{S}$ pode ser limitado essencialmente à segundos vizinhos mais próximos.

2) O $\bar{Q}$ correspondente (equação (IV.112)) é independente da estrutura, desde que o parâmetro de escala w seja tomado como o raio de Wigner-Seitz médio.

3) A matriz de estrutura com blindagem otimizada, expressa como integrais de dois centros com o eixo z ao longo do vetor interatômico $\vec{d}$ depende quase que somente em d/w e fracamente da estrutura.

A terceira característica acima, nos sugere o fato interessante de que $\bar{S}$ é praticamente universal. Sendo assim, um procedimento comum na literatura é utilizar uma assim chamada **fórmula de interpolação** para a constante de estrutura localizada $\bar{S}$. Isto se faz da seguinte maneira. Para cada uma das três redes citadas acima e para uma submatriz qualquer $\bar{S}_{R\ell, R'\ell'}$ com um dado vetor interatômico $\vec{R} - \vec{R}'$ e dados ℓ e ℓ' , se aplica uma rotação aos orbitais de forma que suas direções z apontem ao longo do vetor interatômico e então são graficados os elementos de matriz resul-

Tabela IV-5

Fórmula de interpolação (IV.169) para estruturas densamente empacotadas [Andersen et al 1985].

	ss σ	sp σ	sd σ	pp σ	pp π	pd σ	pd π	dd σ	dd π	dd δ
S	-0.56	1.10	-1.54	8.59	-16.95	-1.10	27.8	-1.27	11.88	-4.51
λ	0.493	0.488	0.488	0.601	0.859	0.426	0.804	0.415	0.633	0.703
p	5	4	3	2	1	4	2	4	3	4
q	3	4	4	3	3	6	3	6	4	4

tantes, (ss σ), (sp σ), etc, como função da distância (d/ ω) em unidades do raio de Wigner-Seitz da respectiva rede. Como estes pontos caem basicamente, sobre uma mesma curva (uma para cada integral de dois centros (ss σ), (sp σ), etc), é obtida uma expressão interpolada para cada uma. Uma fórmula sugerida por Andersen et al (1985) é

$$\bar{S}_{\ell\ell'm}(d) \approx \bar{S} z^{-p} \exp[-z^q] \quad (\text{IV.169})$$

onde $z \equiv \lambda d/\omega$, d é a distância interatômica, ω = volume/número de átomos, e $\bar{S}$, λ , p, q são dados na Tabela IV-5.

Uma outra fórmula de interpolação, sugerida por Sob et al (1988) é:

$$\bar{S}_{\ell\ell'm} = A e^{-\lambda d/a} \quad (\text{IV.170})$$

Os parâmetros λ e A estão reproduzidos na Tabela IV-6.

Sendo assim, a matriz de estrutura mais localizada para uma estrutura que não fcc, bcc ou sc, e que pode inclusive ser não pe

Tabela IV-6

Parâmetros para a fórmula de interpolação (IV.170)
para a matriz de estrutura localizada [Sob et al 1988].

$\bar{S}$	A	λ
ss σ	-187.7	3.293
sp σ	371.7	3.301
pp σ	791	3.331
sd σ	-575	3.440
pd σ	-1422	3.535
dd σ	-3685	3.905
pp π	-359.9	3.935
pd π	837	3.965
dd π	1997	3.998
dd δ	-844	4.708

riódica, pode ser encontrada através da utilização das duas fórmulas (IV.169) ou (IV.170) para $\bar{S}_{\ell\ell',m}(d)$, como estimativa dos termos não diagonais $\bar{S}$, denotados $\bar{S}_{\text{off}}$ (termos "off-site"); os termos de mesmo sítio, $\bar{S}_{\text{on}}$, diagonais, dependem da simetria local (podemos pensar no análogo aos termos de desdobramento de campo cristalino em uma matriz fortemente ligada usual, mas afetando também os termos $R=R'$, $\ell \neq \ell'$) e podem ser estimados a partir dos termos de sítios diferentes $\bar{S}_{\text{off}}$ utilizando:

$$\bar{S}_{\text{on}} = S_{\text{off}} \bar{Q} S_{\text{off}} \quad (\text{IV.171})$$

A expressão acima, foi obtida de (IV.92) na forma

$$\bar{S} = S^0 + S^0 \bar{Q} \bar{S} \quad (\text{IV.172})$$

lembrando-se que $S_{\text{on}}^0 = 0$.

O procedimento descrito acima, tem sido utilizado na literatura, nos casos onde a inversão de $\bar{Q}^{-1} - S$ não é trivial e são eles os sistemas nos quais a simetria translacional das posições atômicas é quebrada, isto é, onde há desordem estrutural.

Conforme discutido por Andersen et al (1987) a constante de estrutura $\bar{S}$ mostrou-se tão localizada que ela efetivamente se anula quando a distância interatômica excede o raio de um aglomerado 15 a 30 sítios, no espaço real, onde o menor valor refere-se à blindagem s, p, d e estruturas densamente empacotadas como fcc, e o maior valor refere-se à blindagem s, p e estruturas como o diamante. Assim, com um tal alcance pequeno, torna-se possível utilizar um outro procedimento, que não a fórmula de interpolação, para avaliar $\bar{S}$. Uma vez que o valor de $\bar{Q}$ é conhecido e a matriz S^0 é conhecida podemos computar as constantes de estrutura localizadas, isto é, o termo "on-site" e os termos que ligam o sítio a seus vizinhos próximos, diretamente no espaço real, através da inversão matricial requerida pela expressão (IV.92) para um aglomerado contendo entre 15 e 50 sítios em torno do sítio considerado. Assim, basta inverter matrizes de dimensões entre 135 e 400, o que é bastante simples. Este procedimento para obtenção de $\bar{S}$ é denominado "inversão direta" e é em geral mais exato que o uso da fórmula de interpolação.

- CAPÍTULO V -

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No capítulo IV desenvolvemos um método de espaço direto para o cálculo do GCE que, embora tenha sido desenvolvido com o objetivo de tratar sistemas amorfos, pode ser também aplicado a sistemas cristalinos. Conforme já salientamos, muito pouco é sabido sobre a distribuição de GCE's em sistemas amorfos. Portanto, para testar o método contra resultados conhecidos devemos usar um sistema cristalino. Neste capítulo, procedemos em duas etapas. Na primeira, escolhemos um sistema cristalino simples cuja literatura apresentasse tanto cálculos teóricos quanto medidas experimentais de GCE, de forma que pudéssemos testar com precisão o alcance do método proposto. Esta é a análise que executamos na seção V-1, tomando como corpo de prova o Zr hcp. Chamamos a atenção para o fato de que a simples comparação de um cálculo teórico a resultados experimentais pode ser, por vezes, enganosa, já que uma concordância casual pode ser verificada; por outro lado, uma análise sistemática da abordagem teórica, além de fundamentá-la, controla as aproximações envolvidas podendo inclusive, no futuro, servir de guia às medidas experimentais. Na segunda etapa, ilustramos o método proposto para um sistema amorfo; isto apresentaremos na seção V-2. Salientamos que este é o primeiro resultado para a contribuição eletrônica para o GCE em sistemas amorfos, obtido utilizando uma Hamiltoniana realística que leva em conta as contribuições p , dominantes neste material.

V-1. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ESPAÇO DIRETO PARA O CÁLCULO DO GCE
NO Zr hcp

Como já dissemos, para poder avaliar o método de espaço direto por nós desenvolvido devemos primeiramente aplicá-lo a um sistema simples, no qual o resultado do GCE seja conhecido. Esse sistema é necessariamente cristalino, uma vez que na literatura não existem métodos satisfatórios para o cálculo da contribuição eletrônica do GCE em sistemas não periódicos.

No entanto, além de comparar o valor do GCE obtido por diferentes métodos, é interessante verificar que o procedimento sugerido funciona na ausência de simetria produzindo um resultado único independentemente do sistema de eixos escolhido. Isto é importante quando se leva em conta a sutileza do efeito, que poderia ter seu valor afetado pelas aproximações inerentes ao método de espaço direto. Neste caso obteríamos valores variáveis e sem sentido físico para o mesmo sistema, dependendo das circunstâncias em que o problema é resolvido. Aquí a realidade física dos resultados de espaço direto, bem como sua precisão quando comparado com os obtidos por métodos mais precisos serão investigados, usando o Zr hcp como caso teste.

Escolhemos o Zr puro com estrutura hcp, basicamente, porque gostaríamos de estudar um sistema metálico simples, que pudesse ser bem descrito por uma Hamiltoniana fortemente ligada, que possuísse um empacotamento denso e que apresentasse um valor de GCE, experimentalmente medido, significativo e calculado por um método mais preciso. A estrutura hcp foi escolhida como a mais simples,

tendo em vista que sistemas cúbicos compostos por um único tipo de átomo apresentam valor de GCE nulo. Finalmente, é interessante notar que, historicamente [Petrilli et al 1984], o nosso interesse pelo cálculo do GCE foi motivado pela pesquisa do grupo experimental do Instituto de Física da USP, que usa espectroscopia Mössbauer, e que na época investigava, experimentalmente, o GCE em ligas de ZrFe amorfo ricas em Zr.

V-1a — Zr hcp no Sistema de Eixos Principais

Em um sistema com simetria axial como a estrutura hcp, podemos fazer uma escolha conveniente do sistema de eixos afim de que o tensor V_{ij} seja diagonal. Como dissemos na seção IV-1, neste caso os eixos são denominados eixos principais e a direção de máximo GCE, V_{zz} , coincide com o eixo de simetria, no caso da hcp dado pelo eixo c. No sistema de eixos principais, V_{zz} é portanto calculado diretamente a partir da sua expressão na Tabela IV-3:

$$V_{zz} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{xy} + 2n_{x^2-y^2} - n_{xz} - n_{yz} - 2n_{3z^2-r^2} \right) + \frac{I_{pp}}{5} (n_x + n_y - 2n_z) + \right. \\ \left. - I_{sd} \frac{2\sqrt{5}}{5} n_{s,3z^2-r^2} \right] \quad (V.1)$$

Cada uma das contribuições p, d e s-d para V_{zz} do Zr (V_{zzp} , V_{zzd} , V_{zzsd} , respectivamente daqui para a frente) podem, segundo a relação (V.1) ser expressas como o produto de dois termos: a integral radial $I_{\ell\ell}$, e o resto, que inclui as assimetrias angulares, envolvendo números de ocupação. Para o cálculo das integrais radiais $I_{\ell\ell}$, (tipo IV.6) necessitamos essencialmente das partes ra-

diais das funções de base. Durante a visita do Dr. Michael Methfessel (naquela ocasião, membro do grupo do Prof. Andersen do Instituto Max-Planck de Stuttgart) em 1988, desenvolvemos um programa computacional que permite calcular as integrais radiais $I_{\ell\ell'}$, com a utilização das funções de base radiais $\varphi(r_R)$ (IV.168). Como dissemos na seção IV-4, em um cálculo LMT0-ASA autoconsistente, as funções radiais $\varphi(r_R)$ são obtidas através da integração da equação de Schroedinger para um elétron no sólido, dentro da esfera Ω_R correspondente, para uma dada energia E_V e são nulas fora da esfera centrada em $\vec{R}$. Dado o potencial, $\varphi(r_R)$ pode ser calculada em uma esfera sem que seja necessário resolver o problema de um cristal. Assim, é bastante fácil extrair $\varphi(r_R)$ de um cálculo autoconsistente e efetuar, na esfera, as integrações radiais necessárias¹.

