Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SBI-IFUSP
305M810T2283

"Estudo de Propriedades Locais de Impurezas Substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr"

Iberê Luiz Caldas
Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Ângela B. Klautau Crispino

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2283
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Sonia Frota Pessôa

Banca Examinadora:

Profa.Dra. Sonia Frota-Pessôa (IFUSP-orientadora)
Profa.Dra. Ivette F. Cymbaum Oppenheim (IFUSP)
Prof.Dr. Roberto Bechara Muniz (Univ.Fed. Fluminense)

São Paulo
1995

530.41
K63e
M
e.1

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

Klautau Crispino, Ângela Burlamaqui
Estudo de propriedades locais de impurezas substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr .
São Paulo, 1995.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Sonia Frota-Pessôa

Unitermos: 1. Metais de transição; 2. impurezas; 3. Momento magnético local; 4. Propriedades hiperfinas.
USP/IF/SBI - 20/95

Ao Zuza e a Maria Luiza,

e ao Luís Carlos.

Agradecimentos

A Sonia, por ser uma orientadora segura e sempre muito participante em cada etapa deste trabalho;

A Helena, pelo incentivo e disponibilidade para discussões;

A Renata, pela "força" nas horas mais difíceis, pela agradável companhia do dia a dia, pelas discussões, pela revisão atenciosa, enfim, por ser uma grande amiga;

Aos colegas do grupo, em particular ao Pascoal e ao Luís Adolfo pelas discussões e pelo apoio;

Ao Luís Carlos, por estar sempre ao meu lado, pelo seu carinho, pelo seu apoio e compreensão nas minhas ausências e por ser um companheiro muito especial. E.T.A.M.;

Aos meus pais, por todo o carinho e apoio em todos os momentos em que eu precisei de "força" e pela compreensão em todos esses anos em que estive ausente;

Aos meus irmãos e irmãs e minha avó, pela "força" e pelo especial carinho e compreensão;

Aos pais, irmãos e a avó do Luís Carlos, pelo apoio e o carinho especial;

Ao Sérgio Vizeu, pela sua amizade tranqüila;

A família "Nascimento Nogueira", por ter me acolhido com tanto carinho nestes anos em São Paulo;

Ao Toninho, pelos agradáveis "papos";

Aos colegas do departamento, por tornarem o lugar de trabalho bem agradável;

Ao Iran e a Marisa, pela forma final deste trabalho e pela paciência e especialmente a competência;

A FAPESP, pelo apoio financeiro que viabilizou este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho determinamos a estrutura eletrônica em torno de uma impureza substitucional de Fe nos metais de transição Pd, Sc, Y, Ti e Zr. Para realizar estes cálculos utilizamos um método de primeiros princípios dentro da aproximação de densidade local, o RS-LMTO-ASA (*"Real Space-Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation"*). Os resultados encontrados para os momentos magnéticos são comparados com outros cálculos teóricos da literatura, e com resultados experimentais, quando existentes. Em particular, para o sistema com uma impureza de Fe em Pd analisamos os mecanismos de formação do momento magnético gigante. No caso da impureza de Fe nos hospedeiros Sc, Y, Ti e Zr, onde dois sítios distintos são observados experimentalmente, os resultados deste trabalho ajudam a identificar o sítio magnético como sendo o sítio substitucional. Calculamos também o comportamento do deslocamento isomérico e do campo hiperfino no sítio de Fe nos vários sistemas. Os valores determinados apresentam, em geral, excelente concordância com os resultados experimentais disponíveis na literatura.

ABSTRACT

In this work we use a first principles method within the local density approximation, the RS-LMTO-ASA (*Real Space-Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation*) to study the electronic structure around substitutional Fe impurities in Pd, Sc, Y, Ti and Zr hosts. We compare our results for the local magnetic moments at the impurity site with those obtained by other methods in the literature and with experimental results when available. For the substitutional Fe impurity in Pd we investigate the formation of the giant magnetic moment, which appears in this system. For the Fe impurity in Sc, Y, Ti and Zr, where two different sites for the Fe are observed experimentally, our results can help with site identification. We show beyond any doubt that the magnetic site is associated with the substitutional Fe in these hosts. Finally we also calculate the isomer shift and hyperfine contact field at the Fe impurity in all the systems. The values are in general in excellent agreement with experiment and other calculations, when available in the literature.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO 1

II. MÉTODO LMTO-ASA 5

II.1. Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica 11

II.2. Formalismo LMTO-ASA numa Base Genérica e nas Bases mais Localizada e Ortogonal 26

III. MÉTODO AUTOCONSISTENTE DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NO ESPAÇO DIRETO (RS-LMTO-ASA) 40

III.1. Cálculo Autoconsistente nas Esferas "Muffin-Tin" - Parte Atômica 41

III.2. Cálculo Autoconsistente na Equação de Schrödinger no Material - Parte Geral 47

