UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

"UM MODELO DE AUTO-CONSISTÊNCIA NO MÉTODO K.K.R."

*Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para obtenção do tí
tulo de Doutor.*

Luiz Guimarães Figueira
Luiz Figueira
José Raul D. &
Stephen
Levy

SÃO PAULO

1977

DINA LIDA KINOSHITA

"UM MODELO DE AUTO-CONSISTÊNCIA NO MÉTODO K.K.R."

*Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para obtenção do ti
tulo de Doutor.*

SBI-IFUSP

305M810T0349

SÃO PAULO

1977

A G R A D E C I M E N T O S

Queremos externar nossos sinceros agradecimentos a

- Prof.Dr. Luiz G. Ferreira, pela orientação segura e competente, sem a qual seria impossível a realização desta tese.

- Prof.Dr. José R. Pereira Neto pelas valiosas discussões durante a realização do trabalho.

- Prof.Dr. Manuel Lopes de Siqueira (ICEX - UFMG), por ter chamado nossa atenção para o Método do Espalhamento Múltiplo.

- Sra. Dayse D. Calião, pelo trabalho de datilografia.

- Sr. Bruno Manzon pelo trabalho de impressão.

- Consultoria do SEMA-USP e do CCE-USP.

- FAPESP que forneceu verba para computação e à FINEP que nos deu apoio financeiro durante quinze meses.

- Todos os colegas que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

Í N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I. O MÉTODO KKR</u>	
I-1. Generalidades	2
I-2. Forma das funções $\psi_{lm}(\vec{r})$	3
I-3. Equação Secular	9
I-4. Propriedades das Matrizes Seculares	11
I-5. Obtenção das Probabilidades de Encontrar o Elétron numa Determinada Região	13
<u>CAPÍTULO II. OBTENÇÃO DE DENSIDADES DE CARGA E AUTOCONSIS - TÊNCIA</u>	
II-1. Médias na Zona de Brillouin	15
II-2. Autoconsistência	22
<u>CAPÍTULO III. APLICAÇÃO PARA O FERRO FCC - RESULTADOS E CON - CLUSÕES</u>	
III-1. Parâmetros para o Fe- γ	26
III-2. Autoconsistência	27
<u>APÊNDICE A. AS HARMÔNICAS ESFÉRICAS REAIS</u>	45
<u>APÊNDICE B. AS FUNÇÕES DE BESSEL E HANKEL ESFÉRICAS</u>	48
<u>APÊNDICE C. AS INTEGRAIS DE GAUNT</u>	50
REFERÊNCIAS	

R E S U M O

Usamos o método KKR para a obtenção dos níveis de energia e densidades de carga do ferro FCC (fase paramagnética). Observamos que gerando o potencial cristalino a partir de diferentes configurações atômicas, a carga dentro da esfera é a mesma e os níveis de energia também o são a menos de uma constante aditiva.

Verificamos também que a carga dentro das esferas circunscrevendo os átomos é linear com o salto $V(R) - \bar{V}_{II}$ do potencial na superfície das esferas, o que sugere importante simplificação no processo de auto-consistência.

A B S T R A C T

We use the KKR method to obtain the energy bands and the charge density of the paramagnetic fcc iron. We observe that self-consistent energy bands can be derived from different atomic configurations as long as the total charge inside the iron spheres is self-consistent. We observe also that the discontinuity of the potential $V_{II} - V(R)$ at the spheres is linear with the charge in the spheres. This fact suggest a very simple method to make approximatively self-consistent band calculations.

I N T R O D U Ç Ã O

Neste trabalho calculamos os níveis de energia e as densidades de carga do ferro FCC para diferentes configurações atômicas de partida.

O potencial cristalino foi aproximado por um potencial "muffin-tin" e o exchange usado foi o de Kohn-Sham.

O trabalho será dividido da seguinte forma: No capítulo I derivaremos a equação secular do método KKR e uma maneira de achar a probabilidade de encontrar o elétron em cada região.

No capítulo II descreveremos uma maneira de obter médias de funções periódicas na Zona de Brillouin e discutiremos o problema da autoconsistência.

E finalmente, no capítulo III faremos uma aplicação para o Ferro na sua fase FCC, discutindo os resultados.

I-1. Generalidades

Queremos resolver a equação de Schroedinger na aproximação de um eletrôn

$$\left[-\nabla^2 + V(r) \right] \psi = \epsilon \psi \quad (I.1.1)$$

onde $V(\vec{r})$ é um potencial cristalino periódico. Para isso, usaremos o método KKR.

Apresentaremos uma versão variacional do método, devida a L.G. Ferreira. Essa versão é mais vantajosa que o método KKR convencional pois embora se obtenha uma equação secular idêntica à de Kohn, Korringa e Rostoker^(1,2) para potenciais do tipo "muffin-tin", ela permite a inclusão de potenciais não "muffin-tin"⁽³⁾.

Consideraremos o caso de um átomo por cela do cristal e para eficiência de cálculo subdividiremos o espaço em duas regiões:

Região I - constituída por esferas de raio R que circunscrevem os átomos, onde o potencial é esférico simétrico. Nessa região a função tentativa será

$$\psi_I = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{lm} i^l C_{lm} u_l(r, \epsilon_0) Z_{lm}(\hat{r}) \quad (I.1.2)$$

onde $\vec{r}$ é um ponto da cela primitiva, $Z_{lm}(\hat{r})$ é a harmônica esférica real definida no Apêndice A, $u_l(r, \epsilon_0)$ é a solução regular em $r = 0$ de

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] u = \epsilon_0 u \quad (I.1.3)$$

e $\vec{n}$ um vetor da rede direta.

Região II - é o espaço entre as esferas, onde a função tentativa é uma combinação linear de ondas espalhadas

$$\psi_{II} = \sum_{\ell m} A_{\ell m} \phi_{\ell m} i^{\ell} \quad (I.1.4)$$

onde ψ_{II} é uma onda múltipla espalhada, soma coerente de ondas com momento angular (ℓm) espalhada por todos os átomos do cristal.

Essa onda resolve a equação de Helmholtz

$$\left[\nabla^2 + \kappa^2 \right] \phi_{\ell m} = 0, \quad \kappa^2 = \epsilon - V_{II} \quad \text{se} \quad \epsilon > V_{II} \quad (I.1.5a)$$

ou

$$\left[-\nabla^2 + \kappa^2 \right] \phi_{\ell m} = 0, \quad \kappa^2 = V_{II} - \epsilon \quad \text{se} \quad \epsilon < V_{II} \quad (I.1.5b)$$

no caso de V_{II} ser constante.

Uma vez definida a função tentativa nas duas regiões, usaremos a expressão variacional^(4,5)

$$\begin{aligned} & \int_{II} \psi_{II}^* (H - \epsilon) \psi_{II} dV + \int_I \psi_I^* (H - \epsilon) \psi_I dV + \\ & + \int dS (\partial_n \psi_I - \partial_n \psi_{II}) \psi_{II}^* + \int dS (\psi_{II} - \psi_I) \partial_n \psi_I^* \\ & + \sum_{\lambda} \mu_{\lambda} \int dS (\partial_n \psi_{II}^* - \partial_n \psi_I^*) Y_{\ell m}(\hat{r}) \int dS (\partial_n \psi_{II} - \partial_n \psi_I) Y_{\ell m}^*(r) = 0 \end{aligned} \quad (I.1.6)$$

para determinar os autovalores de energia e os parâmetros variacionais.

I-2. Forma das funções $\phi_{\ell m}(\vec{r})$

a) Caso em que $\epsilon - V_{II} > 0$

As soluções da equação (I.1.5a) para onda estacionária, são do tipo

$$\phi_{\ell m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}=0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) n_{\ell}(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) \quad (I.2.1)$$

onde $n_{\ell}(x)$ é a função de Bessel esférica de segunda espécie (A-pêndice B).

No entanto (I.2.1) é expressa em termos de todos os centros espalhadores. Para escrever a onda espalhada na vizinhança do átomo central, é preciso aplicar o operador de translação $e^{-\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{n}}}$, de forma que

$$Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) n_{\ell}(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) = e^{-i\vec{\kappa} \vec{r} \cdot \frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}} (-i)^{\ell} Z_{\ell m}(\vec{n}) n_{\ell}(\kappa n) \quad (\text{I.2.2})$$

$$\text{Mas } e^{-i\vec{\kappa} \vec{r} \cdot \frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}} = 4\pi \sum_{\ell m} (-i)^{\ell} j_{\ell}(\kappa r) Z_{\ell m}(\kappa r) Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}\right) \quad (\text{I.2.3})$$

De onde vem

$$\begin{aligned} Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) n_{\ell}(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) &= \\ &= 4\pi \sum_{\ell m} (-i)^{\ell} j_{\ell}(\kappa r) Z_{\ell m}(\kappa r) Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}\right) Z_{\ell' m'}(\vec{n}) n_{\ell'}(\kappa n) \end{aligned} \quad (\text{I.2.4})$$

Por outro lado⁽⁶⁾,

$$Z_{\ell m}(\vec{n}) n_{\ell}(\kappa n) = (-i)^{\ell} Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}\right) n_0(\kappa n) \quad (\text{I.2.5})$$

que substituindo em (I.2.4) nos dá:

$$\begin{aligned} Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) n_{\ell}(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) &= \\ &= 4\pi \sum_{\ell m} (-i)^{\ell + \ell'} j_{\ell}(\kappa r) Z_{\ell m}(\kappa r) Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}\right) Z_{\ell' m'}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{i\kappa}\right) n_0(\kappa n) \end{aligned} \quad (\text{I.2.6})$$

Usando as integrais de Gaunt $I_{LM}(\ell m | \ell' m')$ definidas no Apêndice C e o fato $-\frac{\nabla^2}{\kappa^2} n_0(x) = n_0(x)$ é possível escrever:

$$\begin{aligned} Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) n_{\ell}(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) &= \\ &= 4\pi \sum_{\ell} j_{\ell}(\kappa r) Z_{\ell m}(\vec{r}) \sum_{LM} I_{LM}(\ell m | \ell' m') Z_{LM}(\vec{n}) n_L(\kappa n) \end{aligned} \quad (\text{I.2.7})$$

Então

$$\begin{aligned} \Phi_{\ell m}(r) &= Z_{\ell m}(\vec{r}) n_{\ell}(\kappa r) + \\ &+ 4\pi \sum_{n \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \sum_{\ell m} j_{\ell}(\kappa r) Z_{\ell m}(\vec{r}) \sum_{LM} I_{LM}(\ell m | \ell' m') Z_{LM}(\vec{n}) n_L(\kappa n) \end{aligned} \quad (\text{I.2.8})$$

Se definirmos

$$G_{\ell m, \ell' m'}(\vec{k}, \kappa) = 4\pi \sum_{LM} I_{LM}(\ell m | \ell' m') \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) \quad (I.2.9)$$

$$\text{onde } \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) = \sum_{\vec{n} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} z_{LM}(\vec{n}) n_L(\kappa n) \quad (I.2.10)$$

a função será

$$\Phi_{\ell m}(\vec{r}) = z_{\ell m}(\vec{r}) n_{\ell}(\kappa r) + \sum_{\ell m} j_{\ell}(\kappa r) z_{\ell m}(\vec{r}) G_{\ell m, \ell' m'}(\vec{k}, \kappa) \quad (I.2.11)$$

É fácil ver que toda a parte referente à estrutura cristalina fica explicitada no fator $\Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa)$ que a partir de agora será denominado fator de estrutura. No entanto, a soma em (I.2.10) tem uma convergência muito lenta. Para solucionar este problema utilizaremos o método de Ewald⁽⁷⁾.