Neste trabalho, as integrais radiais foram calculadas utilizando $\varphi(r_R)$ para o Zr obtido do cálculo LMT0-ASA autoconsistente. Os valores encontrados estão expostos na Tabela V-1. Chamamos a atenção para o fato de que as integrais $I_{\ell\ell'}$ dependem somente da informação dentro de uma dada esfera correspondente ao

¹É interessante notar que na expressão (IV.168), a função de base tem um termo dependente de energia que foi desprezado. A contribuição para o GCE proveniente desse termo depende de integrais do produto entre $\varphi(r_R)$ e sua derivada com relação à energia $\dot{\varphi}(r_R)$ na esfera, bem como dos primeiros momentos das densidades parciais de estado. Esses termos foram calculados e deram contribuições para o GCE extremamente pequenas (da ordem de um milésimo do efeito) e por isso foram desprezados.

Tabela V-1

Integrais radiais (Seção IV.1) para o Zr hcp obtidas usando $\varphi_\ell(r)$ de cálculo LMTO-ASA autoconsistente.

$\ell\ell'$	$I_{\ell\ell'} (A^0-3)$
pp	95.6
dd	12.2
sd	0.085

átomo considerado. Elas não são muito sensíveis à pequenas oscilações do potencial e sendo assim estes valores são bastante transferíveis de um sistema para o outro, desde que o átomo seja o mesmo. Podemos verificar que o valor obtido para I_{dd} concorda razoavelmente com o que se obtém utilizando funções d atômicas [Yeyati et al 1988]; entretanto, o mesmo não ocorre quando funções atômicas p menos localizadas são utilizadas já que neste caso, o valor de I_{pp} é bem menor do que o da Tabela V-1. Notemos nesta tabela, o fato de que I_{pp} é quase uma ordem de grandeza maior que I_{dd} e aproximadamente mil vezes maior que I_{sd} para o Zr que é um metal de transição.

Além dos $I_{\ell\ell'}$, para o cálculo de V_{zz} precisamos dos números de ocupação n_m e do termo não diagonal $n_{s,3z^2,r^2}$. Para obtenção destes números entretanto, precisamos de um cálculo de estrutura eletrônica para o sistema em questão.

Para tanto, construímos um aglomerado com formato cilíndrico de raio R e altura h, contendo 1249 átomos distribuídos em uma rede hcp com constantes de rede experimentais para o Zr, $a =$

$= 3.23 \text{ \AA}^0$ e $c/a = 1.59$. Para minimizar os efeitos de superfície, maximizamos a distância do átomo central à mesma, utilizando $h \approx 2R$. O eixo $\hat{z}$, conforme dissemos, foi tomado ao longo do eixo c da rede hcp. Para o cálculo de V_{zz} no Zr, escolhemos um átomo localizado na região central deste aglomerado. Utilizamos no espaço direto uma Hamiltoniana fortemente ligada com 9 orbitais de base por sítio, parametrizada, dentro da aproximação de primeira ordem descrita no capítulo IV, aos cálculos autoconsistentes de espaço- $\vec{k}$ realizados por Andersen et al (1985), através do método LMT0-ASA.

Como vimos na seção IV-4, a Hamiltoniana LMT0-ASA-TB (LMT0-ASA na representação fortemente ligada), na aproximação de primeira ordem pode ser decomposta em duas partes: uma que só depende do tipo de átomo envolvido (isto é, do que acontece dentro da esfera) e outra que só depende da estrutura espacial do sistema. O que chamamos de parâmetros (de potencial) aqui, são os componentes do primeiro tipo, isto é, que só dependem da espécie atômica. São eles $\bar{\Delta}^{1/2}$, $\bar{C}$, $\bar{Q}$ e E_v para a base localizada e os correspondentes sem barra para a base ortogonal, segundo convenção da seção IV-4. Na Tabela IV-2 apresentamos os parâmetros na base ortogonal tabelados [Andersen et al 1985] para o Zr, e na Tabela V-3 os parâmetros convertidos para a base localizada, através das relações (IV.137). Estes últimos foram utilizados no presente cálculo para o Zr.

A parte da Hamiltoniana que depende da estrutura é a matriz $\bar{S}$. Neste trabalho, utilizamos o processo de "inversão direta" pa

Tabela V-2

Parâmetros na base ortogonal para o Zr
[Andersen et al 1985].

l	Q	C (Ry)	$\Delta^{1/2}$ (Ry)	E_v (Ry)
0	0.4355	0.443	0.36256	-0.337
1	0.1243	1.030	0.35826	-0.226
2	0.0251	0.485	0.17521	-0.219

Tabela V-3

Parâmetros na base localizada para o Zr.

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$ (Ry)	$\bar{\Delta}^{1/2}$ (Ry)
0	0.3485	-0.2384	0.3371
1	0.05303	0.2192	0.1984
2	0.0170714	0.0138	0.1533

ra a matriz $\bar{S}$ através da expressão¹

$$\bar{S} = S^0 (1 + \bar{Q} S^0)^{-1} \quad (\text{IV.92})$$

Para construirmos a matriz de estrutura $\bar{S}$, aproveitamos seu caráter localizado e construimos aglomerados contendo 19 átomos em torno de cada um dos dois Zr não equivalentes da hcp. Obtivemos então, os termos "on-site" e as matrizes 9×9 que ligam cada um dos dois átomos a seus 12 vizinhos mais próximos por inversão di-

¹Para construir $\bar{S}$ usamos a matriz canônica S^0 da representação convencional.

direta (expressão acima) utilizando estes pequenos aglomerados. A subrotina para construção de $\bar{S}$ através da inversão direta nos foi cedida pelo grupo do Prof. Andersen do Instituto Max-Planck de Stuttgart. A escolha deste valor 19 para o número de átomos no aglomerado, para o qual construímos S^0 e efetuamos o cálculo de $\bar{S}$ segundo (IV.92), se dá por um processo de tentativa e erro, até que os elementos da matriz $\bar{S}$ atinjam valores estáveis, isto é, não mudam mais.

Com a Hamiltoniana acima descrita, utilizamos o método de recorrência (capítulo III) para o cálculo dos números de ocupação n_m e do elemento $n_{s,3z^2,r^2}$, necessários ao cálculo de V_{zz} . Usamos neste cálculo, o valor $LL = 20$ para o parâmetro de corte da fração continuada do método de recorrência e o terminador de Beer e Pettifor (1984), descrito na seção III-3, para o cálculo das densidades locais de estado projetadas. A densidade local de estados total, foi obtida como a soma das densidades de estado locais parciais para o átomo considerado. A energia de Fermi E_F foi então fixada, através da integração da densidade local de estados (LDOS) total por "spin" de forma a ocupar a banda do Zr com 2 elétrons. Os números de ocupação parciais foram então obtidos através da integração das LDOS projetadas até a energia E_F . As contribuições V_{zzp} , V_{zzd} , V_{zzsd} são então obtidas usando a expressão (V.1) para V_{zz} e os valores de $I_{\ell\ell}$ da Tabela V-1.

Chamamos a atenção para o fato de que, embora a magnitude do GCE seja fortemente dependente das integrais radiais I_{pp} e I_{dd} , como veremos mais adiante, o sinal do GCE é completamente determinado pela assimetria angular, calculada pelo método de recorrên-

cia. É por isto que definimos na seção IV-2 as assimetrias angulares para elétrons p e d, segundo Blaha et al (1988) na forma:

$$\Delta N_p = \frac{1}{2} (N_x + N_y) - N_z \quad (\text{IV.25})$$

$$\Delta N_d = (N_{xy} + N_{x^2+y^2}) - \frac{1}{2} (N_{xz} - N_{yz}) - N_{3z^2-r^2} \quad (\text{IV.26})$$

Aquí, como anteriormente, usamos N_i (maiúsculo) para denotar o dobro do número de ocupação por "spin" n_i .

Para $LL = 20$, encontramos os valores $\Delta N_p = 0.015$ e $\Delta N_d = 0.042$. Notemos que estes valores são extremamente pequenos e poderiam facilmente depender da resolução em energia da LDOS. Assim, para verificar a influência da escolha do parâmetro de corte LL nos resultados, calculamos os números de ocupação p e d para diversos valores de LL . Apresentamos na Figura V-1 a variação das assimetrias ΔN_p e ΔN_d com o parâmetro de corte LL . Verificamos, conforme esperado, que os valores de ΔN variam severamente para pequenos valores de LL . Ambas as contribuições mudam de sinal: ΔN_d em torno de $LL \approx 8$ e ΔN_p em torno de $LL \approx 5$. A forte oscilação para pequenos valores de LL , claramente traduz o fato de que necessitamos de um número mínimo de componentes $|u_n\rangle$ para descrever bem nosso sistema. Em ambos os casos, entretanto, ΔN tende a se estabilizar em torno de um dado valor para LL maior do que 11. Isto, aparentemente, nos revela o fato de que o emprego de $LL = 20$ é satisfatório para os nossos objetivos. Chamamos a atenção para o fato de que, de maneira consistente, devemos para cada valor de LL determinar a correspondente E_F e calcular ΔN para a mesma; entretanto, esta varia-

Figura V-1. Variação das assimetrias angulares ΔN_p (blocos), e ΔN_d (círculos cheios) como função do parâmetro de corte LL do método de recorrência.

ção de E_F com LL mostrou-se desprezível na escala da Figura V-1. Por outro lado, devemos notar, como dissemos na seção III-3, que o terminador pode introduzir picos agudos espúrios na região dos contornos da banda nas LDOS. Desta maneira, é necessário tomar bastante cuidado na efetuação das investigações. Para contornar este problema, utilizando o terminador de Beer e Pettifor (1984), executamos as integrações com diferentes números de pontos (500, 2000 e 4000) para o mesmo intervalo de energia de forma que pude-

mos nos assegurar dos valores reais das integrais. Uma sugestão para o futuro que, esperamos, evita este tipo de problema é a utilização do método de quadratura Gaussiana [Nex 1978] citado na seção III-3, para obter as quantidades integradas. Outra sugestão que poderia ser tentada no sentido de suavizar ainda mais a curva $\Delta N \times LL$ é a utilização do procedimento interpolado [Luchini e Nex 1987] descrito na seção III-3. Este procedimento, através do entrelaçamento progressivo do terminador à fração continuada ao invés da abrupta anexação do terminador, permite simular o meio efetivo de forma menos artificial. Notemos também que o valor $LL = 20$ foi escolhido segundo o já discutido (capítulo III) compromisso entre o tamanho do aglomerado, efeitos de superfície e custo computacional. Neste sentido, de nada adiantaria utilizarmos um parâmetro de corte muito menor, cujos estados da nova base $|u_n\rangle$ estivessem sendo dominados por efeitos de superfície do nosso aglomerado de 1249 átomos.