III.3. Adaptações ao Processo Autoconsistente no Caso de um Defeito Isolado 52

IV. MOMENTO MAGNÉTICO LOCAL E INTERAÇÕES HIPERFINAS 55

IV.1. Momento Magnético Local em Metais de Transição 55

IV.2. Interações Hiperfinas 60

V. ESTUDO DE UMA IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE Fe EM HOSPEDEIRO Pd 64

V.1. Momento Magnético Local para o Sistema Fe Pd 70

V.2. Interações Hiperfinas para o Sistema Fe Pd 77

VI. ESTUDO DE IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS DE Fe EM HOSPEDEIROS DE ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA hcp (Sc, Y, Ti e Zr) 82

VI.1. Momento Magnético Local para os Sistemas FeSc, FeY, FeTi e FeZr 92

VI.2. Interações Hiperfinas para os Sistemas Fe X (X=Sc, Y, Ti e Zr) 98

VII. CONCLUSÕES 101

APÊNDICE -A- Propriedades das Ondas Parciais (φ) *e suas Derivadas em Relação a Energia* $(\dot{\varphi})$ ..... A.i

APÊNDICE -B- Método de Recorrência e o Terminador de Beer-Pettiforr ..... B.i

APÊNDICE -C- Relação entre os Parâmetros de Potencial das Bases Ortogonal e mais Localizada ("Tight-Binding") ..... C.i

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... R.i

I. INTRODUÇÃO

Neste trabalho, utilizamos o método RS-LMTO-ASA (*"Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation"*)[1,2,3] para estudar o comportamento magnético e o de propriedades hiperfinas de impurezas substitucionais de Fe em metais de transição (Pd, Sc, Y, Ti e Zr).

Abordamos dois tópicos principais. Um envolve o cálculo da estrutura eletrônica e de propriedades locais a ela relacionadas no sistema constituído por uma impureza substitucional de Fe em Pd, um hospedeiro tipo metal de transição com a banda *"d"* quase totalmente completa. Estudamos também sistemas constituídos por impurezas de Fe em hospedeiros metais de transição de estrutura *hcp* com valência três (Sc e Y) e quatro (Ti e Zr), com a banda *"d"* pouco ocupada.

Para situar o interesse deste problema, tomemos inicialmente um breve histórico do estudo do momento magnético local de sistemas constituídos por impurezas em metais de transição. No final da década de 50, *J. Friedel*[4] introduz o conceito de *"estado virtual"* (ou ressonante) que servirá de base para o entendimento de algumas propriedades locais de sistemas formados por ligas de metais de transição. No início da década de 60, *A.M. Clogston*[5] obtém resultados experimentais para o momento magnético local em sistemas com impurezas substitucionais de Fe em metais de transição, observando que este momento aparece em alguns casos e em outros ele se anula. Aproximadamente na mesma época, *P.W. Anderson*[6] e *P.A. Wolff*[7], baseados nos conceitos introduzidos por *J. Friedel*[4], desenvolveram separadamente dois modelos teóricos que derivam um critério para a presença ou a ausência de momento magnético local associado com o átomo de impureza nos vários metais de transição.

Para o caso específico da impureza de Fe em Pd foi observado experimentalmente[5] um momento muito grande, denominado momento magnético gigante. Nos trabalhos de *A.M. Clogston et al.*[5] e *P.A. Wolff*[7] foi concluído que a

ocorrência de momento magnético gigante neste sistema está relacionada com a grande suscetibilidade magnética do metal Pd (associada a altos valores da densidade de estados local no *nível de Fermi*), tendo-se atribuído a origem do momento magnético induzido nos átomos de Pd à interação de troca (*"exchange"*) entre o átomo de impureza e os átomos de Pd vizinhos. Em 1966, resultados experimentais de *G.G. Low et al.*[8] confirmaram o grande valor do momento magnético total para o sistema Fe em Pd, encontrando um valor de $3{,}5\mu_B$ para o momento magnético local na impureza de Fe e em adição, revelaram uma grande polarização dos átomos de Pd em torno da impureza, sendo extendidada a algumas centenas de átomos de Pd resultando no chamado momento magnético gigante da ordem de $10\mu_B$. A situação experimental foi revista por *G.F. Nieuwenhuys*[9] em 1975, confirmando os dados anteriores e acrescentado que o alcance da polarização dos átomos de Pd em torno da impureza depende da concentração de impurezas, em concordância com resultados experimentais mais recentes de *J.C. Ododo* (1985)[10]. Medidas de campo hiperfino também foram obtidas para este sistema[11].

Observa-se porém, que há um avanço muito mais rápido no campo experimental do que no campo teórico no estudo dessas propriedades locais em impurezas. Isto porque para o estudo teórico detalhado e quantitativo dessas quantidades necessita-se de cálculos precisos de estrutura eletrônica.