Multiplicando por $z_{LM}(\vec{r}) j_L(\kappa r)$ e somando em LM, podemos escrever para $|\vec{r}| < |\vec{n}|$

$$\begin{aligned} - \sum_{LM} z_{LM}(\vec{r}) j_L(\kappa r) \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) &= \sum_{\vec{n} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \frac{\cos \kappa |\vec{r} - \vec{n}|}{4\pi \kappa |\vec{r} - \vec{n}|} = \\ &= \sum_{\vec{n} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \frac{\cos \kappa |\vec{r} - \vec{n}|}{4\pi \kappa |\vec{r} - \vec{n}|} - \frac{\cos \kappa r}{4\pi \kappa r} \end{aligned} \quad (I.2.12)$$

Usando a forma integral, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\cos \kappa r}{\kappa r} &= \frac{2}{\kappa \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\{r^2 \xi^2 - \frac{\kappa^2}{4\xi^2}\}} d\xi \\ &= \frac{2}{\kappa \sqrt{\pi}} \left[\int_0^G e^{-\{r^2 \xi^2 - \frac{\kappa^2}{4\xi^2}\}} d\xi + \int_G^{\infty} e^{-\{r^2 \xi^2 - \frac{\kappa^2}{4\xi^2}\}} d\xi \right] \end{aligned}$$

onde a integral de G até ∞ é da forma da função erro complementar. Para um dado $G = G'$ conveniente ela se torna desprezível e (I.2.12) fica

$$\sum_{\vec{n} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \frac{\cos \kappa |\vec{r} - \vec{n}|}{4\pi \kappa |\vec{r} - \vec{n}|} = \sum_{\vec{n}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}}{2\kappa \pi^{3/2}} \int_0^G e^{-\{|\vec{r} - \vec{n}|^2 \xi^2 - \kappa^2/4\xi^2\}} d\xi$$

Somando na rede recíproca, obtemos:

$$= \sum_{\vec{g}} f_{\vec{g}} e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}}$$

com

$$f_{\vec{g}} = \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \frac{1}{V} \int_V \frac{1}{2\kappa \pi^{3/2}} \left[\int_0^G e^{-\{|\vec{r} - \vec{n}|^2 \xi^2 - \kappa^2/4\xi^2\}} d\xi \right] e^{-i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} dV \quad (I.2.13)$$

Mudando a ordem de integração e fazendo uma transformação de variável $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{n}$

$$f_{\vec{g}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{n}} \frac{1}{2\kappa \pi^{3/2}} \int_0^{G'} e^{\frac{\kappa^2}{4\xi^2}} \left[\int_{V'} e^{-i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}'} e^{-r'^2 \xi^2} dV' \right] d\xi \quad (I.2.14)$$

Usando coordenadas esféricas com o eixo z na direção $\vec{k} + \vec{g}$

$$f_{\vec{g}} = \frac{N}{V} \frac{1}{2\kappa \pi^{3/2}} \int_0^{G'} e^{\frac{\kappa^2}{4\xi^2}} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-i|\vec{k} + \vec{g}| |\vec{r}| \cos\theta} e^{-r^2 \xi^2} \sin\theta d\xi$$

$$f_{\vec{g}} = \frac{2}{2\kappa \Omega \pi^{1/2}} \int_0^{G'} e^{\frac{\kappa^2}{4\xi^2}} \int_0^\infty r dr e^{-r^2 \xi^2} \frac{\text{sen}(|\vec{k} + \vec{g}| r)}{|\vec{k} + \vec{g}|}$$

onde $\Omega = \frac{V}{N}$ (volume da cela unitária)

A integral em r pode ser feita expandindo a função seno em série de potências e integrando termo a termo

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-r^2 \xi^2} \frac{\text{sen}|\vec{k} + \vec{g}| r}{|\vec{k} + \vec{g}|} r dr &= \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^{2n}}{(2n+1)!} \int_0^\infty e^{-r^2 \xi^2} r^{2(n+1)} dr \\ &= \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^{2n}}{(2n+1)!} \frac{1}{\xi^{2n+3}} \int_0^\infty e^{-r^2 \xi^2} (r\xi)^{2(n+1)} d(r\xi) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^{2n}}{(2n+1)!} \frac{1}{\xi^{2n+3}} \Gamma\left(n + \frac{3}{2}\right) \end{aligned}$$

Usando a relação

$$\frac{\Gamma\left[(n+1) + \frac{1}{2}\right]}{\Gamma[2(n+1)]} = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2(n+1)} - 1} \Gamma(n+1)$$

$$\int_0^\infty e^{-r^2 \xi^2} \frac{\text{sen} |\vec{k} + \vec{g}| r}{|\vec{k} + \vec{g}|} r dr = \frac{\pi^{1/2}}{4\xi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2}{4\xi^2} \right)^n =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{4\xi^3} e^{-\frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2}{4\xi^2}} \quad (\text{I.2.15})$$

Substituindo (I.2.15) em (I.2.14)

$$f_{\vec{g}} = \frac{1}{2\kappa \Omega} \int_0^G \frac{e^{\frac{\kappa^2}{4\xi^2} - \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2}{4\xi^2}}}{\xi^3} d\xi$$

ou

$$f_{\vec{g}} = \frac{1}{\kappa \Omega} \frac{e^{-\frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2}{4G^2}}}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2}$$

ou

$$\sum_{\vec{n}=0}^{\vec{L}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \frac{\cos \kappa |\vec{r} - \vec{n}|}{4\pi \kappa |\vec{r} - \vec{n}|} = \sum_{\vec{g}} \frac{1}{\kappa \Omega} \frac{e^{-\frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2}{4G^2}}}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2} e^{+i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.2.16})$$

Comparando (I.2.12) com (I.2.16)

$$- \sum_{LM} z_{LM}(\hat{r}) j_L(\kappa r) \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) =$$

$$= \sum_{\vec{g}} \frac{1}{\kappa \Omega} \frac{e^{-\frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2}{4G^2}}}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2} e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} - \frac{\cos \kappa r}{4\pi \kappa r} \quad (\text{I.2.17})$$

Expandindo $e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}}$ em harmônicas esféricas e comparando os termos, obtemos:

$$\Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) = \frac{\cot g \kappa r}{4\pi} \delta_{\ell, 0} \delta_{m, 0} -$$

$$- \frac{4\pi}{\Omega \kappa j_L(\kappa r)} \sum_{\vec{g}} j_L(|\vec{k} + \vec{g}| r) z_{LM}(\hat{k} + \vec{g}) \frac{e^{-\frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2}{4G^2}}}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - \kappa^2} \quad (\text{I.2.18})$$

b) Caso em que $\varepsilon - V_{II} < 0$

As soluções da equação (I.1.5b) devem ser do tipo

$$\phi_{\ell m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}=0}^{\vec{L}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) k_{\ell}(|\vec{r} - \vec{n}| \kappa) \quad (\text{I.2.19})$$

onde k_ℓ é a função de Hankel esférica modificada (Apêndice B) para que a função de Green seja nula no infinito.

Usando o operador de translação

$$Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) k_\ell(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) = e^{-\kappa \vec{r} \cdot \frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{\kappa}} (-1)^\ell Z_{\ell m}(-\vec{n}) k_\ell(\kappa n) \quad (\text{I.2.20})$$

e a relação

$$Z_{\ell m}(\vec{n}) k_\ell(\kappa n) = (-1)^\ell Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{\kappa}\right) k_0(\kappa n) \quad (\text{I.2.21})$$

é possível escrever na vizinhança do átomo central

$$Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) k_\ell(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) = 4\pi \sum_{\ell m} i_\ell(\kappa r) Z_{\ell m}(\kappa r) Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{\kappa}\right) Z_{\ell' m'}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{n}}}{\kappa}\right) k_0(\kappa n) \quad (\text{I.2.22})$$

Usando novamente as integrais de Gaunt $I_{LM}(\ell m | \ell' m')$ e o fato

$$\frac{\nabla^2}{\kappa^2} k_0(x) = k_0(x) \quad (\text{I.2.23})$$

é possível escrever

$$Z_{\ell m}(\vec{r} - \vec{n}) k_\ell(\kappa |\vec{r} - \vec{n}|) = 4\pi \sum_{\ell} (-1)^{\ell+L} i_\ell(\kappa r) Z_{\ell m}(\hat{r}) \times \\ \times \sum_{LM} I_{LM}(\ell m | \ell' m') Z_{LM}(\hat{n}) k_L(\kappa n) \quad (\text{I.2.24})$$

Então

$$\Phi_{\ell m}(\vec{r}) = Z_{\ell m}(\hat{r}) k_\ell(\kappa r) + 4\pi \sum_{n \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \times \\ \times \sum_{\ell} (-1)^{\ell+L} i_\ell(\kappa r) Z_{\ell m}(\hat{r}) \sum_{LM} I_{LM}(\ell m | \ell' m') Z_{LM}(\hat{n}) k_L(\kappa n) \quad (\text{I.2.25})$$

Se definirmos

$$G_{\ell m, \ell' m'}(\vec{k}, \kappa) = 4\pi \sum_{LM} I_{LM}(\ell m | \ell' m') \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) (-1)^{\ell+L} \quad (\text{I.2.26})$$

$$\text{e} \quad \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) = \sum_{n \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} Z_{LM}(\hat{n}) k_L(\kappa n) \quad (\text{I.2.27})$$

a função poderá ser escrita

$$\Phi_{\ell m}(\vec{r}) = Z_{\ell m}(\hat{r}) k_\ell(\kappa r) + \sum_{\ell m} i_\ell(\kappa r) Z_{\ell m}(\hat{r}) G_{\ell m, \ell' m'}(\vec{k}, \kappa) \quad (\text{I.2.28})$$

Usando o método de Ewald descrito anteriormente, o

fator de estrutura nesse caso, fica

$$\begin{aligned} \Gamma_{LM}(\vec{k}, \kappa) = & - \frac{e^{-\kappa r} \sqrt{\pi}}{4\kappa r i_0(\kappa r)} \delta_{L,0} \delta_{M,0} + \\ & - \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^2 + \kappa^2}{4G^2} \\ & + \frac{2\pi^2}{\Omega \kappa i_L(\kappa r)} \sum_{\vec{g}} \frac{e^{-\kappa r}}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 + \kappa^2} j_L(|\vec{k} + \vec{g}|r) z_{LM}(k \hat{r} \hat{g}) \end{aligned} \quad (I.2.29)$$

I-3. Equação Secular

Usando a expressão variacional (I.1.6) e as funções de onda tentativa definidas por (I.1.2) e (I.1.4) nos termos dos parâmetros variacionais $A_{\ell m}$, $C_{\ell m}$, κ , ϵ_0 , faremos uma variação arbitrária em $C_{\ell m}$ para os outros parâmetros fixos. É óbvio que essa variação deve ser nula. Daí com um pouco de álgebra, vem que

$$\begin{aligned} C_{\ell m} \left[u_{\ell}(R, \epsilon_0) - \mu_{\lambda} R^2 u'_{\ell}(R, \epsilon_0) \right] = & A_{\ell m} \left[n_{\ell}(\kappa R) - \mu_{\lambda} R^2 \kappa n'_{\ell}(\kappa R) \right] + \\ + \left[j_{\ell}(\kappa R) - \mu_{\lambda} R^2 \kappa j'_{\ell}(\kappa R) \right] \sum_{\ell', m'} G_{\ell m, \ell' m'} A_{\ell' m'} \end{aligned} \quad (I.3.1a)$$

para $\epsilon > V_{II}$ e

$$\begin{aligned} C_{\ell m} \left[u_{\ell}(R, \epsilon_0) - \mu_{\lambda} R^2 u'_{\ell}(R, \epsilon_0) \right] = & A_{\ell m} \left[k_{\ell}(\kappa R) - \mu_{\lambda} R^2 \kappa k'_{\ell}(\kappa R) \right] + \\ + \left[i_{\ell}(\kappa R) - \mu_{\lambda} R^2 \kappa i'_{\ell}(\kappa R) \right] \sum_{\ell', m'} G_{\ell m, \ell' m'} A_{\ell' m'} \end{aligned} \quad (I.3.1b)$$

para $\epsilon < V_{II}$.