Antes de finalizarmos esta sub-seção apresentando os resultados para o GCE que obtivemos é necessário chamar a atenção para um fato importante que verificamos ao longo deste trabalho. Conforme discutimos na seção IV-4d, existem basicamente duas maneiras de se obter a matriz de estrutura localizada $\bar{S}$ a partir da constante de estrutura canônica (extendida) S^0 . Uma, é a "inversão direta"; outra, é através do uso de uma fórmula de interpolação (IV.169) ou (IV.170) para avaliação dos termos "off-site" e conseqüente cálculo dos termos "on-site" a partir da expressão (IV.171). Como a literatura referente à jovem representação fortemente ligada para o LMT0-ASA [Andersen e Jepsen 1984], apresentava

com sucesso a utilização das fórmulas de interpolação ((IV.169) e (IV.170)) para a construção de $\bar{S}$ e como a computação da mesma através deste processo é bem mais simples do que a inversão direta, nosso primeiro impulso foi, obviamente, executar o cálculo do GCE no Zr usando a fórmula de interpolação. A título de ilustração apresentamos na Figura V-2a, a LDOS total por "spin" para o Zr hcp obtida com o emprego da fórmula de interpolação para $\bar{S}$ juntamente com a LDOS total por "spin" para o mesmo sistema, obtida utilizando a "inversão direta" para $\bar{S}$ apresentada na Figura V-2b. Nas Figuras V-3 comparamos as LDOS projetadas p_x (degenerada com p_y) e p_z para os dois casos. Na Tabela V-4 mostramos os números de ocupação por "spin" de cada um dos nove orbitais s, p, d (denotados, novamente, da maneira usual em termos de suas dependências angulares) e os valores das contribuições p, d e total para V_{zz} obtidos usando a fórmula de interpolação (b) e a inversão direta (a) como acima descrito. Conforme podemos notar comparando as LDOS totais das Figuras V-2, não observamos nenhuma modificação muito drástica no comportamento geral das curvas; por outro lado, verificamos a partir dos valores da Tabela V-4, o quão sensível é o GCE aos números de ocupação, já que uma diferença bastante pequena entre os mesmos é capaz de mudar drasticamente o sinal de V_{zz} . Comparando as LDOS projetadas p_z (Figura V-3), verificamos o aparecimento de um pico próximo a -0.2 Ry para o cálculo realizado com a fórmula de interpolação que não ocorre no cálculo com a inversão direta; por outro lado, as LDOS projetadas degeneradas p_x e p_y , são muito parecidas nos dois cálculos. Como o sinal de V_{zzp} é determinado pela assimetria $\Delta N_p = (N_x + N_y)/2 - N_z$, a dis

Figura V-2. Densidades locais de estado por "spin" para o Zr hcp obtidas com a utilização (a) da fórmula de interpolação (IV.169) e (b) inversão direta para a constante de estrutura.

Figura V-3. Comparação das densidades locais de estado projetadas p_x e p_z para o Zr hcp, por "spin", obtidas através de diferentes construções da matriz de estrutura $\bar{S}$. Esquerda: inversão direta. Direita: fórmula de interpolação (IV.169).

Tabela V-4

Ocupações por "spin" de cada um dos orbitais s,p,d e valores das contribuições p, d e total para V_{zz} (em 10^{13} esu/cm³) para o Zr hcp obtidas com a utilização: (a) inversão direta e (b) fórmula de interpolação (IV.), para a constante de estrutura $\bar{S}$. Apresentamos também o valor experimental [Kaufmann e Vianden 1979]

	n_s	n_x	n_y	n_z	n_{xy}	n_{yz}	n_{zx}
(a)	.3867	.1216	.1216	.1143	.2616	.2320	.2320
(b)	.3877	.1165	.1165	.1203	.2596	.2375	.2375
	$n_{x^2-y^2}$	$n_{3z^2-r^2}$	V_{zzp}	V_{zzd}	V_{zz}	$V_{zzexp.}$	
(a)	.2616	.2704	55.12	14.09	69.0	± 123	
(b)	.2596	.2595	-27.9	14.8	-13.2		

torção do preenchimento das bandas pz introduzida pelo pico presente no cálculo com interpolação é suficiente para mudar o sinal de V_{zzp} . Para nos certificarmos que o valor correto era o produzido pelo cálculo com $\bar{S}$ obtido por inversão direta¹ de nada adianta a comparação com o valor experimental apresentado na Tabela V-4, já que o seu sinal não é conhecido. Notemos entretanto, que a abordagem LMT0-ASA fortemente ligada se implementada com a exata matriz de estrutura $\bar{S}$ e correções de ordem mais alta para a Ha-

¹O processo correto para obtenção de $\bar{S}$ é através da inversão direta. As fórmulas de interpolação são empíricas, como dissemos na seção IV-4d.

miltoniana é somente uma representação diferente e deve fornecer exatamente os mesmos resultados que o método LMT0-ASA convencional. Assim, durante a visita do Dr. Methfessel ao Brasil, executamos um cálculo LMT0-ASA autoconsistente (no espaço $\vec{k}$) para o GCE no Zr hcp. Os valores assim obtidos para as contribuições V_{zzp} e V_{zzd} confirmaram que o cálculo correto é aquele realizado com a inversão direta para $\bar{S}$ ¹. Nesta ocasião também, quisemos nos certificar de que a mudança no sinal de V_{zz} era proveniente de $\bar{S}$ e não do método de recorrência. Para tanto executamos um cálculo LMT0-ASA, do GCE, no espaço- $\vec{k}$ utilizando exatamente a mesma Hamiltoniana LMT0-ASA de primeira ordem na representação fortemente ligada e com $\bar{S}$ obtido através da fórmula de interpolação que havia sido usada no espaço direto com o método de recorrência. Os valores assim obtidos para as contribuições V_{zzp} e V_{zzd} foram respectivamente -22.4×10^{13} esu/cm³ e 7.7×10^{13} esu/cm³. Comparando estes valores com os obtidos para a mesma Hamiltoniana da Tabela V-4 vemos claramente que os erros introduzidos pelo tratamento, no espaço real, com o método de recorrência são pequenos quando comparados com os erros causados pelo tratamento aproximado da Hamiltoniana LMT0-ASA, através da fórmula de interpolação para $\bar{S}$. Registramos assim que, ao menos para metais hcp, os resultados para o GCE são extremamente sensíveis à escolha da constante de estrutura $\bar{S}$. Quando a fórmula de interpolação aproximada é utilizada encontramos para o Zr um GCE que é muito menor e

¹Os valores obtidos no espaço $\vec{k}$ são apresentados na seção V-1c, quando comparamos nosso método a cálculos mais precisos.

possui o sinal errado. Notamos também que, o uso da fórmula de interpolação leva a uma Hamiltoniana que é bastante acurada e é adequada se quisermos, por exemplo, obter as características principais da LDOS em ligas amorfas. É somente devido à sensível dependência do GCE às cargas parciais, que um tratamento mais exato é necessário aqui.

Antes de passarmos à próxima sub-seção onde ilustraremos o cálculo do GCE sem fazer uso da simetria do sistema, é bom que deixemos claro (correndo o risco de nos tornarmos repetitivos), quais foram as inovações importantes introduzidas pelo procedimento que apresentamos aqui, para o cálculo do GCE, mesmo para um sistema com simetria.

Notemos primeiramente, que o método que sugerimos se aplica a uma Hamiltoniana fortemente ligada (TB, como anteriormente) qualquer, sem particularização da base escolhida. Na verdade, no nosso primeiro trabalho na direção deste tratamento [Petrilli e Frolta-Pessoa 1985] utilizamos uma Hamiltoniana parametrizada de forma semi-empírica para o cálculo da contribuição d para o GCE (usando a simetria do sistema). Naquela ocasião, seguindo a filosofia TB, na ausência de um suporte teórico para a escolha da base, tomamos para o cálculo da integral radial d , funções de base atômicas tabeladas por Hermann e Skilman (1963), já que este conjunto é localizado. Entretanto, é bem sabido (seção IV-3) que as funções atômicas s e p não podem ser, normalmente, abordadas por um tratamento TB usual, já que não são localizadas. No nosso trabalho anterior portanto, seguimos Harrison (1980) utilizando para as bandas s - p , o modelo de elétron livre com uma massa efetiva

para simular efeitos de hibridização s-d. Naquele estágio de desenvolvimento, anterior à publicação do LMT0-ASA-TB, não estávamos em condições de tratar de forma aceitável elétrons estendidos s e p. Além disso, também por limitações da parametrização, ao tratar as bandas d tomamos os centros das cinco bandas como degenerados. Foi por este motivo que nos lançamos à procura, já no trabalho de mestrado, de uma teoria que nos permitisse o tratamento indiscriminado de orbitais s, p ou d e que, por outro lado, fundamentasse a escolha de uma dependência radial para os parâmetros (integrais de dois centros), possibilitando a transferência, controlada, dos mesmos para sistemas desordenados.

No presente cálculo, portanto, com a utilização da Hamiltoniana LMT0-ASA-TB de primeira ordem e uma base com nove orbitais por sítio, incluímos explicitamente efeitos de hibridização e o termo "on-site" que são os blocos diagonais 9×9 da Hamiltoniana que quebram a degenerescência do centro das bandas. O termo "on-site" da matriz de estrutura $\bar{S}$, calculado através de (IV.92), depende da distribuição espacial dos átomos, isto é, da vizinhança local. É interessante notar que o seu efeito é crucial na determinação das propriedades do sistema já que pode, inclusive, trocar as posições relativas dos centros das bandas. É interessante notar que este termo, quando tratado isoladamente tem pouca realidade física pois depende da representação utilizada¹. Como disse

¹ Acreditamos que parte do pouco uso, que a literatura nos mostra, da Hamiltoniana LMT0-ASA para cálculos parametrizados provém da complexidade do formalismo que possui diversas representações, tornando fundamental um extremo cuidado na consistência do procedimento adotado.

mos anteriormente, os parâmetros para a construção da Hamiltoniana estão tabelados na literatura [Andersen et al 1985] para os elementos puros da série de transição, mas podem também ser calculados, quando necessário, através dos programas computacionais LMTO convencionais, como aquele que possuímos implantado, agora, no VAX do Instituto de Física da USP. Diferentemente dos parâmetros tabelados por Harrison (1980), os parâmetros LMTO não são, portanto, obtidos através de ajustes numéricos à estrutura de bandas, mas são extraídos da própria teoria, embora possam também ser colocados na forma de dois centros. Sendo assim, a dependência radial dos mesmos é bem conhecida. Com relação às integrais radiais $I_{\ell\ell}$, é necessário ressaltar um aspecto importante, de certo modo surpreendente, que já mencionamos. Conforme nos chamou a atenção, durante a realização deste trabalho, a Dra. Diana Guenzburger, a utilização de funções atômicas para o cálculo da contribuição radial para o GCE pode afetar drasticamente os resultados quando são levadas em conta as contribuições s e p.