Nos últimos anos, com o rápido crescimento dos supercomputadores, e do interesse no estudo de novos materiais, bem como o desenvolvimento de métodos mais eficientes, tornou-se possível realizar investigações teóricas da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas e hiperfinas de sistemas metálicos complexos, tal como impurezas em metais. Atualmente, várias abordagens vêm sendo usadas para o estudo destes problemas. Utilizam-se tratamentos distintos para o cálculo de sistemas metálicos com quebra de simetria, tendo-se alguns que usam supercélulas e outros que utilizam pequenos aglomerados com o defeito local e o restante do sólido sendo simulado através de condições de contorno[12]. Os métodos mais freqüentemente encontrados na literatura

utilizam *função de Green*, tais como o LMTO-GF (*Linear Muffin-Tin Orbitals - Green's Function*)[13] e o KKR-GF (*Korringan-Kohn-Rostocker - Green's Function*)[14]. Outro modo de tratar sistemas com quebra de periodicidade é efetuar os cálculos totalmente no espaço direto utilizando aglomerados muito grandes (em torno de 2000 átomos) para evitar efeitos de superfície. Seguindo este último tipo de abordagem, nosso grupo desenvolveu recentemente o método RS-LMTO-ASA[1,2,3], que é baseado no formalismo LMTO-ASA[15,16] e no método de recorrência[17]. Este método possibilita cálculos autoconsistentes de primeiros princípios no espaço direto, inclusive para sistemas com polarização de spin. Assim, podemos obter a estrutura eletrônica, e algumas propriedades locais a ela relacionadas, de sistemas metálicos com estrutura complexa.

Em particular para sistemas com estrutura não periódica e com um grande número de átomos a serem calculados autoconsistentemente, o método no espaço real apresenta a grande vantagem, em relação aos métodos usuais no espaço recíproco[18], de que o custo computacional cresce linearmente com o número de átomos a calcular de forma autoconsistente, enquanto que para os métodos tratados no espaço-$\vec{k}$ tem-se o custo computacional crescendo com potência entre 2 e 3 com relação a este número.

No estudo do sistema com uma impureza substitucional de Fe em hospedeiro Pd, temos por objetivo analisar o comportamento do momento magnético induzido nas várias vizinhanças de Pd, investigando assim os mecanismos de formação do momento magnético gigante. Para isto, realizamos cálculos deste sistema com até 5 camadas de vizinhos Pd incluídas de forma autoconsistente. Determinamos também algumas propriedades hiperfinas da impureza de Fe neste sistema. Comparamos nossos resultados com os dados existentes na literatura.

Neste contexto de investigação do comportamento magnético e hiperfino de sistemas constituídos por impurezas em metais de transição, recentes resultados experimentais[11,19,20,21] motivaram o estudo de sistemas com impurezas de Fe em hospedeiros metal de transição de estrutura *hcp* (Sc, Y, Ti e Zr). Através dessas medidas,

foi observado que a impureza de Fe em todos estes quatro hospedeiros ocupa dois sítios distintos e que estes sítios apresentam propriedades locais (magnéticas e hiperfinas) diferentes. Essas análises indicaram a presença de momento magnético local em um dos sítios, enquanto que no outro este é nulo. Também foi verificado que no sítio de Fe magnético o deslocamento isomérico assume valores positivos, e no sítio com ausência de momento magnético local encontra-se um valor negativo desta grandeza.

Neste trabalho realizamos cálculos dessas grandezas nos sistemas citados (em particular para impurezas substitucionais de Fe) procurando estabelecer quais as características magnéticas e hiperfinas estão associadas ao sítio substitucional de Fe. Comparamos, quando possível, nossos resultados com os obtidos por outros métodos. Os resultados para o deslocamento isomérico no sítio do Fe nestes hospedeiros, foram apresentados em artigo recente[22].

No próximo capítulo, apresentamos o formalismo LMTO-ASA descrito em termos de uma base canônica, de uma base genérica e destacamos duas bases em especial: a base ortogonal e a base mais localizada (*"tight-binding"*). No *Capítulo III* descrevemos o método autoconsistente de primeiros princípios no espaço direto utilizado na realização de nossos cálculos, o RS-LMTO-ASA.

No *Capítulo IV* apresentamos brevemente conceitos e modelos que serão utilizados nos cálculos de propriedades magnéticas e hiperfinas e na análise dos resultados.

No *Capítulo V* apresentamos e discutimos nossos resultados para o sistema com uma impureza substitucional de Fe em Pd. No *Capítulo VI* temos os resultados e as análises referentes aos sistemas com impurezas substitucionais de Fe em hospedeiros *hcp* (Sc, Y, Ti e Zr).

Finalmente, no *Capítulo VII* colocamos nossas conclusões.