É possível simplificar a equação escolhendo o parâmetro $\mu_{\lambda} = j_{\ell}(\kappa R)/R^2 \kappa j'_{\ell}(\kappa R)$ em (I.3.1a) ou $\mu_{\lambda} = i_{\ell}(\kappa R)/R^2 \kappa i'_{\ell}(\kappa R)$ em (I.3.1b).

Nesse caso, a relação entre os coeficientes $A_{\ell m}$ e $C_{\ell m}$ será

$$\frac{A_{\ell m}}{C_{\ell m}} = \kappa R^2 \left\{ j_{\ell}(\kappa R) u'_{\ell}(R, \epsilon_0) - \kappa j'_{\ell}(\kappa R) u_{\ell}(R, \epsilon_0) \right\}, \quad \epsilon > V_{II} \quad (I.3.2a)$$

ou

$$\frac{A_{\ell m}}{C_{\ell m}} = \kappa R^2 \left\{ i_{\ell}(\kappa R) u_{\ell}'(R, \varepsilon_0) - \kappa i_{\ell}'(\kappa R) u_{\ell}(R, \varepsilon_0) \right\}, \quad \varepsilon < V_{II} \quad (I.3.2b)$$

e a equação secular será a padrão obtida por Kohn, Korrínga e Ros-
toker,

$$\frac{[n_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]}{[j_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]} A_{\ell m} + \sum_{\ell', m'} G_{\ell m, \ell' m'} A_{\ell' m'} = 0 \quad \text{para } \varepsilon > V_{II} \quad (I.3.3a)$$

com $G_{\ell m, \ell' m'}$ definido por (I.2.9) e

$$\frac{[k_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]}{[i_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]} A_{\ell m} + \sum_{\ell', m'} G_{\ell m, \ell' m'} A_{\ell' m'} = 0 \quad \text{para } \varepsilon < V_{II} \quad (I.3.3b)$$

com $G_{\ell m, \ell' m'}$ definido por (I.2.26) e os colchetes significando o wronskiano das funções.

Daqui para a frente escreveremos a equação secular

$$\sum_{\ell', m'} H_{\ell m, \ell' m'} A_{\ell' m'} = 0 \quad (I.3.4)$$

onde

$$H_{\ell m, \ell' m'} = \frac{[n_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]}{[j_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]} \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} + G_{\ell m, \ell' m'}(\vec{k}, \kappa) \quad (I.3.4a)$$

para $\varepsilon > V_{II}$ e

$$H_{\ell m, \ell' m'} = \frac{[k_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]}{[i_{\ell}(\kappa R), u_{\ell}(R)]} \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} + G_{\ell m, \ell' m'}(\vec{k}, \kappa) \quad (I.3.4b)$$

para $\varepsilon < V_{II}$.

É óbvio que (I.3.4) é satisfeita quando $\det H_{\ell m \ell' m'} = 0$; mas $\det H_{\ell m \ell' m'}$ também possui assíntotas, de forma que tra-
balhar com os determinantes não é muito prático.

I-4. Propriedades das Matrizes Seculares

1ª Propriedade: O inverso do traço da matriz inversa vai a zero no auto-valor.

De fato, seja $H_{\Lambda\Lambda'}$ a matriz secular. Suponhamos que $H_{\Lambda\Lambda'}$ seja diagonalizada. Então ela assume a forma

$$H_{\Lambda\Lambda'} = \begin{pmatrix} a & & & 0 \\ & B & & \\ 0 & & C & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (I.4.1)$$

Se estamos perto de um auto-valor, um dos elementos diagonais é pequeno. Suponhamos que a seja este elemento. Então a matriz inversa é

$$H_{\Lambda\Lambda'}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & & & 0 \\ & \frac{1}{B} & & \\ 0 & & \frac{1}{C} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (I.4.2)$$

e $\text{Tr}(H_{\Lambda\Lambda'}^{-1}) = \frac{1}{a} + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} + \dots$ e o inverso do traço da matriz inversa é

$$\frac{1}{\text{Tr}(H_{\Lambda\Lambda'}^{-1})} = \frac{a}{1 + \frac{a}{B} + \frac{a}{C} + \dots}$$

ou $\lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\text{Tr}(H_{\Lambda\Lambda'}^{-1})} = 0 \quad (I.4.3)$

2ª Propriedade: O inverso do traço da matriz inversa tem zeros simples mesmo para auto-valores degenerados.

De fato se o nível tem degenerescência n , (I.4.1) será dado por

$$H_{\Lambda\Lambda'} = \begin{pmatrix} a & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & \\ n & & a & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & & & \\ & B & & \\ & & C & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (I.4.4)$$

$$e \quad H_{\Lambda\Lambda}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ n & \dots & \frac{1}{a} \\ & & \frac{1}{B} \\ 0 & & & \frac{1}{C} & \dots \end{pmatrix} \quad (I.4.5)$$

De forma que

$$\frac{1}{\text{Tr} \left(H_{\Lambda\Lambda}^{-1} \right)} = \frac{1}{\frac{1}{a} + \dots + \frac{1}{a} + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} + \dots} \quad (I.4.6)$$

$$e \quad \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\text{Tr} \left(H_{\Lambda\Lambda}^{-1} \right)} = \frac{a}{n + \frac{a}{B} + \frac{a}{C} + \dots} = 0 \quad (I.4.7)$$

3ª Propriedade: A razão $\frac{(\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-1})^2}{\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-2}}$ calculada no auto-valor dá a degenerescência essencial do nível.

Entendemos por degenerescência essencial aquela que vem da simetria do problema. Seja

$$\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-1} = \underbrace{\frac{1}{a} + \dots + \frac{1}{a}}_n + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} + \dots$$

$$= \frac{1}{a} \left(n + \frac{a}{B} + \frac{a}{C} + \dots \right)$$

$$\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-2} = \frac{1}{a^2} \left(n + \frac{a^2}{B^2} + \frac{a^2}{C^2} + \dots \right)$$

então

$$\begin{aligned} \frac{(\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-1})^2}{\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-2}} &= \frac{\frac{1}{a^2} \left[n^2 + 2n \left(\frac{a}{B} + \frac{a}{C} + \dots \right) \right]}{\frac{1}{a^2} \left(n + \frac{a^2}{B^2} + \frac{a^2}{C^2} + \dots \right)} + \\ &+ \frac{\frac{1}{a^2} \left[\left(\frac{a^2}{B^2} + \frac{a^2}{C^2} + \dots \right) + \left(\frac{a^2}{BC} + \dots \right) + \dots \right]}{\frac{1}{a^2} \left(n + \frac{a^2}{B^2} + \frac{a^2}{C^2} + \dots \right)} \end{aligned}$$

$$e \quad \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-1})^2}{\text{Tr} H_{\Lambda\Lambda}^{-2}} = n \quad (I.4.8)$$

Essa é uma propriedade importante, pois embora não usemos funções de onda simetrizadas, é possível identificar e acompanhar a simetria dos níveis.

I-5. Obtenção das Probabilidades de Encontrar o Elétron numa Determinada Região

De acordo com o teorema de Feynman, a probabilidade p do elétron estar numa determinada região, é dada por

$$p = \frac{\delta \epsilon}{\delta V} \quad (I.5.1)$$

onde $\delta \epsilon$ é a variação de energia do estado, resultante da variação δV do potencial na região.

Façamos então uma variação δV_I no potencial da região I. O aumento $\delta \epsilon$ na energia será dado por

$$\delta \left(\frac{1}{H_{\Lambda\Lambda}^{-1}} \right) = 0 = \frac{1}{(H_{\Lambda\Lambda}^{-1})^2} \left\{ \frac{dH_{\Lambda\Lambda}^{-1}}{d\epsilon} \delta \epsilon - \frac{\partial H_{\Lambda\Lambda}^{-1}}{\partial \epsilon} \delta V_I \right\} \quad (I.5.2)$$

onde índices repetidos devem ser somados e onde distinguimos $\frac{\partial}{\partial \epsilon}$ de $\frac{d}{d\epsilon}$, pois na derivada parcial não consideramos a variação de vida à variação em κ .

Assim

$$p_I = \frac{\delta \epsilon}{\delta V_I} = \frac{\partial H_{\Lambda\Lambda}^{-1}}{\partial \epsilon} / \frac{dH_{\Lambda\Lambda}^{-1}}{d\epsilon} \quad (I.5.3)$$

$$\text{Mas} \quad H_{\Lambda\lambda}^{-1} H_{\lambda\Lambda'} = \delta_{\Lambda\Lambda'} \quad (I.5.4)$$

e por derivação obtemos

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} H_{\Lambda\Lambda}^{-1} = - H_{\Lambda\lambda}^{-1} \frac{\partial H_{\lambda\lambda'}}{\partial \epsilon} H_{\lambda'\Lambda}^{-1} \quad (I.5.5)$$

de forma que

$$p_I = \frac{H_{\Lambda\lambda'}^{-1} \frac{\partial H_{\lambda'\lambda}}{\partial \epsilon} H_{\lambda'\Lambda}^{-1}}{\left(\text{Tr } H_{\Lambda\Lambda}^{-1} \right)^2 \frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{1}{H_{\Lambda\Lambda}^{-1}} \right)} \quad (I.5.6)$$

e

$$p_{II} = 1 = p_I$$

(I.5.7)

onde

$$\frac{\partial H_{\Lambda\Lambda'}}{\partial \epsilon} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{[n_{\Lambda}(\kappa R), u_{\Lambda}(R)]}{[j_{\Lambda}(\kappa R), u_{\Lambda}(R)]} \delta_{\Lambda\Lambda'} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ \frac{n'_{\Lambda}(\kappa R) - n_{\Lambda}(\kappa R) L_{\Lambda}(R, \epsilon)}{j'_{\Lambda}(\kappa R) - j_{\Lambda}(\kappa R) L_{\Lambda}(R, \epsilon)} \right\} \delta_{\Lambda\Lambda'} = \\ = \frac{[j_{\Lambda}(\kappa R), n_{\Lambda}(\kappa R)]}{\{j'_{\Lambda}(\kappa R) - j_{\Lambda}(\kappa R) L_{\Lambda}(R, \epsilon)\}^2} \frac{\partial L_{\Lambda}}{\partial \epsilon} \delta_{\Lambda\Lambda'} \quad \text{se } \epsilon > v_{II} \\ \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{[k_{\Lambda}(\kappa R), u_{\Lambda}(R)]}{[i_{\Lambda}(\kappa R), u_{\Lambda}(R)]} \delta_{\Lambda\Lambda'} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ \frac{k'_{\Lambda}(\kappa R) - k_{\Lambda}(\kappa R) L_{\Lambda}(R, \epsilon)}{i'_{\Lambda}(\kappa R) - i_{\Lambda}(\kappa R) L_{\Lambda}(R, \epsilon)} \right\} \delta_{\Lambda\Lambda'} = \\ = \frac{[i_{\Lambda}(\kappa R), k_{\Lambda}(\kappa R)]}{\{i'_{\Lambda}(\kappa R) - i_{\Lambda}(\kappa R) L_{\Lambda}(R, \epsilon)\}^2} \frac{\partial L_{\Lambda}}{\partial \epsilon} \delta_{\Lambda\Lambda'} \quad \text{se } \epsilon < v_{II} \end{array} \right. \quad (I.5.8)$$

e $L_{\Lambda} = \frac{u'_{\Lambda}}{u_{\Lambda}}$ são as derivadas logarítmicas.