Os resultados que aqui obtivemos (Tabela V-4(a)) mostram também que, de acordo com o que foi sugerido recentemente por Blaha et al (1988), a contribuição p é a dominante para o GCE. No entanto, durante muito tempo se acreditou ser a contribuição d dominante para o GCE em metais de transição. Este fato pode ser analisado da seguinte maneira: se dividirmos os valores das contribuições d e p para V_{zz} da Tabela V-4 (a), que são compostas, como já dissemos, pelo produto da parte radial $I_{\ell\ell}$, pelo resto que inclui todas as contribuições angulares, pela sua integral $I_{\ell\ell}$, correspondente (Tabela V-3), encontramos (sem levar em con-

ta as dimensões envolvidas e os fatores multiplicativos), 1.15 e 0.58 respectivamente. Esta constatação mostra que a parte que provém da assimetria angular e que é calculada pelo método de recorrência é menor para as bandas p. Isto, e o fato de que o emprego de funções atômicas para o cálculo de I_{pp} fornece um valor muito menor que o da Tabela V-3, explica porque, como citamos anteriormente, por um longo tempo se supôs, na literatura, que a contribuição d fosse a dominante em metais de transição onde a camada d não está preenchida.

V-1b — Cálculo do GCE no Zr hcp Sem Fazer Uso de Simetria

Como dissemos anteriormente, em um sistema com simetria axial, a direção de máximo GCE (V_{zz}) coincide com o eixo de simetria. Quando tomamos o eixo z ao longo desta direção o tensor V_{ij} é diagonal. Em metais amorfos e outros sistemas não simétricos, a direção de máximo GCE varia de sítio para sítio. O tensor V_{ij} para cada sítio é, em geral, não diagonal e a escolha do sistema de eixos principais local é feita através da diagonalização do tensor. Assim, V_{zz} é definido através da escolha do eixo z local coincidente com a direção de máximo GCE, mudando portanto de um núcleo para o outro. É claro que, quando possuímos alguma informação sobre a simetria de um cristal que nos permita fazer uma escolha conveniente do sistema de eixos de forma que o tensor seja diagonal, V_{zz} pode ser diretamente determinado através da expressão (V.1), como mostramos na sub-seção anterior. Mas isso nem

sempre pode ser feito. Assim, antes de nos lançarmos diretamente ao cálculo de um sistema amorfo, onde como já dissemos no início deste capítulo, o resultado do GCE para cada sítio é totalmente inédito, procuramos uma maneira de desenvolver o procedimento de cálculo do GCE em um sistema onde o tensor V_{ij} é não-diagonal que nos permitisse, porém, avaliar os erros envolvidos no cálculo.

A determinação do GCE para uma rede hcp cujos eixos do sistema de coordenadas coincidem com os eixos principais da rede é um problema de solução teórica conhecida [Amaral et al 1984, Petril- li e Frota-Pessôa 1985]. Entretanto, a aplicação de uma rotação ao sistema de eixos de uma hcp introduz uma quebra na simetria do sistema de forma que o GCE deixa de ser um tensor diagonal. O cálculo do GCE no espaço direto neste caso, apresenta exatamente as mesmas dificuldades que no amorfo. Nesta sub-seção, faremos a diagonalização do tensor para esta situação (que daqui para a frente denominamos problema "girado"). O problema "girado" deve fornecer entretanto, o mesmo valor para a componente V_{zz} o caso onde tomamos a direção ao longo do eixo c resolvido anteriormente (daquí para a frente problema "não girado") já que a física não mudou.

Calculando portanto, os tensores GCE nos dois casos, estudamos um problema análogo, e de extensão direta, ao amorfo no sentido de que o tensor GCE apresenta elementos não diagonais, mas de solução conhecida.

Portanto, para ilustrar o procedimento geral aqui proposto para tratar o GCE na ausência de simetria, escolhemos para o Zr hcp um sistema de eixos coordenados no qual o tensor V_{ij} é não-

diagonal. Para tanto, tomamos uma rede hcp cujo eixo z faz um ângulo de 30° com o eixo c . Diferentemente do cálculo "não-girado" onde V_{zz} foi obtido diretamente a partir da expressão (V.1) precisamos, no presente caso, calcular todos os elementos V_{ij} do tensor GCE da Tabela V-3. Isto significa que devemos obter além dos números de ocupação n_m para os nove orbitais de base, todos os números $n_{m,m'}$ ($m \neq m'$) para todas as combinações necessárias de m e m' . Segundo o que já foi discutido, as integrais radiais $I_{\ell\ell}$, não precisam ser calculadas novamente para o caso "girado". Podemos utilizar os valores obtidos para o caso "não-girado" apresentados na Tabela V-3, já que $I_{\ell\ell}$ é uma característica do Zr em si. Utilizamos aqui a mesma Hamiltoniana com $\bar{S}$ obtido por inversão direta usada anteriormente. Neste caso, empregamos também o mesmo terminador e parâmetro de corte ($LL = 20$) que no caso "não-girado", tomando o mesmo formato e constantes de rede para o aglomerado.

A Tabela V-5 mostra os números de ocupação de cada um dos nove orbitais por "spin" obtidos por integração da densidade de estados até a energia de Fermi $E_F = -0.1007$ Ry para o átomo de Zr escolhido no centro de cada um dos dois aglomerados "girado" e "não-girado" (sub-seção anterior). Podemos notar a quebra da degenerescência observada no caso "não-girado" (ocupações degeneradas (px, py) , $(xy, x^2 - y^2)$, (yz, zx)), quando introduzimos a rotação. Para o cálculo dos termos cruzados $n_{m,m'}$ que aparecem nas expressões para o GCE da Tabela IV-3, precisamos integrar, até E_F , as funções $\rho_{m,m'}(E)$ (com $m \neq m'$), obtidas a partir dos elementos não diagonais da função de Green através das duas recorrên-

Tabela V-5

Ocupações por "spin" para cada um dos nove orbitais s , p e d obtidos como integrais até a energia de Fermi $E_F = -0.1007 \text{ Ry}$, para um átomo no centro de um aglomerado cilíndrico de Zr hcp com 1249 átomos: (a) cujo eixo $\hat{c}$ é paralelo ao eixo $\hat{z}$ do sistema; (b) o sistema de eixos sofreu uma rotação de 30° em torno do eixo y .

	n_s	n_x	n_y	n_z	n_{xy}	n_{yz}	n_{zx}	$n_{x^2-y^2}$	$n_{3z^2-r^2}$
(a)	.3867	.1216	.1216	.1143	.2616	.2320	.2320	.2616	.2704
(b)	.3868	.1198	.1216	.1158	.2543	.2384	.2588	.2565	.2474

cias, conforme descrito na seção IV-2. Na Figura V-4 ilustramos um dos termos $\rho_{m,m'}(E)$ para combinações de orbitais p , para o Zr girado.

Com os números $n_{m,m'}$ e n_m para todos os m , e as integrais radiais $I_{\ell\ell'}$, da Tabela V-3, calculamos as seis componentes do tensor GCE apresentadas na Tabela IV-3. A componente V_{zz} foi identificada com a componente de maior módulo após a diagonalização do tensor. Calculamos também, os autovetores correspondentes aos autovalores resultantes da diagonalização, o que nos permitiu identificar a direção do eixo principal associado a V_{zz} . Como dissemos anteriormente, é de se esperar que o eixo principal continue se situando ao longo do eixo c , uma vez que o sistema físico não mudou. Em nossos cálculos a direção de V_{zz} para cada uma das contribuições, V_{zzp} , V_{zzd} , V_{zzsd} e V_{zz} total, se mostrou concordando dentro de menos de um grau com a direção do eixo c .

Figura V-4. Termo não diagonal da função de Green $\rho_{x,z}(E)$ como função da energia para o Zr hcp girado de 30° com relação aos eixos principais.

Tabela V-6

Valores das contribuições d , p e $s-d$ e da contribuição eletrônica total para o GCE no Zr hcp (em 10^{13} esu/cm³) usando: (a) um sistema de coordenadas cujo eixo z é paralelo ao eixo c e (b) outro sistema onde o eixo z foi girado de 30° .

		dd	pp	sd	Total
z paralelo ao eixo c	(a)	14.09	55.12	-0.175	69.0
z girado de 30°	(b)	15.19	55.09	-0.173	70.1

Na Tabela V-6, apresentamos os valores das contribuições d , p e $s-d$ e total para V_{zz} encontrados após a diagonalização do tensor GCE no caso "girado". Na mesma tabela, para efeito de comparação, reapresentamos os valores obtidos na sub-seção anterior para o caso "não-girado". Conforme podemos notar, a concordância entre os resultados que obtivemos utilizando os dois sistemas de coordenadas é bastante boa tanto em direção como em magnitude, mostrando que o procedimento, aqui sugerido, pode ser usado para encontrar V_{zz} quando a direção de máximo GCE não for conhecida a priori.

No nosso procedimento, podemos classificar os erros possíveis, como provenientes de duas fontes: o método de recorrência e a Hamiltoniana. Os erros introduzidos pelo método de recorrência têm origem no tamanho e formato do aglomerado utilizado, parâmetro de corte da fração continuada e terminador. Já discutimos a variação do GCE com o parâmetro de corte LL onde, conforme pudemos concluir, o valor $LL = 20$ se mostrou suficiente para os nos-

tos objetivos. Comparando os resultados da Tabela V-6 para o Zr "girado" e não-girado", notamos que os erros introduzidos pelo terminador (que se acumulam conforme vamos calculando os diferentes termos $\rho_{m,m'}$) são pequenos, desde que estejamos atentos aos picos espúrios presentes nos contornos das bandas. Os valores de V_{zz} total diferem em 1,5% e no pior caso para a contribuição d não dominante, o erro apresentado é da ordem de 7%.

Para verificar a existência de efeitos de superfície no nosso cálculo, utilizamos um átomo vizinho ao átomo no centro do aglomerado e recalculamos o GCE. Os valores encontrados neste caso foram os mesmos que os obtidos anteriormente, o que revela serem os efeitos de superfície no cálculo do GCE para esta região central do aglomerado, desprezíveis. Desta análise podemos concluir que, embora o GCE seja uma grandeza tremendamente sutil, os erros introduzidos pelo método de recorrência são muito pequenos. Isto provavelmente reflete o fato de que os resultados dependem de $n_{m,m'}$ que são quantidades integradas e conseqüentemente bem descritas pelo método de recorrência. Neste sentido, o método aqui proposto tem precisão para calcular o GCE desde que as assimetrias angulares ΔN não sejam muito menores que centésimos de elétrons.

O segundo tipo de erros, tem origem nas aproximações que fizemos para simplificar a Hamiltoniana e tornar o problema mais fácil de ser tratado. A análise que fizemos até agora, utilizando a mesma Hamiltoniana para os dois sistemas de eixos "girado" e "não-girado" serviu apenas para que pudéssemos controlar o método aqui proposto. Para uma dada Hamiltoniana, concluimos que o resultado independe do sistema de eixos escolhido. Para efetuar um

controle sobre a Hamiltoniana necessitamos, entretanto, de outros padrões para comparar nosso procedimento. Isto é o que discutiremos na próxima sub-seção.