II. O MÉTODO LMTO-ASA

Introdução

É sabido que as propriedades microscópicas de materiais em estado sólido podem ser entendidas, na maioria dos casos, através do estudo do comportamento de seus elétrons constituintes. Uma boa descrição de muitas das propriedades macroscópicas destes materiais é obtida levando-se em consideração unicamente os estados estacionários do sistema eletrônico. Uma razão para isto é o fato de que quando os movimentos nucleares ocorrem, são quase imediatamente seguidos pelos elétrons por serem estes últimos muito mais leves. Assim, podemos tratar separadamente os elétrons e núcleos (aproximação de *Born-Oppenheimer*[23]), e o problema reduz-se ao cálculo dos estados estacionários de um sistema de elétrons movendo-se em um campo eletrostático gerado por núcleos fixos, ou seja, a *"estrutura eletrônica"*.

O cálculo de estrutura eletrônica para um sólido consiste em encontrar os autoestados para um sistema de muitos férmions interagentes. No entanto, a solução exata deste problema não é computacionalmente viável, sendo necessária a utilização de métodos aproximativos, escolhidos convenientemente de acordo com o sistema a ser estudado.

Dentre as várias abordagens existentes para resolver esta questão, a grande maioria dos métodos procura tranformar os problemas de muitos corpos em problemas de um elétron, isto é, resolve-se a equação de *Schrödinger* para elétrons individuais movendo-se sob a ação do campo dos núcleos mais o campo médio gerado pelos outros elétrons. Este campo médio inclui as interações eletrostáticas e um termo que simula as energias de correlação e troca (*"exchange-correlation"*). Usualmente os potenciais referentes a estes campos médios são determinados por um processo autoconsistente, que descreveremos sucintamente a seguir.

Utilizando uma estimativa para o potencial iterativo total médio V, geralmente dado por uma superposição de potenciais atômicos, as funções de onda ψ_j e as energias E_j para cada elétron são obtidas através da solução da equação de *Schrödinger* para um elétron:

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

Com as funções de onda obtidas neste primeiro cálculo, encontramos a densidade eletrônica $\eta(\bar{r})$, definida como:

$$\eta(\bar{r}) \equiv \sum_j \left|\psi_j(\bar{r})\right|^2 \qquad \text{(II.2)}$$

A partir do valor de $\eta(\bar{r})$ determinamos o potencial eletrostático (V_E) correspondente resolvendo-se a equação de Poisson, que em unidades atômicas de *Rydberg* é dada por:

$$\nabla^2\ V_E(r) = -8\pi\,\eta(\bar{r}) \qquad \text{(II.3)}$$

A este potencial (V_E) adicionamos o termo de correlação e troca (V_{CT}), e a contribuição do núcleo do átomo em questão (V_N), obtendo assim um novo potencial corrigido V_c:

$$V_c = V_N + V_E + V_{CT}. \qquad \text{(II.4)}$$

Tomamos então uma nova estimativa para o potencial iterativo V como uma média ponderada do antigo e do novo potencial eletrônico corrigido. Determinam-se em seguida novas funções de onda ψ_j (usando a eq. II.1), seguindo-se com este processo iterativo até que o potencial inicial e o obtido a partir da densidade eletrônica difiram apenas de um valor pré-estabelecido, ou seja, até obter-se a autoconsistência.

Este processo autoconsistente esboçado acima é em geral usado juntamente com aproximações para o termo de correlação e troca. Uma das aproximações, aplicada com grande eficácia para metais é a aproximação de densidade local[24,25], onde a energia de correlação e troca é tomada como uma grandeza local que seja função da densidade de cargas em cada ponto.

Existem vários métodos para a determinação de estrutura eletrônica em sólidos. Podemos dividi-los em três classes: métodos que expandem as funções de onda em termos de ondas parciais dependentes da energia, como o KKR[14] *("Korringa-Kohn-Rostocker")*e o APW[26] *("Augment-Plane-Wave")*, métodos usando funções de base fixas, como o LCAO[27] *("Linear Combination of Atomic Orbitals")*, e os métodos lineares, como o LMTO[15,18] *("Linear Muffin-Tin Orbital")* e o LAPW[28] *("Linear Augment-PlaneWave")*.

Dentre esses, utilizamos no nosso desenvolvimento um método linear desenvolvido por *O.K. Andersen*[15,18] com o objetivo inicial de combinar algumas das características vantajosas existentes nos outros métodos. No método chamado LMTO o potencial considerado é do tipo *"Muffin-Tin"*, e o sólido e construído a partir da justuposição de esferas centradas nos vários sítios, como descrevemos posteriormente. Neste método toma-se os autoestados da equação de *Schrödinger* no cristal expandidos numa base fixa, isto é, uma base independente da energia. Esta base é construída através de uma combinação linear das soluções da equação de *Schrödinger* na esfera centrada no sítio R e de suas derivadas com relação à energia, todas calculadas para uma energia E_υ escolhida. Usando funções de base com estas características recaímos num problema de

autovalores, onde não são necessárias muitas funções de base para que os autoestados sejam bem descritos.