II-1. Médias na Zona de Brillouin

A probabilidade de encontrar o eletrôn fora das esferas p_{II} obtida em (I.5.9) foi calculada para um eletrôn num determinado estado $\vec{k}$ e numa determinada banda i . Para obter densidades de carga totais é preciso integrar na Zona de Brillouin (ZB). Essa integração é complicada porque devemos conhecer a função num número de pontos muito grande.

Chadi e Cohen^(8,9) apresentaram um método em que é possível gerar conjuntos de pontos na ZB com os quais calculamos médias de funções periódicas. Se as funções periódicas forem suaves, as médias serão uma boa aproximação da integral na ZB. Seguindo a idéia dos autores, seja $n(\vec{k})$ a densidade de carga que é uma função periódica do vetor de onda. Essa função pode ser expandida em série de Fourier

$$\begin{aligned} n(\vec{k}) &= n_0 + n_1 \sum_{|\vec{\ell}_1|=C_1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}_1) + n_2 \sum_{|\vec{\ell}_2|=C_2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}_2) + \dots = \\ &= n_0 + \sum_{m=1}^{\infty} n_m \sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}) \end{aligned} \quad (II.1.1)$$

onde $\sum_{|\vec{\ell}|=C_m}$ indica soma de vetores que tem mesmo módulo, obtidos por operações de simetria da rede.

Definiremos como valor médio da função $n(\vec{k})$ na ZB,

$$\bar{n} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} n(\vec{k}) d^3k = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \left[n_0 + \sum_{m=1}^{\infty} n_m \sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}) \right] d^3k \quad (II.1.2)$$

Então

$$\bar{n} = n_0 + \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{m=1}^{\infty} n_m \int_{ZB} \sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}) d^3k \quad (II.1.3)$$

$$\text{Mas} \quad \int_{\text{ZB}} |\vec{k}| \sum_{\vec{\ell}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}) d^3k = 0 \quad (\text{II.1.4})$$

de forma que

$$\bar{n} = n_0 \quad (\text{II.1.5})$$

Ora, se houvesse um ponto $\vec{k}_0$ tal que os $\sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{\ell})$ fossem todos nulos, $\bar{n}$ seria o valor exato da integral. Infelizmente tal ponto não existe; mas se lembrarmos que os n_m caem rapidamente para que a série convirja, podemos escrever

$$n \approx n_0 + \sum_{m=1}^N n_m \sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}) \quad (\text{II.1.6})$$

e então exigimos que

$$\sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\ell}) = 0 \quad \text{para} \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (N \text{ finito}) \quad (\text{II.1.7})$$

Baldereschi⁽¹⁰⁾ obteve um ponto $\vec{k}_0$ para as redes cúbicas, que satisfaz (II.1.7) para $N = 2$ ou $N = 3$ de acordo com a simetria da rede. O esquema de dois pontos de Chadi - Cohen

$$\left[\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \text{ e } \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \text{ para rede FCC} \right]$$

satisfaz (II.1.7) para um número infinito de m , mas não para todos os m ; a primeira falha ocorre para $m = 8$. Usando três pontos de Chadi-Cohen $\left[\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} 0 0 \right), \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \text{ e } \vec{k}_3 = \frac{2\pi}{a} \left(1 \frac{1}{2} 0 \right) \right]$ a equação (II.1.7) é satisfeita para as primeiras sete camadas de vizinhos próximos. Para o esquema com dez pontos, o primeiro erro corresponderá a $m \approx 150$.

Para satisfazer (II.1.7) para N qualquer imporemos as seguintes condições sobre os pontos $\vec{k}_i$ e seus pesos α_i :

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \sum_{|\vec{\ell}|=C_m} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{\ell}) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.1.8})$$

$$\text{e} \quad \sum_{i=1}^N \alpha_i = 1 \quad (\text{II.1.9})$$

De forma que usando (II.1.6), (II.1.8) e (II.1.9) podemos escrever

$$n_0 = \sum_{i=1}^N \alpha_i n(\vec{k}_i) - \sum_m' \sum_i \alpha_i n_m \sum_{|\vec{k}|=C_m} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{k}) \quad (\text{II.1.10})$$

e o primo na somatória indica que os m que satisfazem (II.1.8) foram excluídos. O primeiro n_m a aparecer será n_{N+1} e lembrando que $n_N \rightarrow 0$ quando N é grande,

$$n_0 = \sum_{i=1}^N \alpha_i n(\vec{k}_i) \quad (\text{II.1.11})$$

será uma boa aproximação.

Encontramos na literatura vários trabalhos (11, 12) com bons resultados em que é usado o ponto de Baldereschi ou o esquema de Chadi-Cohen com dois pontos. Esses trabalhos são em isolantes e semicondutores, nos quais a densidade de carga realmente é uma função suave.

No caso de metais, existem bandas semi-cheias e o nível de Fermi faz com que a função $n(\vec{k})$ não seja suave. Em termos de (II.1.6) isso significa que os n_m não caem tão rapidamente a zero e os esquemas com um único ponto ou com dois pontos não são bons. Para verificar o que afirmamos, observe as tabelas 1, 2 e 3. Quando consideramos a temperatura $T \rightarrow \infty$, a função de Fermi do metal tende à distribuição maxwelliana e todos os níveis podem estar ocupados de forma que o esquema com dois pontos já dá um bom resultado, da mesma forma que nos isolantes. Mas para $T \rightarrow 0$, o resultado é muito diferente dos obtidos em esquemas com mais pontos. Decidimos usar o esquema de três pontos para o qual os resultados são praticamente iguais aos de dez e o trabalho computacional é consideravelmente menor.

Aqui cabe uma explicação sobre a determinação do nível de Fermi: sabemos que o número total de eletrons no cristal é dado por

$$N = 2 \sum_{\vec{k}_j} \sum_i \theta(\epsilon_F - \epsilon_i(\vec{k}_j)) d_i \quad (\text{II.1.12})$$

onde $\vec{k}_j$ são todos os vetores permitidos na ZB, ϵ_i é a energia para a i -ésima banda, d_i sua degenerescência e ϵ_F o nível de Fermi. O fator 2 é devido à degenerescência de spin. Na aproximação acima, a soma não será sobre todos os k permitidos na ZB, mas somente sobre os pontos representativos com seus respectivos pesos,

$$N = 2 \sum_j \omega_j \sum_i d_i \theta \left(\epsilon_F - \epsilon_i(\vec{k}_j) \right) \quad (II.1.13)$$

onde

$$\theta \left(\epsilon_F - \epsilon_i(\vec{k}_j) \right) = \begin{cases} 0 & \text{se } \epsilon_i(\vec{k}_j) > \epsilon_F \\ 1 & \text{se } \epsilon_i(\vec{k}_j) < \epsilon_F \end{cases}$$

i é o índice de banda e d_i é a degenerescência do nível.

Com as idéias expostas até aqui, usando (II.1.13) e (I.5.7), determinamos a densidade de carga n_{IIb} fora das esferas, ou qualquer outra função correlata.

T A B E L A 1

APROXIMAÇÃO DE CHADI-COHEN COM DOIS PONTOS

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	p_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.3440	1	0.3180
		-0.9904	1	0.0804
		-0.9334	2	0.0455
		-0.8450	2	0.0517
$\vec{k}_2 = \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$	$\frac{3}{4}$	-1.1303	1	0.1681
		-1.0676	1	0.1047
		-0.9636	1	0.0840
		-0.8796	1	0.2469
		-0.7811	1	0.0721
		-0.6308	1	0.0537
$n_{II}(T \rightarrow 0) = 0.0542 \qquad n_{II}(T \rightarrow \infty) = 0.0436$				

T A B E L A 2

APROXIMAÇÃO DE CHADI-COHEN COM TRÊS PONTOS

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	P_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.3015	1	0.3157
		-1.0353	1	0.0432
		-0.9209	1	0.0849
		-0.8731	2	0.0583
		-0.8227	1	0.0591
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.1536	1	0.2628
		-1.0173	1	0.0751
		-1.0020	1	0.0785
		-0.8986	1	0.0598
		-0.8518	1	0.0586
		-0.6907	1	0.1493
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.1124	1	0.1430
		-1.0202	2	0.0868
		-0.8653	1	0.0734
		-0.7678	1	0.0738
		-0.2754	1	0.3003
$n_{II}(T \rightarrow 0) = 0.0431 \qquad n_{II}(T \rightarrow \infty) = 0.0432$				

T A B E L A 3. APROXIMAÇÃO DE CHADI-COHEN COM DEZ PONTOS

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	P _{II}	$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	P _{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{1}{32}$	-1.4581 -0.9639 -0.9385 -0.8586	1 1 2 2	0.3281 0.0421 0.0386 0.0518	$\vec{k}_2 = \left(\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \right)$	$\frac{1}{32}$	-1.2176 -0.9739 -0.9500 -0.8058	1 1 2 2	0.1769 0.2277 0.0435 0.0666
$\vec{k}_3 = \left(\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{32}$	-1.3548 -1.0029 -0.9292 -0.9132 -0.8717 -0.8309	1 1 1 1 1 1	0.3247 0.0493 0.0515 0.0479 0.0630 0.0585	$\vec{k}_4 = \left(\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{32}$	-1.2665 -1.0073 -0.9524 -0.9203 -0.8612 -0.7855	1 1 1 1 1 1	0.3038 0.0830 0.0546 0.0489 0.0582 0.0832
$\vec{k}_5 = \left(\frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{32}$	-1.2107 -1.0597 -0.9444 -0.8638 -0.7958 -0.7934	1 1 1 1 1 1	0.3594 0.0526 0.0995 0.0584 0.0665 0.1125	$\vec{k}_6 = \left(\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{16}$	-1.1471 -1.0384 -0.9901 -0.8926 -0.8156 -	1 1 1 1 1 -	0.2292 0.1038 0.0684 0.0628 0.0450 -
$\vec{k}_7 = \left(\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \right)$	$\frac{3}{32}$	-1.1533 -1.0065 -0.9502 -0.9370 -0.7848 -0.7088	1 1 1 1 1 1	0.1281 0.2036 0.1256 0.0491 0.0698 0.1799	$\vec{k}_8 = \left(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{32}$	-1.0921 -1.0618 -0.9837 -0.8925 -0.8073 -	1 1 1 1 1 -	0.1236 0.2984 0.1006 0.0602 0.0672 -

(continuação)

APROXIMAÇÃO DE CHADI-COHEN COM DEZ PONTOS

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	p_{II}	$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	p_{II}
$\vec{k}_9 = \left(\frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{32}$	-1.1705	1	0.1183	$\vec{k}_{10} = \left(\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \right)$	$\frac{3}{16}$	-1.1146	1	0.1484
		-1.0982	1	0.0122			-1.0633	1	0.0801
		-0.8711	1	0.2322			-0.9777	1	0.1040
		-0.8150	1	0.0669			-0.8572	1	0.0584
		-0.7755	1	0.0718			-0.7824	1	0.0550
		-0.6327	1	0.2330			-	-	-
$n_{II}(T \rightarrow 0) = 0.0442$									

OBS: os traços indicam níveis não calculados que estão acima da energia de Fermi.