V-1c — Comparação dos Resultados Obtidos com Métodos Mais Precisos

Vamos agora analisar de forma mais detalhada quais foram as aproximações que fizemos na construção da Hamiltoniana e qual o efeito de cada uma delas sobre o resultado.

Primeiramente, nossa Hamiltoniana é baseada no formalismo LMT0-ASA-TB, onde a cela de Wigner-Seitz é substituída por uma esfera de igual volume (ASA). Esta aproximação é parte do formalismo LMT0-ASA no espaço- $\vec{k}$ e está portanto seguramente presente nos nossos cálculos. Utilizamos em nossos cálculos a Hamiltoniana de primeira ordem $\chi^{(1)}$ e esperamos que nossos resultados sejam bons somente para energias próximas de E_v . Mesmo dentro da aproximação de primeira ordem, $\chi^{(1)}$ não é estritamente exata: no cálculo de espaço direto que aqui apresentamos, incluímos somente elétrons s, p e d; no entanto, os parâmetros utilizados foram obtidos de forma autoconsistente, a partir de cálculos LMT0-ASA relativísticos utilizando uma base que inclui elétrons f. Conforme dissemos, a constante de estrutura $\bar{S}$ foi obtida através do processo de inversão direta, em um aglomerado contendo 19 átomos (para cada átomo de Zr da cela primitiva), mas somente o termo "on-site" e matrizes 9×9 conectando os átomos a seus 12 vizinhos mais próximos foram consideradas no cálculo. Esta aproximação não é

ruim, já que $\bar{S}$ possui termos de "hopping" que são normalmente bem representados por uma lei que prediz um decaimento exponencial com a distância (expressões (IV.169) e (IV.170)).

Para executarmos esta análise, pudemos explorar o fato de que nosso caso teste, o Zr hcp, possui simetria cristalina, o que possibilitou a efetuação de cálculos no espaço recíproco com os quais comparamos nosso resultado. Conforme notamos na breve revisão da literatura feita no capítulo II, entretanto, o estágio atual de desenvolvimento dos cálculos de GCE é bastante peculiar. Para a grande maior parte dos sistemas, cálculos extremamente rudimentares (como a aplicação do modelo de cargas pontuais para metais) são os únicos existentes. Por outro lado, para um número contável de sistemas (outros metais hcp, Li_3N e Be) existem cálculos extremamente precisos que são os cálculos de estrutura de bandas "full-potential" - LAPW de Blaha et al (1988). Como situação intermediária existe toda uma gama de tentativas com variados graus de precisão, usando métodos de aglomerados e os métodos no espaço- $\vec{k}$. Estes últimos são em geral cálculos de estrutura de bandas tipo OPW que possuem uma certa dificuldade em reproduzir a região próxima ao núcleo e utilizam fatores de Sternheimer cuja aplicação é ainda bastante controversa. Utilizaremos no presente trabalho, os resultados FP-LAPW de Blaha et al (1988) como controle para verificar se o método no espaço direto que apresentamos é capaz de fornecer as tendências corretas (o sinal e a ordem de magnitude) para o GCE em metais. Esta comparação nos dá uma idéia das limitações do método. É bom que fique claro, no entanto, que não esperamos reproduzir a precisão de um cálculo FP-LAPW, fato este do

qual não são capazes nem mesmo os métodos no espaço recíproco usuais. Por outro lado, se as tendências gerais forem bem reproduzidas e conseguirmos entender de maneira honesta as limitações de nosso esquema, podemos aplicar este formalismo para estudar o comportamento do GCE em sistemas complexos, onde quase nada é sabido e métodos mais exatos são inviáveis. Passaremos agora à avaliação, neste espírito, dos nossos resultados.

Primeiramente, baseados no fato de que o cálculo no espaço direto não pode levar a resultados melhores que o método LMT0-ASA original no qual ele é baseado, nos concentramos na hipótese de não ser o LMT0-ASA um procedimento suficientemente preciso para o cálculo de uma grandeza tão sensível quanto o GCE. A diferença básica entre o LMT0-ASA e o procedimento de Blaha et al (1988) é a utilização da aproximação de esfera atômica ao invés de um tratamento mais exato do potencial cristalino através de um "full-potential". Assim, durante a visita do Dr. Methfessel efetuamos cálculos autoconsistentes no espaço $\vec{k}$ pelo LMT0-ASA para o Zr, conforme dissemos anteriormente. O cálculo de V_{zz} , neste caso, é feito a partir da componente ρ_{20} da distribuição de cargas não esférica perto do núcleo. Estes resultados, preliminares, compararam bastante bem com os obtidos por Blaha et al.

Motivados pelos cálculos preliminares de espaço- $\vec{k}$ que havíamos feito e pelos resultados encorajadores obtidos no espaço direto recentemente, Methfessel e Frota-Pessôa [a ser publicado] utilizaram o método que neste trabalho desenvolvemos para o cálculo do GCE para toda a terceira e quarta séries de metais hcp, com exceção do Co que é magnético. Os resultados foram então compara-

dos com os obtidos através de cálculos LMTO-ASA no espaço- $\vec{k}$, cálculos FP-LAPW e valores experimentais, que foram usados como controle. Neste trabalho, eles refizeram o cálculo do Zr hcp com o LMTO-ASA no espaço- $\vec{k}$ que havíamos feito no Brasil, de uma maneira mais sofisticada; é por isto que utilizaremos como controle para as aproximações na Hamiltoniana que aqui fazemos, alguns dos resultados por eles obtidos. Para a comparação sistemática das aproximações efetuadas, eles executaram os três cálculos (a), (b) e (c) que descreveremos a seguir. (a) LMTO-ASA no espaço- $\vec{k}$ usando uma base s, p, d . Chamamos a atenção para o fato de que dentro da aproximação da esfera atômica a Hamiltoniana usada é bastante exata. Os parâmetros são obtidos de forma autoconsistente, não é usada a aproximação de primeira ordem em $E - E_v$ e a interação entre os átomos não é cortada em primeiros vizinhos. (b) Hamiltoniana LMTO-ASA-TB de primeira ordem no espaço- $\vec{k}$ com constante de estrutura $\bar{S}$ obtida por inversão direta e conexão com apenas 12 primeiros vizinhos. (c) A mesma Hamiltoniana do item (b) utilizando o método de recorrência.

Na Tabela V-7 comparamos as ocupações parciais, obtidas pelos processos (a), (b) e (c) descritos acima [Methfessel e Frota-Pessôa, a ser publicado] com os do presente trabalho (d), para o Zr hcp. Chamamos a atenção para o fato de que as diferenças entre os resultados das colunas (c) e (d) têm origem no fato de que aqui (d), utilizamos o conjunto de parâmetros tabelados [Andersen et al 1985] para a construção da Hamiltoniana (Tabela V-2); estes parâmetros foram gerados através de um cálculo LMTO-ASA relativístico usando uma base que incluía elétrons f , como dissemos ante-

Tabela V-7

Ocupações parciais e assimetrias angulares para o Zr hcp para os casos (a) - (c) descritos no texto e os valores obtidos no presente trabalho (d). No caso (c) foram utilizados os parâmetros obtidos no caso (a); no caso (d) foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela V-2. Os valores para (a), (b) e (c) foram extraídos de Methfessel e Frota-Pessôa (a ser publicado).

	LMT0 ASA (a)	LMT0-TB espaço- $\vec{k}$ (b)	LMT0-TB recur (c)	LMT0-TB recur (este trabalho) (d)
s	0.681	0.739	0.730	0.774
x,y	0.232	0.221	0.223	0.243
z	0.215	0.208	0.206	0.230
xy, x^2-y^2	0.559	0.548	0.546	0.523
xz, yz	0.475	0.475	0.482	0.464
$3z^2-r^2$	0.572	0.553	0.562	0.541
ΔN_p	0.016	0.013	0.017	0.015
ΔN_d	0.071	0.061	0.049	0.042

riormente. No caso (c), foi utilizado um conjunto de parâmetros gerados através de um cálculo LMT0-ASA não relativístico que não incluía elétrons f; estes parâmetros foram obtidos dos cálculos autoconsistentes do caso (a). Na Tabela V-8, apresentamos os valores das contribuições p e d para V_{zz} obtidas pelos quatro procedimentos acima citados e comparamos com os valores experimental e obtido por Blaha et al (1988). Notemos que somente nos casos (b), (c) e (d) o GCE foi obtido a partir das ocupações, segundo o procedimento que aqui sugerimos; no caso (a) foi utilizado o procedimento, similar ao de Blaha et al, descrito no capítulo II, que cal

Tabela V-8

Comparação dos GCE's para o Zr em 10^3 esu/cm^3 para diferentes aproximações para a Hamiltoniana. O GCE total para o FP-LAPW de Blaha et al (1988) inclui o termo s-d e contribuições da rede e caroço. Os valores totais para os casos (a), (b), (c) [Methfessel e Frota-Pessôa, a ser publicado], assim como o deste trabalho (d) incluem também contribuições s-d. O valor experimental é $123 \times 10^3 \text{ esu/cm}^3$.

	FP-LAPW	LMT0 ASA (a)	LMT0-TB espaço- $\vec{k}$ (b)	LMT0-TB recur (c)	LMT0-TB recur (este trabalho) (d)
tot	143	90	69	78	69
p-p	123	60	49	62	55
d-d	32	31	20	16	14

cula o GCE diretamente a partir da distribuição de carga. Na Figura V-5 reproduzimos os resultados obtidos por Methfessel e Frota-Pessôa para as LDOS nos três casos (a), (b) e (c) acima citados¹.

Existem várias conclusões interessantes que se pode tirar das Tabelas V-7 e V-8. A primeira, relativa aos diferentes conjuntos de parâmetros (casos (c) e (d)) nos mostra que, afortunadamente, o cálculo das contribuições para V_{zz} , embora seja extremamente sensível à constante de estrutura $\bar{S}$, como mostramos na seção V-1a,

¹ Chamamos a atenção para o fato de que a LDOS por nós obtida e apresentada na Figura V-2(b) é por "spin" e portanto deve ser multiplicada por dois para comparação com a Figura V-5; note-se também as diferentes escalas utilizadas.