Neste trabalho, usamos o método RS-LMTO-ASA *("Real Space - Linear Muffin-Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation")* através do qual o problema autoconsistente de cálculo de estrutura eletrônica pode ser solucionado de maneira altamente satisfatória também na ausência de periodicidade.

O RS-LMTO-ASA é um método autoconsistente de primeiros princípios, isto é, não são utilizados parâmetros ajustáveis. É totalmente implementado no espaço direto (RS-*"Real Space"*)[1,29] e baseado no método LMTO (combinação linear de orbitais *"Muffin-Tin"*), em uma formulação mais localizada e dentro da aproximação da esfera atômica (ASA - *"Atomic Sphere Approximation"*), na qual substituimos cada célula de *Wigner-Seitz* por uma esfera de mesmo centro e volume, de forma que todo espaço seja preenchido por estas esferas. Os termos de correlação e troca são obtidos dentro da aproximação de densidade local por spin (LSDA)[30] *("Local Spin Density Approximation")*, e as densidades de estados locais são determinadas utilizando o *Método de Recorrência* na solução do problema de autovalores, como veremos posteriormente.

O esquema de espaço direto foi desenvolvido por nosso grupo com o objetivo de possibilitar o estudo de sistemas complexos e sem simetria. O aperfeiçoamento deste processo, tornando-o autoconsistente no potencial e de primeiros princípios[1], permitiu descrever com maior precisão a configuração local de um defeito isolado.

Apesar deste método ser aplicável a muitos tipos de problemas (impurezas metálicas[3,22,31], sistemas amorfos, vacâncias[32], ligas cristalinas[33] etc.) nos restringiremos a apresentar resultados para o caso de impurezas substitucionais 3d (em particular o ferro) em metais de transição.

Para apresentar o método RS-LMTO-ASA inicialmente descrevemos o formalismo LMTO-ASA, sendo que na seção II.1 apresentamos este formalismo decrito

em termos de uma base canônica; na seção II.2. procuramos descrevê-lo numa base genérica e em duas bases em particular: a base ortogonal e uma base localizada chamada *"tight-binding"*. Em seguida, no *Capítulo III*, descrevemos detalhes da implementação do procedimento autoconsistente de primeiros princípios para o cálculo de estrutura eletrônica no espaço direto.

O formalismo LMTO foi primeiramente desenvolvido na chamada base canônica (seção II.1). Posteriormente foi mostrado por *O.K. Andersen*[34] que este formalismo pode ser descrito em termos de várias outras bases. Assim, tem-se a liberdade de escolher a base que seja mais apropriada para tratar cada caso. Como veremos em seguida, para o nosso problema existem duas bases de maior interesse. Essas são a base ortogonal, onde as funções de onda são ortogonais entre si e a base mais localizada *("Tight Binding" (TB))* obtida de maneira a termos as interações entre os sítios vizinhos com o alcance menor possível (seção II.2).

No formalismo LMTO-ASA, para resolver a equação de *Schrödinger* para o cristal (eq. II.1), escrevemos as funções de onda ψ_j em termos de um conjunto de funções de base, $\{\chi_i\}$, independente da energia:

$$\psi_j = \sum_i \chi_i u_{i,j} \quad ; \qquad \text{(II.5)}$$

onde $u_{i,j}$ são os coeficientes desta expansão. Isto nos permite reduzir o problema eletrônico a um problema de autovalores do tipo:

$$(H - EO)u = 0 \quad , \qquad \text{(II.6)}$$

sendo H a matriz hamiltoniana e O a de sobreposição *("overlap")*, ambas independentes da energia e dadas por:

$$H_{ji} = \left\langle \chi_j \middle| (-\nabla^2 + V) \middle| \chi_i \right\rangle \tag{II.7}$$

$$O_{ji} = \left\langle \chi_j \middle| \chi_i \right\rangle \tag{II.8}$$

No LMTO-ASA são utilizadas algumas aproximações visando simplificar o problema de cálculo de estrutura eletrônica.

A primeira delas é a aproximação da esfera atômica (ASA - *"Atomic Sphere Approximation"*) que considera o cristal totalmente preenchido por esferas centradas em cada átomo do material, não sendo consideradas no cálculo as regiões entre as esferas (os interstícios) e as regiões de sobreposição entre elas *("overlaps")*. O raio de cada esfera, s, é dado por um valor apropriado obtido de modo que a soma dos volumes de todas as esferas seja igual ao volume ocupado pelos átomos no material. No caso de um material com apenas um tipo de átomo este será igual ao raio de *Wigner-Seitz* do sólido. Esta aproximação funciona muito bem para materiais densamente empacotados.