II-2. Autoconsistência

Todos os métodos para cálculos dos níveis de energia dos eletrons nos cristais e moléculas requerem versões simplificadas do potencial coulombiano. Quando lidamos com o método KKR, a versão simplificada do potencial é o chamado "muffin-tin" (MT). Ela consiste em tomar médias esféricas do potencial nas esferas que circunscrevem os átomos e um potencial constante na região interatômica. Normalmente essa constante é tomada como o potencial médio nessa região.

Se o cálculo é autoconsistente, das funções de onda dos estados ocupados calculamos a densidade de carga a ser usada na equação de Poisson. No método KKR, a densidade de carga já aparece automaticamente na forma MT. Então, além de requerer potenciais MT, os cálculos são feitos com densidades de carga MT que são uma fonte adicional de erros.

L.G. Ferreira et al.⁽¹³⁾ apresentaram recentemente um esquema para cálculos autoconsistentes sem usar densidades de carga MT. A partir da densidade de carga MT $\bar{n}(r)$ obtida em (II.1.11), é possível construir uma densidade de carga mais realista $n(\vec{r})$ a ser usada na equação de Poisson.

A hipótese básica do método é que a densidade de carga sempre pode ser escrita como uma superposição das densidades de carga esfericamente simétricas centradas nos átomos e se estendendo ao infinito

$$n(\vec{r}) = \sum_p n_p(|\vec{r} - \vec{R}_p|) \quad (\text{II.2.1})$$

onde p designa um certo átomo e $\vec{R}_p$ o raio vetor do centro atômico com

$$n_p(r) = \begin{cases} n_{po}(r) & (r < b_p) \\ \frac{\alpha_p^2 A_p}{4\pi r} e^{-\alpha_p r} & (r > b_p) \end{cases} \quad (\text{II.2.2a})$$

$$(\text{II.2.2b})$$

onde b_p é o raio da esfera p .

Supondo que o potencial também pode ser escrito como soma de potenciais centrados nos átomos

$$v(\vec{r}) = \sum_p v_p(|\vec{r} - \vec{R}_p|) \quad (\text{II.2.3})$$

com

$$v_p(r) = \begin{cases} v_{po}(r) & r < b_p \end{cases} \quad (\text{II.2.4a})$$

$$v_p(r) = \begin{cases} \lim_{\beta \rightarrow 0} \left[-\frac{2A_p}{r} e^{-\alpha_p r} - \frac{2B_p}{r} e^{-\beta r} \right] & r > b_p \end{cases} \quad (\text{II.2.4b})$$

onde $v_{po}(r)$, A_p , α_p e B_p são parâmetros determinados da seguinte forma: a equação de Poisson relaciona $v_{po}(r)$ com $n_{po}(r)$ e implica que B_p é a carga total centrada em p , enquanto A_p e α_p são escolhidos de forma que a continuidade das derivadas dos v_p seja assegurada. Com uma certa dose de álgebra, os autores concluem que

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 \bar{n}_p(r) dr + \frac{4}{3} \frac{\pi b_p^3}{\Omega} \sum_q B_q - A_p e^{-\alpha_p b_p} (1 + \alpha_p b_p) + \sum_q A_q F(\alpha_q, \vec{R}_{pq}) \left[\alpha_q b_p \cosh \alpha_q b_p - \sinh \alpha_q b_p \right] \quad (\text{II.2.5})$$

$$\text{onde} \quad F(\alpha, \vec{R}) = \frac{4\pi}{\alpha \Omega} \sum_{\vec{g}} \cos \vec{g} \cdot \vec{R} \frac{e^{-\frac{g^2 + \alpha^2}{4G^2}}}{g^2 + \alpha^2}$$

Z_p é o número atômico

$$\begin{aligned} \bar{v}_p(r) = & -\frac{2Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r^2 \bar{n}_p(r) dr + 8\pi \int_r^{b_p} r \bar{n}_p(r) dr \\ & - \frac{4\pi}{\Omega} b_p^2 \sum_q B_q - \sum_q 2 B_q M(\vec{R}_{pq}) + 2 \alpha_p A_p e^{-\alpha_p b_p} \\ & - \sum_q 2 A_q \alpha_q F(\alpha_q, \vec{R}_{pq}) \cosh \alpha_q b_p \end{aligned} \quad (\text{II.2.6})$$

e

$$\Omega_{II} V_{II} = 8\pi \sum_p \left\{ \frac{B_p b_p^2}{2} + \frac{2\pi}{15\Omega} b_p^5 \sum_q B_q + \frac{b_p^3}{3} \sum_q B_q M(\vec{R}_{pq}) - \right.$$

$$\frac{A_p}{\alpha_p^2} e^{-\alpha_p b_p} (1 + \alpha_p b_p) + \left\{ \sum_q \frac{A_q}{\alpha_q^2} F(\alpha_q, \vec{R}_{pq}) \left[\alpha_q b_p \cosh \alpha_q b_p - \sinh \alpha_q b_p \right] \right\} \quad (\text{II.2.7})$$

com

$$M(\vec{R}) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{g} \neq 0} \cos \vec{g} \cdot \vec{R} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega} \right\} \quad (\text{II.2.8})$$

Para a rede FCC, $M(\vec{R}) = -4.584\ 862\ a$ onde a é o parâmetro da rede.

As expressões para densidades de carga MT são obtidas, fazendo $A_p = 0$, de forma que

$$\begin{aligned} B_p &= Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 \bar{n}_p(r) dr + \frac{4}{3} \pi \frac{b_p^3}{\Omega} \sum_q B_q \\ &= Q_p + \frac{4}{3} \pi \frac{b_p^3}{\Omega} \sum_q B_q \end{aligned} \quad (\text{II.2.9})$$

onde Q_p é a carga dentro da esfera p ,

$$\begin{aligned} \bar{v}_p(r) &= -\frac{2Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r^2 \bar{n}_p(r) dr + \\ &\quad + 8\pi \int_r^{b_p} r \bar{n}_p(r) dr - \frac{4\pi}{\Omega} b_p^2 \sum_q B_q - \sum_q 2 B_q M(\vec{R}_{pq}) \\ &= -\frac{2}{r} Q_p - \frac{4\pi}{\Omega} b_p^2 \sum_q B_q - \sum_q 2 B_q M(\vec{R}_{pq}) \end{aligned} \quad (\text{II.2.10})$$

e

$$\Omega_{II} V_{II} = 8\pi \sum_p \left\{ \frac{B_p b_p^2}{2} + \frac{2\pi}{15\Omega} b_p^5 \sum_q B_q + \frac{b_p^3}{3} \sum_q B_q M(\vec{R}_{pq}) \right\} \quad (\text{II.2.11})$$

e comparando as expressões obtidas nos dois casos, vemos que os potenciais diferem por uma constante; essa constante assume valores diferentes para cada região.

No caso de um átomo por cela, $B_p = B$, $b_p = R$ e

$Q_p = Q$, vem:

$$B = Q + \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{\Omega} B \quad (\text{II.2.12})$$

$$\bar{V}(R) = - \frac{2Q}{R} - \frac{4\pi R^2}{\Omega} B - 2MB \quad (\text{II.2.13})$$

$$\Omega_{II} V_{II} = 8\pi \left[\frac{R^2 B}{2} + \frac{2\pi}{15\Omega} R^5 B + \frac{R^3}{3} MB \right] \quad (\text{II.2.14})$$

De (II.2.12) é óbvio que

$$B = \frac{1}{1 - \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{\Omega}} Q \quad (\text{II.2.12a})$$

Subtraindo (II.2.14) dividido por Ω_{II} de (II.2.13) e substituindo B de acordo com (II.2.12a), vem:

$$v(R) - V_{II} = - \left\{ \frac{2}{R} + \frac{1}{1 - \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{\Omega}} \times \right. \\ \left. \times \left[4\pi R^2 + 2M + \frac{8\pi}{\Omega_{II}} \left(\frac{R^2}{2} + \frac{2\pi}{15\Omega} R^5 + \frac{R^3}{3} M \right) \right] \right\} Q$$

De forma que a teoria prevê uma dependência linear da carga total dentro da esfera com o salto do potencial.

Utilizamos o ferro- γ (FCC) para fazer os testes. Existem os trabalhos de Wood⁽¹⁴⁾ e Kleinman⁽¹⁵⁾ que também tratam desse mesmo material, os quais discutiremos mais adiante.

III-1. Parâmetros para o Fe- γ

O ferro- γ forma um cristal cúbico de faces centradas cujo parâmetro da rede é 6.891 96 u.a. .

O átomo neutro possui 26 eletrons e a configuração eletrônica aceita é

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^6 \ 4s^2$$

Como vemos, é um metal de transição, com banda d incompleta.

O potencial "muffin-tin" de partida para o cristal foi calculado como segue:

A densidade de carga atômica é obtida autoconsistentemente pelo método de J.P. Desclaux. A interação de exchange usada é a aproximação de Gaspar - Kohn - Sham. A partir dessa densidade de carga, construímos o potencial coulombiano do cristal por superposição de potenciais coulombianos atômicos e dentro de cada esfera fazemos a média esférica para obter o potencial "muffin-tin". Na região inter-esferas tomamos a média espacial do potencial obtido por superposição. Para o termo de exchange faz-se a superposição das densidades e em seguida a média esférica.

O valor adotado para o raio da esfera foi $R = 2.436 \ 68 \text{ u.a. .}$

III-2. Autoconsistência

Calculamos a densidade de carga fora das esferas n_{IIa} e o potencial cristalino descrito acima para várias configurações atômicas

$$3d^{6-x} 4s^{2-y} 4p^{x+y} \quad (III.2.1)$$

Para os diversos potenciais, calculamos as bandas e as densidades n_{IIb} . Para esses cálculos, usamos um programa que fizemos em conjunto com L.G. Ferreira e A. Agostinho Neto. Os níveis de energia e os zeros dos inversos dos traços da matriz inversa são calculados com uma precisão de 10^{-4} Ry e 10^{-4} u.a. respectivamente.

Fixado y , variamos x em (III.2.1) até obter

$$n_{IIa} = n_{IIb}$$

Esta é a densidade $n_{II}(y)$ autoconsistente para o valor de x . Os resultados estão na tabela 4 e no gráfico 1.

Em seguida, variamos y e verificamos que $n_{II}(y)$ praticamente não depende de y , como vemos comparando as tabelas 4, 5, 6 e 7 ou o gráfico 2. Além disso, os níveis de energia autoconsistentes em n_{II} praticamente não dependem de y (veja tabela 8).

Então as bandas são praticamente autoconsistentes, quando o único parâmetro usado que é a densidade de carga n_{II} (ou a carga Q) é autoconsistente. Os demais detalhes da densidade de carga eletrônica não são importantes. J.R. Pereira Neto⁽¹⁶⁾ já tinha chegado a uma conclusão análoga para o diamante.

O importante é ter em mente que no esquema de autoconsistência padrão, comete-se erro não controlável, provavelmente muito maior, ao "muffin-tinizar" a carga.

Para os parâmetros do Fe- γ , a equação (II.2.14) fica na forma

$$V(R) - V_{II} = - 0.119 \ 73 \ Q + C^k \quad (III.2.2)$$

Comparando essa lei linear prevista com os resultados obtidos para diversos potenciais de partida (tabela 9 e gráficos 3 a 5) verificamos que o coeficiente do termo Q é praticamente o mesmo.