Figura V-5. Densidade de estados total local para o Zr calculadas utilizando os procedimentos (a) - (c) descritos no texto, extraídas de Methfessel e Frota-Pessôa (a ser publicado).

não é muito sensível à escolha dos parâmetros de potencial. Isto é bastante conveniente para o cálculo de sistemas amorfos, já que a constante de estrutura pode ser calculada com alta precisão para qualquer sistema. Por outro lado, necessitamos que os parâmetros de potencial sejam transferíveis do cálculo cristalino autoconsistente, para o amorfo, uma vez que a obtenção de parâmetros autoconsistentes no amorfo não é ainda factível. O problema não é insolúvel e esforços estão sendo feitos nesta direção. Outra característica interessante apresentada na Tabela V-7, são as sutis diferenças nas ocupações: podemos notar comparando os resultados (b) e (c), que os erros introduzidos pelo método de recorrência nas ocupações parciais p e d são da ordem de milielétrons. Vemos também, que as assimetrias angulares ΔN_p e ΔN_d que determinam o GCE são quantidades muito pequenas e extremamente sensíveis. O resultado mais interessante porém, que obtemos ao comparar os casos (a), (b) e (c) das Tabelas V-7 e V-8, é que o fato de utilizarmos a Hamiltoniana de primeira ordem (caso (b)), fornece erros que são pequenos. Estas conclusões são confirmadas pelas LDOS apresentadas nas Figuras V-5 e V-3(b). Como podemos notar, diretamente, na Figura V-5, as LDOS para (a), (b) e (c) são muito similares. Podemos notar, comparando (a) com (b) e (c), qual é o efeito da aproximação de primeira ordem para a Hamiltoniana que, conforme é sabido na literatura, comprime a LDOS para energias que estão muito acima do intervalo de interesse [Andersen et al 1985]. Isto, neste caso, é caracterizado pelo pico à direita da energia de Fermi que é um pouco mais alto e mais estreito para os casos (b) e (c) que para o caso (a). Estas conclusões para o caso parti

cular do Zr, foram confirmadas pelos cálculos de GCE realizados por Methfessel e Frota-Pessôa (a ser publicado) para os outros 7 metais hcp calculados. A título de ilustração, apresentamos na Tabela V-9 os resultados por eles obtidos, utilizando o procedimento de espaço direto aqui sugerido e o LMT0-ASA no espaço- $\vec{k}$ (procedimentos (a) e (c) acima descritos); na mesma tabela apresentamos os valores obtidos por Blaha et al (1988) e os valores experimentais para o GCE. Através desta análise, os autores concluíram que as aproximações introduzidas no cálculo pelo emprego da Hamiltoniana, LMT0-ASA-TB, de primeira ordem no espaço direto, introduz erros que são, em geral, pequenos. A aproximação mais drástica entretanto e que é responsável por um fator que pode ser até da ordem de dois, como o do Zr, quando comparado com os cálculos de Blaha et al, é a utilização da aproximação de esfera atômica, ASA, que dá uma descrição bastante pobre do potencial cristalino quando comparada ao "full-potential".¹

¹No trabalho citado, Methfessel e Frota-Pessôa concluíram que a introdução dos chamados termos de "combined corrections" -cc, podem dar conta destas correções para os metais hcp do início da série de transição (Sc, Y, Ti, Zr), embora o cálculo com "full-potential" ainda seja necessário para os quatro últimos metais da série (Tc, Ru, Zn e Cd). No primeiro cálculo de GCE para o Zr com o LMT0-ASA no espaço- $\vec{k}$ realizado no Brasil, havíamos incluído o termo cc; neste caso, obtivemos para as contribuições p e d os valores 122×10^{13} esu/cm³ e 30×10^{13} esu/cm³, respectivamente, em excelente concordância com os resultados de Blaha et al apresentados na Tabela V-8.

Tabela V-9

Valores teóricos e experimentais para o GCE para os oito metais hcp das terceira e quarta séries em unidades de 10^{13} esu/cm³. Também está à mostra o número atômico e a razão c/a experimental que foi utilizada nestes cálculos apresentados por Methfessel e Frota-Pessôa (a ser publicado).

	Exp	FP-LAPW	ASA	Recur
Sc	±13	32	17	25
21		40	25	33
1.59		-5	-8	-8
Y	—	93	45	40
39		106	58	54
1.57		-11	-13	-14
Ti	±54	69	46	34
22		48	19	23
1.59		33	27	12
Zr	±123	143	90	78
40		123	60	62
1.59		32	31	16
Tc	±23	-49	-69	-70
43		-70	-82	-76
1.60		14	14	6
Ru	-32	-41	-29	-63
44		-75	-102	-115
1.59		22	74	52
Zn	+120	125	161	180
30		177	197	200
1.86		-32	-38	-20
Cd	+230	284	346	272
48		322	370	342
1.89		-39	-25	-70

Finalizando, podemos comentar nossa análise para o Zr hcp com relação aos resultados de Blaha et al. Notemos primeiramente, que o valor de V_{zz} total que apresentamos na Tabela V-8, por nós obtido, é dado pela soma das contribuições p, d e s-d; no caso de Blaha et al, na mesma tabela, V_{zz} total inclui além das contribuições p, d, s-d, contribuições da rede e de caroço cujos valores são, respectivamente, -18×10^{13} esu/cm³ e 6×10^{13} esu/cm³. Conforme Blaha et al concluíram, o GCE, não só para o Zr mas também para todos os metais HCP calculados: é determinado essencialmente pela distribuição não esférica da densidade eletrônica de valência perto do núcleo e a contribuição p é a dominante mesmo no caso de metais de transição onde a anisotropia d é grande; a contribuição da rede para o GCE foi avaliada entre 10 e 15% do GCE total e as contribuições dos estados de caroço são muito pequenas como ilustramos acima para o Zr; a contribuição dos elétrons associados aos sítios outros que não o em consideração é pequena e pode ser desprezada. Estas conclusões, portanto, justificam em parte as aproximações que efetuamos neste trabalho, onde assumimos que o GCE é essencialmente determinado pelo formato da densidade eletrônica de valência perto do núcleo. No nosso cálculo, assim como no de Blaha et al, a contribuição p é a dominante. Nos sos resultados para esta contribuição, assim como para V_{zzd} , mos traram que ambas possuem o sinal correto, porém são menores que as de Blaha et al por um fator de dois.

Com a discussão que fizemos nesta seção, analisando de forma sistemática todos os erros envolvidos no nosso procedimento, acreditamos ter adquirido controle sobre o método aqui proposto. Con

forme mostramos através dos números de ocupação da Tabela V-7, o GCE é uma grandeza extremamente sutil que requer muito cuidado para o seu tratamento, já que depende de diferenças em ocupação da ordem de centésimos de elétron entre orbitais de simetrias diferentes. Neste contexto, a diferença por um fator de dois no caso do Zr, com relação aos resultados extremamente precisos de Blaha et al é bastante encorajadora, sobretudo com relação aos cálculos existentes na literatura, como discutimos no capítulo II. Esta conclusão, é confirmada pelos resultados obtidos para os oito metais hcp calculados por Methfessel e Frota-Pessôa.

Finalmente, as comparações aqui apresentadas confirmam os resultados da sub-seção anterior no que diz respeito à precisão do método de espaço direto. Podemos observar comparando os cálculos apresentados na Tabela V-8 para o espaço- $\vec{k}$ (b) e espaço direto (c) obtidos com a mesma Hamiltoniana, que os resultados gerados pelos dois métodos, no que diz respeito aos números de ocupação, são bastante próximos. Portanto, o método aqui desenvolvido pode ser utilizado com eficiência para o cálculo do GCE em sistemas bem descritos por uma Hamiltoniana fortemente ligada.

V-2. Zr AMORFO

Em um sistema cristalino monoatômico temos apenas um mesmo valor de V_{zz} para todos os sítios da rede. Em um sistema amorfo temos um valor de V_{zz} para cada sítio, o que dá origem a uma distribuição de V_{zz} mesmo para um metal amorfo monoatômico. Neste sentido, o que caracteriza o sistema é o formato da distribuição de GCE's.

Nesta seção ilustraremos o procedimento de espaço direto que propomos, obtendo a distribuição de GCE's no Zr amorfo.

O tratamento de sistemas amorfos, quer seja experimentalmente, quer de maneira teórica é sempre um desafio. A crescente sofisticação das técnicas de fabricação e caracterização desses sistemas tem possibilitado a reprodutibilidade de suas propriedades principais. Ao contrário dos sistemas cristalinos, a estrutura amorfa não é determinada univocamente e por esse motivo, é necessário o estabelecimento de um modelo que simule a estrutura amorfa. O modelo mais freqüentemente utilizado para o tratamento de metais é o empacotamento denso e aleatório de esferas rígidas DRPHS.

Notemos que, em geral, os cálculos existentes na literatura do GCE para sistemas amorfos são os executados utilizando o modelo de cargas pontuais, descrito no capítulo II, para uma estrutura DRPHS. No modelo de cargas pontuais, entretanto, o comportamento do GCE é governado inteiramente pela simetria ou assimetria da rede, isto é, pela distribuição espacial dos átomos. Por exemplo, a fórmula de Das e Pommerantz (II.3) que descreve o compor-

tamento dos sistemas com estrutura hcp, segundo o modelo de cargas pontuais, faz a seguinte previsão: quando c/a for menor que o valor ideal (1.633), V_{zz} tem sinal positivo; quando c/a for maior que o valor ideal (1.633), V_{zz} tem sinal negativo, e V_{zz} passa pelo valor zero perto de c/a ideal. Chamamos a atenção para o fato de que estamos analisando o comportamento da chamada "contribuição da rede", sem a inclusão dos fatores de Sternheimer (capítulo II), diretamente a partir da fórmula de Das e Pommerantz. Para analisar e comparar resultados de GCE é preciso estabelecer uma notação clara. Em nossos cálculos, assim como nos de Blaha et al, definimos contribuição da rede como "tudo aquilo que está na região externa" à uma dada esfera centrada no átomo para o qual calculamos o GCE. Neste sentido, interpretamos os fatores de Sternheimer como uma polarização do caroço (e portanto interiores à esfera) e para comparar as previsões de Blaha et al com o modelo de cargas pontuais, no que diz respeito a contribuição da rede não incluímos neste último os ditos fatores. Notemos primeiramente que, com o que se sabe hoje a respeito dos metais hcp, fica claro que o modelo de cargas pontuais não pode prever corretamente, nem mesmo o sinal do GCE. Como dissemos acima, para um mesmo dado valor de c/a , o modelo de cargas pontuais prevê o mesmo sinal para dois metais hcp. No entanto, através dos cálculos de Blaha et al mostrados na Tabela V-9 vemos que, por exemplo, o Zr e o Ru possuem o mesmo $c/a = 1.59$, entretanto apresentam GCE com sinais opostos. Além disso, recentemente realizamos cálculos no espaço- $\vec{k}$ para a contribuição eletrônica do GCE, utilizando o LMTO-ASA para o Zr hcp, variando o c/a em um grande intervalo em tor

no de seu valor experimental. Neste cálculo ficou claro que o GCE do Zr hcp não se anula perto da razão ideal, conforme requer a fórmula de Das e Pommerantz, e apresenta GCE considerável, com sinal positivo em torno deste ponto. Desta análise, nos parece claro que existem outros fatores, além da distribuição espacial dos átomos, que podem influenciar as características fundamentais do GCE. Segundo Blaha et al, para um dado c/a é a ocupação quem determina o sinal do GCE. Assim, no Zr que tem baixa ocupação a contribuição dominante para o GCE é positiva, enquanto que é negativa para o Ru, que tem um grande número de elétrons de valência na banda. Neste sentido, temos tudo para acreditar que a contribuição dos elétrons de valência, além de ser a dominante através de diferentes ocupações características de cada átomo (no sentido químico de número atômico) é quem determina o sinal do GCE. Notamos que a ocupação é em geral importante e determina um grande número de propriedades em metais. No entanto, o modelo de cargas pontuais depende apenas da geometria e não tem como levar em conta este dado. O modelo de cargas pontuais em um aglomerado DRPHS prevê, como era de se esperar, uma distribuição aproximadamente simétrica em torno da origem, com distribuição comparável de valores positivos e negativos do GCE. Essa propriedade é consequência direta da geometria do aglomerado e não varia quando mudamos o material (Zr, Ru ou qualquer outro). Resta-nos portanto a pergunta, antes de passarmos ao cálculo do amorfo: será a geometria também o mecanismo dominante quando consideramos a contribuição eletrônica em metais amorfos? Deve a forma da distribuição variar com o material considerado?