Uma outra aproximação está relacionada ao potencial. No LMTO-ASA toma-se em cada esfera centrada nos sítios R um potencial V_R esfericamente simétrico. Na aproximação ASA, onde não são considerados os intertícios, o potencial será dado por:

$$V = \sum_R V_R \tag{II.9}$$

Uma vez apresentadas as primeiras aproximações, sigamos com a determinação do conjunto de funções de base.

II.1. Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica

Obtenção da Base Canônica $\{\chi^0_{RL}\}$

A escolha do conjunto de funções de base $\{\chi_i\}$ deve ser feita de maneira conveniente para que tenhamos uma matriz hamiltoniana (eq. II.7) e uma matriz de sobreposição (eq. II.8) com as mínimas dimensões possíveis, isto é, esperamos obter um conjunto de funções de base mínimo onde apenas um orbital por valor de *"ℓ m"* seja suficiente para uma boa descrição do sistema. No caso dos metais de transição teremos nove orbitais por sítio (um *"s"*, três *"p"* e cinco *"d"*).

Para construirmos uma base com essas características consideramos inicialmente uma esfera isolada de raio *"s"* e centrada no sítio R. Tomamos um potencial que no interior desta esfera seja esfericamente simétrico e que fora dela seja constante. Ao potencial com tais características chamamos de *"muffin-tin"* (isolado) e está esquematizado na figura II.1.1.

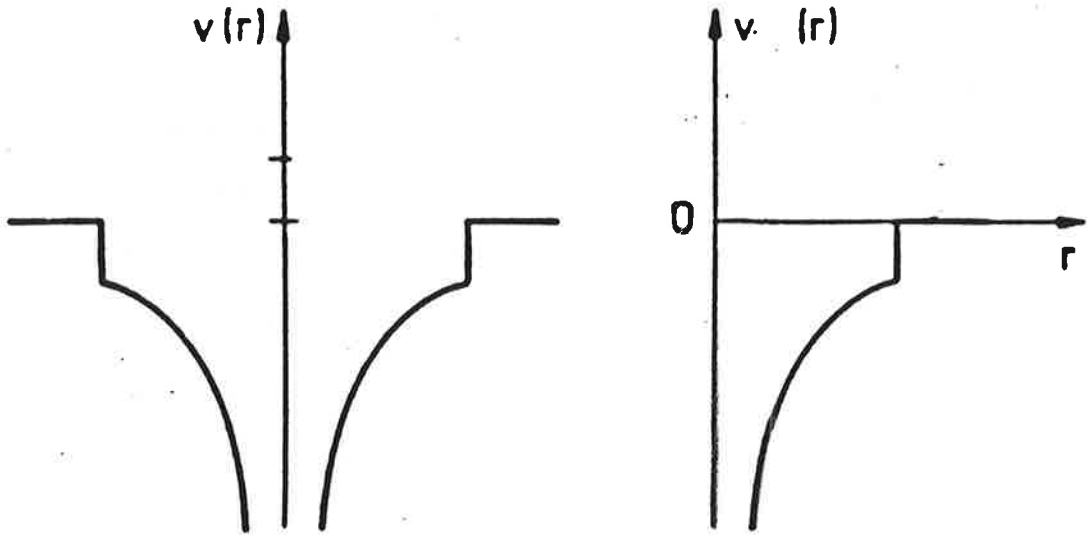


Figura II.1.1 *- O potencial "Muffin-Tin" (isolado) V(r)*[8].

A solução radial da equação de *Schrödinger* dentro dessa esfera R (potencial esfericamente simétrico) depende da forma da solução fora da esfera (potencial constante), através da imposição de condições de continuidade da função de base e de sua derivada no contorno (em $r = s$).

Assumimos que fora da esfera R mencionada o termo cinético é considerado igual a zero (esta hipótese é, em geral, bem razoável e é especialmente boa na aproximação ASA, visto que os intertícios não são considerados). Neste caso, a equação de *Schrödinger* fora da esfera, para o potencial nulo, reduz-se à equação de *Laplace*, cuja solução regular no infinito é dada por:

$$K_{RL}(r_R) = \left|\frac{\vec{r}_R}{a}\right|^{-\ell-1} Y_L(\hat{r}_R) \qquad \text{(II.1.1)}$$

onde $\bar{r}_R = \bar{r} - \bar{R}$, Y_L são os hamônicos esféricos com $L = \ell$, m; "a" é um fator de escala escolhido de acordo com a nossa conveniência (em geral, tomado como o raio de *Wigner-Seitz* do material) e $\ell = 0,1,2$ caracteriza, respectivamente, os orbitais ***s***, ***p*** e ***d***.

Passemos agora a analisar o cristal que, como já mencionamos, é construído através de uma justaposição de esferas centradas em cada átomo do material (aproximação ASA) com um potencial esfericamente simétrico no interior destas.