Este fato, mais a conclusão anterior sobre Q sendo o único parâmetro importante, sugere um esquema simples de autoconsistência aqui chamado "autoconsistência de pobre". A "autoconsistência de pobre" consiste em tomar um único ponto (tabela 10) da curva obtida no gráfico 3 por exemplo, e traçar por ele a reta da previsão teórica (II.2.14) ou (III.2.2). Em seguida fazemos deslocamentos do potencial para os quais recalculamos n_{IIB} . Note que toda a dependência do potencial no método KKR está nas derivadas logarítmicas. Ao fazer deslocamentos no potencial não é preciso recalcular as derivadas logarítmicas porque um deslocamento uniforme no potencial é equivalente a mera mudança na energia com a qual se calcula a derivada logarítmica. A intersecção das duas curvas daria a carga autoconsistente. Os resultados são mostrados nas tabelas 11 e 12 e no gráfico 6.

A "autoconsistência de pobre", baseada em idéias muito simples, dá um resultado razoavelmente bom. Por outro lado, se levarmos em conta o tempo de computação envolvido numa autoconsistência padrão, o resultado é notável.

Finalmente, fizemos um cálculo de bandas de energia para a configuração $3d^{5.45} 4s^2 4p^{0.55}$ que é autoconsistente. Os resultados estão nos gráficos 7 e 8. Nossas bandas não concordam muito com os do Wood (APW); no entanto esse autor tomou o potencial cristalino do ferro BCC e não fez autoconsistência. No trabalho do Kleinman as bandas tem um comportamento semelhante ao nosso nos eixos Λ e Σ , sendo muito diferente no eixo Δ . Não sabemos a que atribuí-lo.

Infelizmente não pudemos fazer comparações com dados experimentais pois os trabalhos que encontramos na literatura só tratam do ferro BCC (ferromagnético).

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	P_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.7403	1	0.2912
		-1.5382	1	0.0562
		-1.4255	1	0.0674
		-1.3907	2	0.0242
		-1.3467	1	0.0083
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.6068	1	0.2284
		-1.5153	1	0.0749
		-1.5037	1	0.0796
		-1.4138	1	0.0340
		-1.3727	1	0.0179
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.1995	1	0.0831
		-1.5971	1	0.1472
		-1.5154	2	0.0831
		-1.3820	1	0.0325
		-1.2961	1	0.0025
-0.7389	1	0.2291		
$n_{IIb} = 0.03791 \text{ u.a.} \qquad Q_d = 25.1942 \text{ u.a.}$				

DADOS ATÔMICOS

Configuração: $3d^{5.45} 4s^2 4p^{0.55}$

$RV_C(R) = - 3.4402 \text{ u.a.}$

$4\pi R^2 \rho(R) = 3.0805 \text{ u.a.}$

$n_{IIat} = 0.03794 \text{ u.a.}$

$V_{II} = - 1.9817 \text{ Ry}$

$V_{IIc} = - 1.3200 \text{ Ry}$

T A B E L A 5

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	p_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.9150	1	0.2917
		-1.7110	1	0.0545
		-1.5983	1	0.0673
		-1.5631	2	0.0243
		-1.5189	1	0.0083
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.7810	1	0.2295
		-1.6882	1	0.0752
		-1.6766	1	0.0797
		-1.5863	1	0.0338
		-1.5450	1	0.0180
		-1.3722	1	0.0823
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.7704	1	0.1479
		-1.6884	2	0.0835
		-1.5544	1	0.0326
		-1.4681	1	0.0025
		-	-	-
$n_{IIb} = 0.03803 \text{ u.a.}$		$Q_d = 25.1923 \text{ u.a.}$		

DADOS ATÔMICOS

Configuração: $3d^{5.42} 4s^{1.7} 4p^{0.88}$

$RV_c(R) = - 3.8679 \text{ u.a.}$

$4\pi R^2 \rho(R) = 3.0823 \text{ u.a.}$

$n_{IIat} = 0.03805 \text{ u.a.}$

$V_{II} = - 2.1569 \text{ Ry}$

$V_{IIc} = - 1.4945 \text{ Ry}$

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	P_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-2.0578	1	0.2942
		-1.8504	1	0.0568
		-1.7376	1	0.0672
		-1.7017	2	0.0245
		-1.6572	1	0.0083
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.9225	1	0.2312
		-1.8277	1	0.0758
		-1.8159	1	0.0799
		-1.7250	1	0.0340
		-1.6835	1	0.0180
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.5113	1	0.0811
		-1.9105	1	0.1492
		-1.8280	2	0.0842
		-1.6930	1	0.0329
		-1.6063	1	0.0025
		-	-	-
$n_{IIb} = 0.03830 \text{ u.a.}$		$Q_d = 25.1865 \text{ u.a.}$		

DADOS ATÔMICOS

Configuração: $3d^{5.4} \ 4s^{1.4} \ 4p^{1.2}$

$RV_c(R) = -4.2174 \text{ u.a.}$

$4\pi R^2 \rho(R) = 3.0824 \text{ u.a.}$

$n_{IIat} = 0.03817 \text{ u.a.}$

$V_{II} = -2.3001 \text{ Ry}$

$V_{IIc} = -1.6370 \text{ Ry}$

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	p_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-2.0606	1	0.2918
		-1.8553	1	0.0567
		-1.7425	1	0.0674
		-1.7070	2	0.0243
		-1.6627	1	0.0083
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.9262	1	0.2301
		-1.8326	1	0.0755
		-1.8208	1	0.0798
		-1.7303	1	0.0339
		-1.6888	1	0.0180
		-1.5163	1	0.0818
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.9150	1	0.1484
		-1.8328	2	0.0838
		-1.6983	1	0.0328
		-1.6118	1	0.0024
		-	-	-
$n_{IIb} = 0.03811 \text{ u.a.} \qquad Q_d = 25.19058 \text{ u.a.}$				

DADOS ATÔMICOS

Configuração: $3d^{5.39} \ 4s^{1.4} \ 4p^{1.21}$

$RV_c(R) = - 4.2232 \text{ u.a.}$

$4\pi R^2 \rho(R) = 3.0882 \text{ u.a.}$

$n_{IIat} = 0.03825 \text{ u.a.}$

$V_{II} = - 2.3027 \text{ Ry}$

$V_{IIc} = - 1.6391 \text{ Ry}$

Por interpolação, vem que

CONFIGURAÇÃO DE AUTOCONSISTÊNCIA: $3d^{5.395} \ 4s^{1.4} \ 4p^{1.205}$

$n_{IIb} = 0.03820 \text{ u.a.} \qquad Q_d = 25.1887 \text{ u.a.}$

GRÁFICO 1. Variação da densidade de carga para diversos valores de x .

GRÁFICO 2. Cargas autoconsistentes para diversos valores de y .

T A B E L A 8

DIFERENÇAS DE ENERGIA ENTRE DIVERSOS NÍVEIS

PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES

*Estas configurações produzem densidade eletrônica
n_{II} autoconsistente.*

	ΔE		
	$3d^{5.45}4s^24p^{0.55}$	$3d^{5.42}4s^{1.7}4p^{0.88}$	$3d^{5.39}4s^{1.4}4p^{1.21}$
$X_1 \leftrightarrow X_3$	0.202	0.204	0.205
$X_1 \leftrightarrow X_{4'}$	0.315	0.317	0.318
$X_1 \leftrightarrow X_5$	0.350	0.352	0.354
$X_1 \leftrightarrow X_2$	0.394	0.396	0.398
$W_{2'} \leftrightarrow W_3$	0.082	0.082	0.082
$W_{2'} \leftrightarrow W_1$	0.215	0.216	0.217

VARIAÇÃO DO SALTO DO POTENCIAL COM A CARGA
DENTRO DA ESFERA

CONFIGURAÇÃO	V(R)	V _{II}	V(R)-V _{II}	Q _d
3d ⁶ 4s ²	-1.674182	-1.571236	0.10295	25.2628
3d ^{5.3} 4s ² 4p ^{0.1}	-1.764321	-1.660122	0.10420	25.2523
3d ^{5.85} 4s ² 4p ^{0.15}	-1.807406	-1.702553	0.10485	25.2467
3d ^{5.8} 4s ² 4p ^{0.2}	-1.849102	-1.743568	0.10553	25.2409
3d ^{5.74} 4s ² 4p ^{0.26}	-1.897243	-1.790869	0.10637	25.2337
3d ^{5.55} 4s ² 4p ^{0.45}	-2.031262	-1.922047	0.10922	25.2085
3d ^{5.45} 4s ² 4p ^{0.55}	-2.092547	-1.981737	0.11081	25.1942
3d ^{5.35} 4s ² 4p ^{0.65}	-2.146188	-2.033716	0.11247	25.1791
3d ^{5.45} 4s ^{1.7} 4p ^{0.85}	-2.255237	-2.144506	0.11073	25.1966
3d ^{5.44} 4s ^{1.7} 4p ^{0.86}	-2.259612	-2.148714	0.11089	25.1950
3d ^{5.43} 4s ^{1.7} 4p ^{0.87}	-2.263925	-2.152859	0.11106	25.1935
3d ^{5.42} 4s ^{1.7} 4p ^{0.88}	-2.268184	-2.156948	0.11124	25.1919
3d ^{5.45} 4s ^{1.4} 4p ^{1.15}	-2.396377	-2.285708	0.11067	25.1977
3d ^{5.4} 4s ^{1.4} 4p ^{1.2}	-2.411640	-2.300105	0.11154	25.1893
3d ^{5.39} 4s ^{1.4} 4p ^{1.21}	-2.414441	-2.302730	0.11171	25.1876

GRÁFICO 3. Variação do salto do potencial com a carga de partida.

GRÁFICO 4. Variação do salto do potencial com a carga de partida.

GRÁFICO 5. Variação do salto do potencial com a carga de partida.

"AUTOCONSISTENCIA DE POBRE"

PARA O PONTO REFERÊNCIA DA RETA TEÓRICA

$\vec{k}\left(\frac{2\pi}{a}\right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	p_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right)$	$\frac{1}{4}$	-1.7992	1	0.2880
		-1.6120	1	0.0545
		-1.4993	1	0.0681
		-1.4678	2	0.0234
		-1.4251	1	0.0081
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right)$	$\frac{1}{2}$	-1.6698	1	0.2200
		-1.5881	1	0.0721
		-1.5772	1	0.0783
		-1.4902	1	0.0331
		-1.4504	1	0.0174
		-1.2733	1	0.0895
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0\right)$	$\frac{1}{4}$	-1.6670	1	0.1419
		-1.5877	2	0.0797
		-1.4589	1	0.0312
		-	-	-
		-	-	-
$n_{IIb} = 0.03686 \text{ u.a.}$		$Q_d = 25.2172 \text{ u.a.}$		

DADOS ATÔMICOS

Configuração: $3d^{5.35} \ 4s^2 \ 4p^{0.65}$

$RV_c(R) = - 3.5613 \text{ u.a.}$

$4\pi R^2 \rho(R) = 3.1343 \text{ u.a.}$

$n_{IIat} = 0.03865 \text{ u.a.}$

$V_{II} = - 2.0337 \text{ Ry}$

$V_{IIc} = - 1.3678 \text{ Ry}$

DESLOCAMENTO DO POTENCIAL: - 0.030 Ry

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	P_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.7779	1	0.29081
		-1.5836	1	0.05538
		-1.4713	1	0.06805
		-1.4385	2	0.02367
		-1.3954	1	0.00817
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.6465	1	0.22528
		-1.5603	1	0.07337
		-1.5496	1	0.07879
		-1.4614	1	0.03315
		-1.4209	1	0.01761
		-	-	-
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.6414	1	0.14535
		-1.5601	2	0.08118
		-1.4299	1	0.03184
		-1.3455	1	0.00239
		-	-	-
$n_{IIb} = 0.03744$ $Q_d = 25.2048$				

DESLOCAMENTO DO POTENCIAL: - 0.050 Ry

$\vec{k} \left(\frac{2\pi}{a} \right)$	PESO	ENERGIA	DEG.	n_{II}
$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.7637	1	0.29263
		-1.5647	1	0.05595
		-1.4527	1	0.06805
		-1.4190	2	0.02393
		-1.3755	1	0.00822
$\vec{k}_2 = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{2}$	-1.6310	1	0.22886
		-1.5418	1	0.07428
		-1.5311	1	0.07924
		-1.4420	1	0.03345
		-1.4013	1	0.01775
		-1.2276	1	0.08542
$\vec{k}_3 = \left(1 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$	$\frac{1}{4}$	-1.6243	1	0.1477
		-1.5418	2	0.0822
		-1.4105	1	0.0323
		-1.3256	1	0.0024
		-	-	-
$n_{IIb} = 0.03786 \quad Q_d = 25.19587$

GRÁFICO 6. Obtenção da "auto-consistência de pobre".