Nesta seção tentamos responder a essas questões considerando a distribuição de GCE no Zr amorfo.

Para construção de nosso Zr amorfo, utilizamos um aglomerado, construído segundo o modelo DRPHS, que descreveremos brevemente a seguir.

Notemos primeiramente que para evitar efeitos de superfície em cada um dos sítios onde serão calculados os GCE's, é necessário em princípio que o aglomerado amorfo seja muito grande, contendo um grande número de átomos em posições não equivalentes. Conforme dissemos nos capítulos III e IV, entretanto, esta tarefa é tremendamente facilitada pela utilização conjunta de uma Hamiltoniana TB e o método de recorrência: as propriedades locais dependem bastante da distribuição, local, em torno do átomo considerado e pouco dos detalhes relativos aos átomos distantes. Este fato, nos permite, convenientemente simular a estrutura amorfa a partir de uma pequena unidade amorfa, que é repetida periodicamente. O potencial entre pares, utilizado no processo de relaxação do aglomerado (quando impomos condições de contorno periódica à unidade cúbica) foi do tipo Lennard-Jones com alcance finito [Miyakawa 1985]. A unidade cúbica, utilizada neste trabalho, possui 40 átomos, originalmente esferas rígidas de diâmetro unitário, obtida a partir da estrutura DRPHS cedida por Finney (1981). Para descrevermos um cubo de Zr amorfo, redimensionamos os diâmetros das esferas para que elas representassem o Zr, tomando para tanto o raio de Wigner-Seitz do Zr na hcp; da mesma forma redimensionamos o volume da unidade cúbica contendo os 40 átomos de Zr. Repetindo assim, periodicamente esta unidade amorfa com 40 átomos construí-

mos um aglomerado contendo 666 átomos de Zr. Conforme pode-se ve rificar este número 666 não é múltiplo de 40. Isto porque, para quebrar o caráter de certa maneira cristalino introduzido pela re petição periódica da unidade, utilizamos um raio de corte r_c . Desprezando, para cada um dos 40 átomos da unidade cúbica amorfa colocada no centro do aglomerado, os átomos que se situam a uma distância maior do que r_c , construímos para o nosso aglomerado uma superfície irregular e em nenhuma direção, a cela cúbica, amorfa, chega a ser repetida inteiramente. Sendo assim, os arranjos locais são preservados na unidade amorfa com 40 átomos e os efeitos de superfície são evitados através da repetição da mesma. O caráter amorfo deste aglomerado foi caracterizado através da ob tenção da função distribuição radial RDF por Miyakawa (1985). A RDF obtida é bastante semelhante à RDF original obtida por Finney.

Uma vez construído o aglomerado, utilizamos o procedimento neste trabalho sugerido e discutido na seção anterior para o cálculo da distribuição de GCE's no Zr amorfo. Na seção anterior, como o Zr hcp possui somente dois átomos não equivalentes, uti lizamos o programa que efetua a inversão direta de $\bar{S}$ cedido pelo grupo do Prof. Andersen, de maneira externa ao nosso programa com putacional. Isto porque, com dois átomos apenas, e com os pequenos aglomerados contendo 19 átomos, necessitávamos armazenar somente 38 matrizes 9×9 (19 para cada átomo não equivalente) o que pode ser facilmente executado através de um arquivo externo, para leitura. Para o cálculo da matriz $\bar{S}$ no amorfo, entretanto, temos 40 átomos não equivalentes na cela central e um número imenso de vetores não equivalentes conectando cada átomo aos outros, con

seqüentemente com diferentes submatrizes 9×9 da matriz Hamiltoniana. No caso amorfo, devemos calcular para cada átomo um pequeno aglomerado contendo em torno de 19 átomos, de maneira similar ao que fizemos para a hcp, e efetuar a inversão direta para $\bar{S}$ neste aglomerado. As submatrizes $\bar{S}$ assim geradas, devem ser então armazenadas e introduzidas nas posições correspondentes quando construímos a Hamiltoniana. Notemos que a matriz H no espaço direto possui dimensões $9N \times 9N$ onde N é o número de átomos no aglomerado ($N = 666$ neste caso). O cálculo externo, com armazenamento em arquivo separado, de $\bar{S}$ no caso amorfo portanto, além de não ser um processo prático é extremamente custoso computacionalmente principalmente em termos de memória. Por este motivo, para o cálculo do Zr amorfo construímos um programa computacional geral que permite a construção da Hamiltoniana com o cálculo da inversão direta para qualquer sistema. Adaptamos para tanto em nossos programas a sub-rotina cedida pelo grupo do Prof. Andersen. Essa inclusão não foi trivial uma vez que toda a forma de indexar as matrizes, originalmente concebida para tratar grandezas dependentes de dois centros apenas, teve que ser mudada e adaptada à nova situação. Para construção da Hamiltoniana que descreve o Zr amorfo utilizamos o aglomerado acima descrito e os mesmos parâmetros de potencial, expostos na Tabela V-3 que para o Zr hcp. Como dissemos, empregamos o processo de inversão direta para $\bar{S}$. Com esta Hamiltoniana calculamos para cada um dos 40 sítios centrais do aglomerado, o tensor GCE através da Tabela IV-3. Conforme já discutimos, assumimos que os parâmetros de potencial assim como as funções radiais (que só dependem fracamente do que acontece den

tro da esfera centrada no Zr) são transferíveis do cristalino para o amorfo. Sendo assim, usamos para o cálculo dos termos do tensor GCE as integrais radiais $I_{\lambda\lambda}$, da Tabela V-1. Para o cálculo dos $n_{m,m}$, utilizamos novamente o método de recorrência com os mesmos parâmetros de corte ($LL = 20$) e terminador Beer e Pettifor) descritos na seção anterior. A energia de Fermi E_F , foi encontrada integrando-se a LDOS, obtida como a média das LDOS dos 40 átomos, até ocupar a banda do Zr com 4 elétrons (2 elétrons por "spin"). Em cada sítio, o tensor GCE assim obtido foi diagonalizado e V_{zz} identificado com a componente de maior módulo. Na Figura V-6 apresentamos o resultado assim obtido para a distribuição de V_{zzp} que, conforme mostramos na seção anterior é a dominante, para a energia de Fermi $E_F = -0.1171$ Ry. Na Figura V-7 ilustramos o comportamento desta distribuição para dois valores de energia um acima e outro abaixo da energia E_F para verificarmos a tendência geral da curva como função da energia.

Podemos ver na Figura V-6, que a distribuição de V_{zz} que obtivemos apresenta duas distribuições mais ou menos simétricas com relação ao sinal de V_{zz} . Verificamos assim, que não há nenhum abrupto deslocamento para nenhum dos dois lados, positivo ou negativo. Nossa distribuição apresenta, também, uma grande região vazia em torno do valor $V_{zz} = 0$, mostrando que existe probabilidade nula de se encontrar em um sítio uma configuração altamente simétrica do tipo cúbico, por exemplo. Czjzek et al (1981) realizaram cálculos de distribuição de V_{zz} , utilizando teoria estatística de matrizes aleatórias. Estes autores, estabelecem uma relação entre a função distribuição dos autovalores de uma matriz si-

ENERGIA= -0.1171343

Figura V-6. Distribuição de V_{zzp} para os 40 átomos de Zr amorfo. A energia de Fermi é $E_F = -0.1171$ Ry.

ENERGIA= -0.1159319

ENERGIA= -0.1183367

Figura V-7. Variação da distribuição de V_{zpz} para os 40 átomos de Zr amorfo como função da energia em torno da energia de Fermi da Figura V-6.

métrica real e a função distribuição dos seus elementos de matriz, para um modelo DRPHS. A função distribuição por eles obtida, assim como nos nossos cálculos, apresenta uma região vazia em torno de $V_{zz} = 0$.

Podemos agora comparar as previsões do modelo de cargas pontuais com a distribuição que obtivemos para o Zr amorfo. Como já dissemos, o modelo de cargas pontuais prevê uma distribuição de V_{zz} aproximadamente simétrica com relação ao sinal e como este modelo só depende da estrutura da rede, a distribuição de V_{zz} é característica para sistemas DRPHS [Czjzek et al 1985]. Neste cálculo do Zr, obtivemos também uma distribuição aproximadamente simétrica. É claro que para podermos tirar conclusões sobre as tendências gerais dos metais de transição amorfos no sentido de se o mecanismo determinante da forma da distribuição de V_{zz} é a estrutura de rede ou a valência atômica é necessário efetuarmos cálculos um pouco mais sofisticados. Por exemplo, através do Zr amorfo aqui apresentado podemos utilizar um modelo de "banda rígida", estudando a variação da distribuição de V_{zz} nos metais de transição como função do número de ocupação. É importante também aumentar a estatística (40 átomos é uma estatística pobre) e fazer o cálculo usando diferentes aglomerados. No entanto, quando comparado com o comportamento do GCE no Zr hcp para diferentes c/a, que citamos no início desta sub-seção, os nossos resultados parecem indicar que a desordem estrutural no caso amorfo é suficientemente forte para desestabilizar uma característica intrínseca do elemento químico Zr revelada pela persistência do sinal positivo quando da variação de c/a na hcp. Como já dissemos isto

deve ser verificado investigando a invariância da forma da distribuição com o número de ocupação da banda, mas se persistir é um fato importante que nos revela este simples cálculo que podemos até classificar como preliminar. Na Figura V-7, para verificar a sensibilidade do resultado a pequenas variações de energia, apresentamos distribuições para duas energias próximas a E_F . Para fazer uma análise do tipo "banda rígida" para a distribuição, bastaria analisar a variação da curva para intervalos de energia maiores, já que isto significaria uma maior ou menor ocupação. Notamos novamente que para uma análise mais cuidadosa, deveríamos aumentar o número de átomos na nossa cela, construindo outros aglomerados maiores, já que a amostragem de 40 átomos pode revelar uma estatística enganosa.

Queremos deixar claro que o objetivo desta sub-seção final, não é esgotar o assunto da distribuição de GCE's em metais amorfos tomando o Zr como característico porém, ao contrário, abrir as portas para uma nova linha de pesquisa, através da ilustração do método que aqui propomos. Uma distribuição de GCE's teórica é sem dúvida um precioso guia para a interpretação de medidas experimentais e neste sentido as simples tendências são importantes.