Uma boa escolha para a construção das funções de base para descrever esse sistema é tomarmos a função K_{RL}, relacionada ao sítio centrado em R, conforme descrita anteriormente para o potencial *"muffin-tin"* isolado, e substituir a parte de K_{RL} que penetra no interior das esferas centradas nos sítios $R' \neq R$ por funções relacionadas com a solução da equação de *Schrödinger* dentro destas esferas R' de modo que as derivadas logarítmicas nos contornos das esferas sejam contínuas.

Para fazer isto, em geral, procede-se da seguinte maneira.

As funções de base devem ser contínuas e diferenciáveis em todo o espaço. Assim, usamos um conjunto de funções que sirva para estabelecer as condições de contorno nas esferas quando tomarmos soluções da equação de *Schrödinger* para descrever o problema no interior das mesmas. Este conjunto de funções é denominado *"envelope"*.

No caso da base canônica o conjunto de funções envelope é definido pela função $K_{RL}(\bar{r}_R)$, dada anteriormente, e que pode ser reescrita como:

$$K_{RL}(\bar{r}_R) = k_{RL}(r_R)\, Y_L(\hat{r}_R) \qquad \text{(II.1.2a)}$$

onde a parte radial é dada por:

$$k_{RL}(r_R) = \left(\frac{r_R}{a}\right)^{-\ell-1} \qquad \text{(II.1.2b)}$$

O fato de esta função divergir na origem não é relevante, visto que ela servirá apenas para estabelecer o comportamento das funções de base canônica χ^0_{RL} no contorno das esferas (o índice *"0"* denota a base canônica).

Para a construção das funções de base canônica χ^0_{RL} substituímos a parte da funcão envelope (eqs. II.1.2) que entra nas esferas R' por funções relacionadas a solução da equação de *Schrödinger* dentro destas esferas para um potencial esfericamente simétrico a ser obtido por autoconsistência. Estas funções são ortogonais aos níveis de caroço na região do sítio R', constituindo uma excelente aproximação para a solução do problema nessa região.

Neste processo de substituição, como dito anteriormente, deve-se levar em consideração as condições de continuidade e diferenciabilidade no contorno das esferas. Assim este procedimento, chamado na literatura especializada de *"augment"*, é feito com auxílio da função envelope.

Como um próximo passo, a partir de agora vamos descrever como procedemos para realizar o *"augment"*.

Primeiramente, para efetuarmos a substituição proposta acima, é conveniente expandir a função envelope em torno de todos os sítios R', uma vez que a solução da equação de *Schrödinger* no interior da esfera é definida em torno de R'. Para isto, tomamos a parte de K_{RL} que se estende nas esferas centradas em $R' \neq R$ (chamaremos de K^0_{RL}), como uma expansão em termos das soluções da equação de *Laplace* regulares na origem e centradas em cada sítio $R'L'$, a saber[18]:

$$K^0_{RL} = -\sum_{R'L'} J^0_{R'L'}(r_{R'})\, S^0_{R'L',RL} \quad , \quad r > s \quad . \tag{II.1.3}$$

Nesta expressão, as funções $J^0_{R'L'}(r_{R'})$ são nulas fora das esferas R' e no interior das mesmas são dadas por:

$$J^0_{R'L'}(r_{R'}) = \frac{\left|\frac{\bar{r}_{R'}}{a}\right|^{\ell'}}{2(2\ell'+1)} Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \quad , \tag{II.1.4a}$$

onde definimos:

$$j^0_{R'\ell'}(r_{R'}) = \frac{1}{2(2\ell'+1)} \left|\frac{\bar{r}_{R'}}{a}\right|^{\ell'} \quad . \tag{II.1.4b}$$

Os coeficientes da expansão, $S^0_{RL,R'L'}$, dependem apenas das distâncias entre os sítios $\bar{R}$ e $\bar{R}'$, anulando-se em $R' = R$. S^0 é denominada matriz de estrutura canônica, e seus elementos são coeficientes da expansão da função K_{RL} em torno de R' e são dador por[34]:

$$S^0_{R'L',RL} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} G_{\ell'm',\ell m} \left|\frac{\bar{R}-\bar{R}'}{a}\right|^{-\ell'-\ell-1} Y^*_{\ell'+\ell,m'-m}(R-R') \quad , \tag{II.1.5a}$$

onde

$$G_{\ell'm',\ell m} = (-1)^{\ell+m+1} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)(\ell+\ell'+m'-m)!(\ell+\ell'-m'+m)!}{(2\ell'+2\ell+1)(\ell'-m')!(\ell'-m')!(\ell+m)!(\ell-m)!}\right]^{1/2} \tag{II.1.5b}$$

Assim, escrevemos a função envelope associada ao sítio R em todo o espaço, K_{RL}^{∞} , em termos de K_{RL} (eqs. II.1.2) centrada em R e da expansão nas demais esferas (eq. II.1.3):