GRÁFICO 7. Faixas de energia do Fe (FCC) segundo os eixos Σ e Λ .

GRÁFICO 8. Faixas de energia do Fe (FCC) segundo o eixo Δ .

Seja $Y_{\ell m}(\hat{r})$ a harmônica esférica convencional ⁽¹⁸⁾

$$Y_{\ell m}(\hat{r}) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) e^{im\Phi} \quad (A.1)$$

$$Y_{\ell m}^*(\hat{r}) = (-1)^m Y_{\ell -m}(\hat{r}) \quad (A.2)$$

Definimos as harmônicas esféricas reais como:

$$Z_{\ell m}^+(\hat{r}) = \frac{i^m}{\sqrt{2}} \left[Y_{\ell m}(\hat{r}) + Y_{\ell -m}(\hat{r}) \right] \quad (m \neq 0) \quad (A.3a)$$

$$Z_{\ell m}^-(\hat{r}) = \frac{i^{m-1}}{\sqrt{2}} \left[Y_{\ell m}(\hat{r}) - Y_{\ell -m}(\hat{r}) \right] \quad (A.3b)$$

$$Z_{\ell 0}^+(\hat{r}) = Y_{\ell 0}(\hat{r}) \quad (A.3c)$$

De maneira condensada podemos escrever o seguinte:

$$Z_{\ell m}^p = \frac{i^m (-i)^t}{\sqrt{2} \sqrt{1 + \delta(m)}} \sum_{q=-1,1} q^t Y_{\ell, qm} \quad (A.4)$$

onde $p = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$ é a "paridade" da harmônica, como veremos a seguir

$$t = \begin{cases} 0 & \text{se } p = 1 \\ 1 & \text{se } p = -1 \end{cases} \quad \delta(m) = \begin{cases} 1 & \text{se } m = 0 \\ 0 & \text{se } m \neq 0 \end{cases}$$

Substituindo (A.2) em (A.3a) e (A.3b), vem:

$$\begin{aligned} Z_{\ell m}^+(\theta, \Phi) &= \frac{i^m}{\sqrt{2}} \left[Y_{\ell m}(\theta, \Phi) + (-1)^m Y_{\ell m}^*(\theta, \Phi) \right] \\ &= \frac{i^m (-1)^m}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) \left\{ \left[1 + (-1)^m \right] \cos m\Phi + \right. \\ &\quad \left. + i \left[1 - (-1)^m \right] \sin m\Phi \right\} \end{aligned}$$

$$\text{Se } m \text{ for par} \implies 1 + (-1)^m = 2 \quad \text{e} \quad 1 - (-1)^m = 0$$

$$\text{Se } m \text{ for ímpar} \implies 1 + (-1)^m = 0 \quad \text{e} \quad 1 - (-1)^m = 2$$

De forma que

$$Z_{\ell m}^+(\theta, \phi) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) \left\{ \cos m\phi \cos m\frac{\pi}{2} - \sin m\phi \sin m\frac{\pi}{2} \right\}$$

ou

$$Z_{\ell m}^+(\theta, \phi) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) \cos m\left(\phi + \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A.4a})$$

Analogamente

$$\begin{aligned} Z_{\ell m}^-(\theta, \phi) &= \frac{i^{m-1}}{\sqrt{2}} \left[Y_{\ell m}(\theta, \phi) - (-1)^m Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) \right] \\ &= \frac{i^{m-1}}{\sqrt{2}} (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) \times \\ &\times \left\{ \left[1 - (-1)^m \right] \cos m\phi + i \left[1 + (-1)^m \right] \sin m\phi \right\} \\ &= \sqrt{2} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) \left[\sin m\frac{\pi}{2} \cos m\phi + \cos m\frac{\pi}{2} \sin m\phi \right] \end{aligned}$$

ou

$$Z_{\ell m}^-(\theta, \phi) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell m}(\theta) \sin m\left(\phi + \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A.4b})$$

ORTONORMALIDADE

Mostremos que as harmônicas esféricas reais são ortonormais. De fato,

$$\begin{aligned} \int Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell' m'}(\hat{r}) d\Omega &= 2 \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \frac{(2\ell'+1)}{4\pi} \frac{(\ell'-m')!}{(\ell'+m')!}} \times \\ &\times \int_0^\pi P_{\ell m}(\theta) P_{\ell' m'}(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos m\left(\phi + \frac{\pi}{2}\right) \cos m'\left(\phi + \frac{\pi}{2}\right) d\phi \\ &= 2\pi \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \sqrt{\frac{2\ell'+1}{4\pi} \frac{(\ell'-m')!}{(\ell'+m')!}} \int_0^\pi P_{\ell m}(\theta) P_{\ell' m'}(\theta) \sin \theta d\theta \delta_{\ell m} \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \sqrt{\frac{2\ell'+1}{4\pi} \frac{(\ell'-m')!}{(\ell'+m')!}} 2\pi \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

$$= \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

TEOREMA DA ADIÇÃO

É imediato que

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{R}) = Y_{\ell 0}(\hat{r}) Y_{\ell 0}(\hat{R}) +$$

$$+ 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell m}(\theta) P_{\ell m}(\theta') \cos m(\Phi - \Phi')$$
(I)

Por outro lado

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{R}) = Z_{\ell 0}(\hat{r}) Z_{\ell 0}(\hat{R}) +$$

$$+ \sum_{m=1}^{\ell} \left[Z_{\ell m}^+(\hat{r}) Z_{\ell m}^+(\hat{R}) + Z_{\ell m}^-(\hat{r}) Z_{\ell m}^-(\hat{R}) \right]$$

e usando (A.4a) e (A.4b)

$$= Z_{\ell 0}(\hat{r}) Z_{\ell 0}(\hat{R}) + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell m}(\theta) P_{\ell m}(\theta') \cos m(\Phi - \Phi')$$
(II)

e de acordo com (A.3c), vemos que (I) e (II) são idênticas. Então

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{R}) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{R}) = \frac{2\ell+1}{4\pi} P_{\ell}(\hat{r} \cdot \hat{R})$$

Costuma-se definir as funções de Bessel e Hankel esféricas, denotadas por $j_\ell(x)$, $n_\ell(x)$, $h_\ell^{(1,2)}(x)$ como:

$$j_\ell(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} J_{\ell+1/2}(x) \quad (\text{B.1a})$$

$$n_\ell(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} N_{\ell+1/2}(x) \quad (\text{B.1b})$$

$$h_\ell^{(1,2)}(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} \left[J_{\ell+1/2}(x) \pm i N_{\ell+1/2}(x) \right] \quad (\text{B.1c})$$

Para x real, $h_\ell^{(2)}(x)$ é complexo conjugado de $h_\ell^{(1)}(x)$. Para os primeiros ℓ 's, a forma explícita das funções é:

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \frac{\sin x}{x} & n_0(x) &= -\frac{\cos x}{x}, \\ h_0^{(1)}(x) &= \frac{e^{ix}}{ix} \end{aligned} \quad (\text{B.2a})$$

$$\begin{aligned} j_1(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} & n_1(x) &= -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}, \\ h_1^{(1)}(x) &= -\frac{e^{ix}}{x} \left(1 + \frac{i}{x} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.2b})$$

A forma assintótica das funções é

$$\text{para } x \ll \ell \quad j_\ell(x) \rightarrow \frac{x}{(2\ell+1)!!} \quad (\text{B.3a})$$

$$n_\ell(x) \rightarrow -\frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}} \quad (\text{B.3b})$$

$$\text{para } x \gg \ell \quad j_\ell(x) \rightarrow \frac{1}{x} \sin \left[x - \frac{\ell\pi}{2} \right] \quad (\text{B.4a})$$

$$n_\ell(x) \rightarrow -\frac{1}{x} \cos \left[x - \frac{\ell\pi}{2} \right] \quad (\text{B.4b})$$

$$h_\ell^{(1)}(x) \rightarrow (-i)^{\ell+1} \frac{e^{ix}}{x} \quad (\text{B.4c})$$

FÓRMULAS DE RECORRÊNCIA

$$\frac{2\ell+1}{x} f_{\ell}(x) = f_{\ell-1}(x) + f_{\ell+1}(x) \quad (\text{B.5})$$

$$f'_{\ell}(x) = \frac{1}{2\ell+1} \left[\ell f_{\ell-1}(x) - (\ell+1) f_{\ell+1}(x) \right] \quad (\text{B.6})$$

onde $f_{\ell}(x)$ representa $j_{\ell}(x)$, $n_{\ell}(x)$, $h_{\ell}^{(1)}(x)$ ou $h_{\ell}^{(2)}(x)$.

O wronskiano dos diversos pares é dado por

$$W(j_{\ell}, n_{\ell}) = \frac{1}{i} W(j_{\ell}, h_{\ell}^{(1)}) = -W(n_{\ell}, h_{\ell}^{(1)}) = \frac{1}{x^2} \quad (\text{B.7})$$

AS FUNÇÕES DE BESSEL E HANKEL ESFÉRICAS MODIFICADAS serão definidas por

$$i_{\ell}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} I_{\ell+1/2}(x) = (+i)^{-\ell} j_{\ell}(ix) \quad (\text{B.8a})$$

$$k_{\ell}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} K_{\ell+1/2}(x) = -i^{\ell} h_{\ell}^{(1)}(ix) \quad (\text{B.8b})$$

As fórmulas de recorrência são

$$i_{\ell+1}(x) = -\frac{2\ell+1}{x} i_{\ell}(x) + i_{\ell-1}(x) \quad (\text{B.9a})$$

$$k_{\ell+1}(x) = \frac{2\ell+1}{x} k_{\ell}(x) + k_{\ell-1}(x) \quad (\text{B.9b})$$

Para os primeiros ℓ 's a forma explícita das funções é:

$$i_0(x) = \frac{\sinh x}{x} \quad i_1(x) = -\frac{\sinh x}{x^2} + \frac{\cosh x}{x} \quad (\text{B.10a})$$

$$k_0(x) = \frac{e^{-x}}{x} \quad k_1(x) = -\frac{e^{-x}}{x} \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (\text{B.10b})$$

$$\text{Para } \ell \gg x, \quad i_{\ell-1}(x) = \frac{2\ell+1}{x} i_{\ell}(x)$$

e as derivadas são calculadas de acordo com as equações

$$i'_{\ell}(x) = \frac{\ell}{x} i_{\ell}(x) + i_{\ell+1}(x) \quad (\text{B.11a})$$

$$k'_{\ell}(x) = \frac{\ell}{x} k_{\ell}(x) - k_{\ell+1}(x) \quad (\text{B.11b})$$