Finalizando, podemos dizer que o procedimento que aqui apresentamos pode, sem que vislumbremos nenhuma grande dificuldade, ser aplicado para o estudo da distribuição de GCE's em ligas binárias amorfas que são, na realidade, os objetos de estudo experimentais; segundo o que temos notícia, o Zr puro dificilmente é conseguido na fase amorfa, pelos processos usuais de fabricação. O estudo de ligas amorfas entretanto, apresenta o problema delicado

(porém solúvel) do posicionamento relativo dos centros das bandas dos átomos com diferentes espécies químicas.

- CAPÍTULO VI -

CONCLUSÕES

Neste trabalho, sugerimos um método de cálculo do GCE, baseado no método de recorrência, para sistemas que podem ser bem descritos por uma Hamiltoniana fortemente ligada. Este método é desenvolvido no espaço real e pode ser utilizado para a obtenção do GCE em materiais que não apresentam simetria translacional ou que são demasiadamente complexos para serem tratados pelos métodos usuais no espaço- $\vec{k}$. Mostramos aqui que, no caso de sistemas metálicos densamente empacotados, o formalismo LMTD-ASA-TB na aproximação de primeira ordem em $E - E_v$ pode fornecer uma Hamiltoniana fortemente ligada simples e adequada. No entanto, algumas das aproximações apresentadas na literatura, como o cálculo da constante de estrutura através da fórmula de interpolação, não são suficientemente precisos para o cálculo do GCE, embora funcionem bem para propriedades menos sensíveis.

Para verificar que o procedimento de espaço direto aqui proposto se aplica na ausência de simetria, nós o aplicamos ao Zr_{hcp} em duas situações: tomando, primeiramente, o sistema de coordenadas coincidente com o sistema de eixos principais em um segundo sistema de eixos coordenados no qual a simetria axial não é preservada. Os resultados para o GCE se mostraram independentes da escolha do sistema de coordenadas, conforme esperado, mostrando que o método de recorrência possui precisão suficiente para tratar o problema corretamente. Isto é de certa forma surpreendente,

uma vez que o efeito é sensível a diferenças em ocupações da ordem de centésimo de elétrons.

Nossos resultados para o Zr hcp mostraram que, de acordo com as conclusões obtidas por Blaha et al utilizando um sofisticado método no espaço- $\vec{k}$, a contribuição p é a dominante no GCE. Encontramos também o sinal correto para as contribuições p e d, porém as magnitudes se mostraram menores que as de Blaha et al por um fator de dois, aproximadamente.

Durante este trabalho, adquirimos experiência na utilização do método que estamos propondo para o cálculo do GCE em sistemas sem simetria e controle sobre todas as aproximações que estamos fazendo; podemos hoje calcular o GCE a partir de uma Hamiltoniana parametrizada que inclui, não somente orbitais d, mas orbitais s e p descritos de maneira correta em um formalismo fortemente ligado; oferecemos hoje, para os que trabalham em cálculos experimentais de GCE's, uma contribuição que acreditamos ser importante, em vista dos modelos rudes que lhes eram até agora acessíveis, lembrando que mesmo o primeiro cálculo para a contribuição eletrônica em sistemas simples como os metais hcp puros tiveram o seu primeiro cálculo rigoroso através de um método de primeiros princípios publicado em 1988.

Neste trabalho ilustramos o procedimento, aqui desenvolvido, para o cálculo da distribuição de GCE's do Zr amorfo que é representado por um aglomerado construído segundo o modelo de empacotamento denso e aleatório de esferas rígidas. Mostramos assim, que o método pode ser diretamente usado para estudar características gerais do GCE em materiais amorfos metálicos, sobre os quais mui-

to pouco é sabido. O procedimento de espaço direto tem seu custo computacional variando de forma linear com o número de átomos não equivalentes. Desta maneira ele é também indicado para o tratamento do GCE em sistemas metálicos complexos possuidores de um número grande de átomos por cela primitiva, para os quais a aplicação de métodos no espaço- $\vec{k}$ é limitada por custos computacionais. Por outro lado, notamos que o método na forma que apresentamos pode ainda ser melhorado. Uma sugestão é a utilização de outros procedimentos, que não o terminador de Beer e Pettifor, para a obtenção das quantidades integradas. Outra sugestão é o emprego do chamado "block - recursion - method" para o cálculo dos elementos não diagonais da função de Green ao invés do método de recorrência convencional aqui utilizado; este procedimento bastante recente, é mais rápido computacionalmente segundo temos notícia, o que é importante principalmente no caso amorfo onde devemos calcular recorrências para várias combinações de orbitais, o que torna o cálculo crescentemente custoso.

REFERÊNCIAS

- AMARAL L., LIVI F.P. & GOMES A.A., Anais da Academia Brasileira de Ciências 56, 17 (1984).
- ANDERSEN O.K., Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- ANDERSEN O.K. & JEPSEN O., Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984).
- ANDERSEN O.K., JEPSEN O. & GLOETZEL O., em "Highlights of Condensed Matter Theory", ed. por F. Bassani, F. Fumi & M.P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- ANDERSEN O.K., JEPSEN O. & SOB M., em "Electronic Band Structure and its Application", ed. M. Yussouff (Springer Lecture Notes, 1987).
- AUBERTIN F., GONSEN U., CAMPBELL S.J. & WAGNER H.G., Z. Metallk. 76, 237 (1985).
- BEER N. & PETTIFOR D.G., em "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. por W. Temmerman & P. Phariseau (Plenum, New York, 1984).
- BENESH G.A. & ELLIS D.E., Phys. Rev. B 24, 1603 (1981).
- BLAHA P. & SCHWARZ K., Int. J. Quantum Chem. XXIII, 1535 (1983).
- BLAHA P., SCHWARZ K. & DEDERICH S., Phys. Rev. B 37, 2792 (1988).
- BLAHA P., SCHWARZ K. & HERZIG P., Phys. Rev. Lett. 59, 1192 (1985).
- BULLETT D.W., Solid State Physics, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz & D. Turnbull (New York, Academic Press) 35, 129 (1980).
- COHEN M.H. & REIF F., Solid State Physics, ed. F. Seitz & D. Turnbull (New York, Academic Press) 5, 322 (1957).

- CZJZEK G., Hyperfine Interactions 24, 667 (1985).
- CZJZEK G., FINK J., GÖTZ F. & SCHMIDT H., Phys. Rev. B 23, 2513 (1981).
- DAS T.P. & POMERANTZ M., Phys. Rev. 123, 2070 (1961).
- DAS T.P. & SCHMIDT P.C., Z. Naturforsch. 41a, 47 (1986).
- DU CASTELLE F. & CYROT-LACKMANN F., J. Phys. Chem. Solids 31, 1295 (1970).
- ECONOMOU E.N., "Green's Functions in Quantum Physics", ed. P. Fulde (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983).
- ELLIS D.E., Int. J. Quant. Chem. 52, 35 (1968).
- ELLIS D.E. & GUENZBURGER D., Phys. Rev. B 31, 1514 (1985).
- ELLIS D.E. & PAINTER G.S., Phys. Rev. B 2, 2887 (1970).
- FERREIRA S., "Parametrização LMT0-ASA no Cálculo de Estrutura Eletrônica de Metais de Transição", Dissertação de Mestrado, IF-USP (1989).
- FINNEY J.L., "Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances", ed. W.J. Oiville & J. Hargittai (Elsevier, Amsterdam, 1981).
- FOLEY H.M., STERNHEIMER R.M. & TYCKO D., Phys. Rev. 93, 734 (1954).
- FRIEDEL J., Adv. Phys. 3, 446 (1954).
- FRIEDEL J., em "The Physics of Metals: I. Electrons", ed. J.M. Ziman (Cambridge Univ. Press. London & New York), 340 (1969).
- GREENWOOD N.N. & GIBB T.C., "Mössbauer Spectroscopy" (Chapman & Hall Ltd. London, 1971).
- GUENZBURGER D. & ELLIS D.E., Phys. Rev. B 36, 6971 (1987).
- HARRISON W.A., "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).

- HAYDOCK R., "Solid State Physics", ed. H. Ehrenreich, F. Seitz & D. Turnbull (New York, Academic Press) 35, 216 (1980).
- HAYDOCK R., HEINE V. & KELLY M.S., J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 2845 (1972).
- HEINE V., "Solid State Physics", ed. H. Ehrenreich, F. Seitz & D. Turnbull (New York, Academic Press) 35, 1 (1980).
- HERMAN F. & SKILLMAN S., "Atomic Structure Calculations" (Prentice-Hall, Englewood, N.J., 1963).
- HERZIG P., Theor. Chim. Acta 67, 323 (1985).
- KAUFMANN E.N. & VIANDEN R.J., Rev. of Modern Phys. 51, 161 (1979).
- KELLY M.J., "Solid State Physics", ed. H. Ehrenreich, F. Seitz & D. Turnbull (New York, Academic Press) 35, 296 (1980).
- LUCHINI M.U. & NEX C.M.M., J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 3125 (1987).
- METHFESSEL M.S. & FROTA-PESSÔA S., (1989) — a ser publicado.
- MICHAELSEN C., WAGNER H.A. & FREYHARDT H.C., J. Phys. F: Met. Phys. 16, 109 (1986).
- MIYAKAWA W., "Densidade de Estados em Ligas Amorfas de Mo-Ru", Dissertação de Mestrado, IFUSP (1985).
- NEX C.M.M., "Cambridge Recursion Method Library of Computer Programs in FORTRAN", disponíveis na Secretaria do Grupo T.C.M., Cavendish Laboratory, Madingley Road, Cambridge, CB30HE, England (1978).
- PANISSOD P., Hyp. Int. 24/26, 607 (1985).
- PETRILLI H.M., "Aplicação do Método de Recorrência para o Cálculo do Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo em Metais de Transição", Dissertação de Mestrado, IFUSP (1985).

PETRILLI H.M. & FROTA-PESSOA S., J. Phys. F 15, 2307 (1985).

PETRILLI H.M., ROTENBERG L.R.K. & FROTA-PESSOA S., Anais do 3º Encontro Nacional de Espectroscopia Mössbauer - São Paulo (1984).

POMERANTZ M. & DAS T.P., Phys. Rev. 119, 70 (1960).

RAGHAVAN R.S., KAUFMANN E.N. & RAGHAVAN P., Phys. Rev. Lett. 34, 1280 (1975).

ROSÉN A., ELLIS D.E., ADACHI H. & AVERILL F.W., J. Chem. Phys. 85, 3629 (1976).

SKRIVER H.L., "The LMTD Method", ed. M. Cardona, P. Fulde & H.J. Queisser (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984).

SLATER J.C. & KOSTER G.F., Phys. Rev. 94, 1498 (1954).

SOB M., JEPSEN O. & ANDERSEN O.K., Zeit. Phys. Chem. Neul Folge 157, 515 (1988).

VIANDEN R., Hyp. Int. 15/16, 1081 (1983).

YEYATI A.L., WEISSMANN M. & LÓPEZ GARCIA A., Phys. Rev. B 37, 10608(1988).