AS INTEGRAIS DE GAUNT PARA HARMÔNICAS ESFÉRICAS REAIS

São bem conhecidas as integrais de três harmônicas esféricas comuns⁽¹⁹⁾

$$I_{\ell_3 m_3}(\ell_2 m_2 | \ell_1 m_1) = \int d\Omega Y_{\ell_3 m_3}^* Y_{\ell_2 m_2} Y_{\ell_1 m_1} =$$

$$= \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell_3+1)} \right]^{1/2} C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; m_1 m_2 m_3) C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; 000) \quad (C.1)$$

onde

$$C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; m_1 m_2 m_3) = \delta_{m_3, m_1+m_2} \left[(2\ell_3+1) \frac{(\ell_1+\ell_2-\ell_3)! (\ell_3+\ell_1-\ell_2)! (\ell_3+\ell_2-\ell_1)!}{(\ell_1+\ell_2+\ell_3+1)!} \times \right.$$

$$\times (\ell_1+m_1)! (\ell_1-m_1)! (\ell_2+m_2)! (\ell_2-m_2)! (\ell_3+m_3)! (\ell_3-m_3)! \left. \right]^{1/2} \times$$

$$\times \sum_v \frac{(-1)^v}{v! (\ell_1+\ell_2-\ell_3-v)! (\ell_1-m_1-v)! (\ell_2+m_2-v)! (\ell_3-\ell_2+m_1+v)! (\ell_3-\ell_1-m_2+v)!} \quad (C.2)$$

é o coeficiente de Clebsh-Gordon com a propriedade

$$C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; m_1 m_2 m_3) = (-1)^{\ell_1+\ell_2-\ell_3} C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; -m_1, -m_2, -m_3) \quad (C.3)$$

No caso das harmônicas esféricas reais, se tomarmos $m_1, m_2, m_3 \geq 0$ e

$$q_1, q_2, q_3 = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$$

podemos escrever:

$$I_{\ell_1, q_1 m_1}(\ell_2, q_2 m_2; \ell_3, q_3 m_3) = \int d\Omega Z_{\ell_1, q_1 m_1}(\hat{r}) Z_{\ell_2, q_2 m_2}(\hat{r}) Z_{\ell_3, q_3 m_3}(\hat{r})$$

$$= \delta(q_1 m_1 + q_2 m_2 + q_3 m_3) \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \frac{(\ell_1+\ell_2-\ell_3)! (\ell_1+\ell_3-\ell_2)! (\ell_2+\ell_3-\ell_1)!}{(\ell_1+\ell_2+\ell_3+1)!} \ell_1! \ell_2! \ell_3!$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_v \frac{(-1)^{-\ell_3+v}}{v! (\ell_1+\ell_2-\ell_3-v)! (\ell_1-v)! (\ell_2-v)! (\ell_3+\ell_2+v)! (\ell_3-\ell_1+v)!} \\
& \times \left\{ (\ell_1+m_1)! (\ell_1-m_1)! (\ell_2+m_2)! (\ell_2-m_2)! (\ell_3+m_3)! (\ell_3-m_3)! \right\}^{1/2} \\
& \times \sum_v \frac{(-1)^{-\ell_3+m_3+v}}{v! (\ell_1+\ell_2-\ell_3-v)! (\ell_1-q_1 m_1-v)! (\ell_2+q_2 m_2-v)!} \times \\
& \times \frac{1}{(\ell_3-\ell_2+q_1 m_1+v)! (\ell_3-\ell_1-q_2 m_2+v)!} \quad (C.4)
\end{aligned}$$

Levando em conta a definição para a harmônica esférica (A.4) obtemos

$$\begin{aligned}
I_{\ell_3 m_3 p_3}^Z (\ell_1 m_1 p_1 | \ell_2 m_2 p_2) &= \frac{i^{m_1+m_2+m_3} (-i)^{t_1+t_2+t_3}}{2\sqrt{2} \sqrt{(1+\delta(m_1))(1+\delta(m_2))(1+\delta(m_3))}} \\
&\times \sum_{\substack{q_1 q_2 \\ q_3}} q_1^{t_1} q_2^{t_2} q_3^{t_3} I_{\ell_3 q_3 m_3}^Y (\ell_1 q_1 m_1 | \ell_2 q_2 m_2) \quad (C.5)
\end{aligned}$$

Mas $I_{\ell_3 q_3 m_3}^Y (\ell_1 q_1 m_1 | \ell_2 q_2 m_2)$

é proporcional a

$$\delta(q_1 m_1 + q_2 m_2 + q_3 m_3)$$

e

$$I_{\ell_3 q_3 m_3}^Y (\ell_1 q_1 m_1 | \ell_2 q_2 m_2) = I_{\ell_3 q'_3 m'_3}^Y (\ell_1 q'_1 m'_1 | \ell_2 q'_2 m'_2) \quad (C.6)$$

se

$$\begin{cases} q_1 m_1 + q_2 m_2 + q_3 m_3 = 0 \\ q'_1 m'_1 + q'_2 m'_2 + q'_3 m'_3 = 0 \end{cases}$$

Seja Q_1, Q_2, Q_3 certa solução de

$$q_1 m_1 + q_2 m_2 + q_3 m_3 = 0 \quad (C.7)$$

então

$$\begin{aligned}
& \sum_{q_1 q_2 q_3} q_1^{t_1} q_2^{t_2} q_3^{t_3} I_{\ell_3 q_3 m_3}^Y (\ell_1 q_1 m_1 | \ell_2 q_2 m_2) \\
&= Q_1^{t_1} Q_2^{t_2} Q_3^{t_3} I_{\ell_3 Q_3 m_3}^Y (\ell_1 Q_1 m_1 | \ell_2 Q_2 m_2) \times \\
&\times \sum_{q_1 q_2 q_3} q_1^{t_1} q_2^{t_2} q_3^{t_3} \delta(q_1 \bar{m}_1 + q_2 \bar{m}_2 + q_3 \bar{m}_3) \quad (C.8)
\end{aligned}$$

onde $\bar{m}_1 = Q_1 m_1$; $\bar{m}_2 = Q_2 m_2$ e $\bar{m}_3 = Q_3 m_3$

Mas

$$\begin{aligned}
& \sum_{q_1 q_2 q_3} q_1^{t_1} q_2^{t_2} q_3^{t_3} \delta(q_1 \bar{m}_1 + q_2 \bar{m}_2 + q_3 \bar{m}_3) = \\
&= \sum_{q_1} q_1^{t_1+t_2+t_3} \sum_{q_2 q_3} q_2^{t_2} q_3^{t_3} \delta(\bar{m}_1 + q_2 \bar{m}_2 + q_3 \bar{m}_3) \quad (C.9)
\end{aligned}$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned}
& \sum_{q_1=-1,1} q_1^{t_1+t_2+t_3} = \\
&= 2 \delta(t_1+t_2+t_3 - 2n) = \begin{cases} 2 & \text{se } t_1+t_2+t_3 = \text{par} \\ 0 & \text{se } t_1+t_2+t_3 = \text{ímpar} \end{cases} \quad (C.10)
\end{aligned}$$

$$\sum_{q_2 q_3} q_2^{t_2} q_3^{t_3} (\bar{m}_1 + q_2 \bar{m}_2 + q_3 \bar{m}_3) = \begin{cases} 1 & \text{se } \bar{m}_1, \bar{m}_2, \bar{m}_3 \neq 0 \\ 2 & \text{se um dos } \bar{m} \text{ é nulo} \\ 4 & \text{se os três } \bar{m}'\text{s são nulos} \end{cases} \quad (C.11)$$

Assim

$$\frac{\sum_{q_1 q_2 q_3} q_1^{t_1} q_2^{t_2} q_3^{t_3} \delta(q_1 \bar{m}_1 + q_2 \bar{m}_2 + q_3 \bar{m}_3)}{2\sqrt{2} \sqrt{(1+\delta(m_1))(1+\delta(m_2))(1+\delta(m_3))}} = \frac{\sqrt{1+\delta(m_1 m_2 m_3)}}{\sqrt{2}} \delta(t_1+t_2+t_3-2n) \quad (C.12)$$

Além disso

$$(-i)^{t_1+t_2+t_3} = (-1)^{\frac{t_1+t_2+t_3}{2}}$$

e

$$\begin{aligned} i^{m_1+m_2+m_3} &= i^{m_1-Q_1 m_1} i^{m_2-Q_2 m_2} i^{m_3-Q_3 m_3} \\ &= Q_1^{m_1} Q_2^{m_2} Q_3^{m_3} \end{aligned}$$

Então

$$I_{\ell_3 m_3 p_3}^Z (\ell_1 m_1 p_1 | \ell_2 m_2 p_2) = \frac{\sqrt{1 + \delta(m_1 m_2 m_3)}}{\sqrt{2}} \delta(t_1+t_2+t_3 - 2n)$$

$$\times (-1)^{\frac{t_1+t_2+t_3}{2}} Q_1^{m_1} Q_2^{m_2} Q_3^{m_3} Q_1^{t_1} Q_2^{t_2} Q_3^{t_3} I_{\ell_3 Q_3 m_3}^Y (\ell_1 Q_1 m_1 | \ell_2 Q_2 m_2)$$

onde Q_1, Q_2, Q_3 é solução de (C.7).

Para que (C.7) tenha solução é preciso que

$$m_3^2 = (Q_2 m_2 + Q_1 m_1)^2 = (m_2 + Q m_1)^2$$

ou

$$m_3^2 - m_2^2 - m_1^2 = 2 Q m_1 m_2$$

ou

$$(m_3^2 - m_2^2 - m_1^2)^2 - 4 m_1^2 m_2^2 = 0 \quad (C.13)$$

B I B L I O G R A F I A

1. J. Korringa, *Physica* 13, 392 (1947).
2. W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954).
3. L.G. Ferreira, A. Agostinho Neto and D. Lida, *Phys. Rev. B* Vol. 14, nº 2, 354 (1976).
4. L.G. Ferreira, J.R. Pereira, D. Lida e A. Agostinho Neto, *J. Phys. C* 7, 1076 (1974).
5. L.G. Ferreira, M.J. Oliveira, E.Z. Silva, G.G. Graça, B.J.O. Franco, *J. Phys. C* 8, 992 (1975).
6. A. Agostinho Neto, Tese de Doutorado apresentada no IFUSP, Apêndice 3 (1975).
7. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Seção 2.3.
8. D.J. Chadi, M. Cohen, *Phys. Rev. B* 7, 692 (1973).
9. D.J. Chadi, M. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, nº 12, 5747 (1973).
10. A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 7, 5212 (1973).
11. I.C. Lima, Tese de Doutorado, UNICAMP (1976).
12. H. Monkhorst e J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, Vol. 13, nº 12 (1976).
13. L.G. Ferreira, H. Closs, L.M. Brescansin, N.J. Parada, Artigo submetido ao *International Journal of Quantum Chemistry* (1977).
14. J.H. Wood, *Phys. Rev.* Vol. 126, nº 2, 517 (1962).
15. R. Shurtleff e L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, Vol. 3, nº 8 (1970).
16. J.R. Pereira Neto e L.G. Ferreira, *J. of Physics C* 6, 3430 (1973).
17. Jackson, *Electrodynamics*.
18. M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*.
19. J.A. Gaunt, *Trans. Roy. Soc. London A* 228, 195 (1928).