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^{0}(r_{R'})\, S_{R'L',RL}^{0} \quad \text{, ou:} \tag{II.1.6a}$$

$$K_{RL}^{\infty} = k_{R\ell}^{(r_R)}\, Y_{L}^{(\hat{r}_R)} - \sum_{R'L'} j_{R'\ell'}^{0}(r_{R'})\, Y_{L'}^{(\hat{r}_{R'})}\, S_{R'L',RL}^{0} \tag{II.1.6b}$$

onde

$$k_{R\ell}(r_R) = \left|\frac{\bar{r}_R}{a}\right|^{-\ell-1} \quad , \tag{II.1.2b}$$

e

$$j_{R'\ell'}^{0}(r_{R'}) = \left|\frac{\bar{r}_{R'}}{a}\right|^{\ell'} \frac{1}{2(2\ell'+1)} \tag{II.1.4b}$$

Notamos que as funções $k_{R\ell}$ e $j_{R'\ell'}^{0}$ são definidas como nulas fora das esferas em que estão centradas.

Em notação vetorial de *Dirac* temos a função envelope dada por:

$$|K\rangle^{\infty} = |K\rangle - |J^{0}\rangle S^{0} \quad , \tag{II.1.6c}$$

onde $|K\rangle$, $|J^0\rangle$ e $|K\rangle^\infty$ são vetores linha com componentes $|K_{RL}\rangle$, $|J^0_{R'L'}\rangle$ e $|K_{RL}\rangle^\infty$, respectivamente. Similarmente, $\langle K|$, $\langle J^0|$ e ${}^\infty\langle K|$ são vetores coluna, enquanto S^0, ${}^\infty\langle K|K\rangle^\infty$ e etc. são matrizes. Observar que nesta notação vetorial as partes angulares estão incluídas.

Obtida a função envelope K^∞_{RL} prosseguimos a realização do *"augment"* efetuando uma segunda parte que, como já dito, consiste em substituir a parte da função envelope no interior das esferas por funções relacionadas às soluções da equação de *Schrödinger* dentro das mesmas (com o potencial esfericamente simétrico), conservando as condições impostas pela função envelope. Com este fim, procedemos da seguinte forma:

i) Resolvemos a equação de *Schrödinger* radial para o potencial esfericamente simétrico dentro de cada esfera R não equivalente do material obtendo soluções normalizadas $\varphi_{R\ell}(r,E)$.

Tomamos o valor de $\varphi_{R\ell}(r,E)$ e de sua derivada com relação à energia, para uma dada energia $E = E_{\nu,R\ell}$ fixa, mas de escolha arbitrária, e definimos:

$$\varphi_{R\ell}(r) = \varphi_{R\ell}(r,E_\nu) \quad , \tag{II.1.7}$$

$$\dot{\varphi}_{R\ell}(r) = \frac{\partial}{\partial E}\varphi_{R\ell}(r,E)\Big|_{E=E_\nu} \tag{II.1.8}$$

onde a omissão do índice de energia significa tomar $E = E_\nu$.

Assim, podemos escrever a base independente da energia, tomando-se a função de base, $\chi_{RL}^{0\,\infty}$, em todo o espaço como uma combinação linear de $\varphi_{R\ell}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$, a saber:

$$\chi_{RL}^{0\,\infty}(\vec{r}_R) = \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}(r_{R'})Y_{L'}(\hat{r}_{R'})\alpha_{R'L',RL} + \varphi_{R'\ell'}(r_{R'})Y_{R'\ell'}(\hat{r}_{R'})\beta_{R'L',RL} \; ; \qquad \text{(II.1.9a)}$$

ou em notação vetorial:

$$\left|\chi^0\right\rangle^{\infty} = \left|\dot{\varphi}\right\rangle\alpha + \left|\varphi\right\rangle\beta \qquad \text{(II.1.9b)}$$

As funções $\varphi_{R\ell}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$ são definidas como zero fora da esfera R a que se referem. Neste trabalho tomamos sempre as partes angulares, dadas pelos harmônicos esféricos, $Y_L(\hat{r}_R)$, em torno do sítio R, definidas como normalizadas à unidade.

Cabe ressaltar algumas propriedades referentes a estas funções $\varphi_{R\ell}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$, que havíamos mencionado anteriormente.

No apêndice A, mostramos que assumindo que $\varphi_{R\ell}(E,r)$ seja normalizada à unidade na esfera R obtem-se que $\varphi_{R\ell}(E,r)$ é ortogonal a $\dot{\varphi}_{R\ell}(E,r)$. E, sendo estas propriedades válidas para qualquer energia E dada, também serão válidas para $E = E_\nu$. Pode-se mostrar[35] que as funções $\dot{\varphi}_{R'\ell'}(r)$ e $\varphi_{R'\ell'}(r)$ são aproximadamente ortogonais aos estado de caroço *("core")* na esfera R', e assim a função de base, $\chi_{RL}^{0\,\infty}$ (eq. II..1.9a) será ortogonal aos estados do caroço dentro de todas as esferas R'.

Desse modo, os autovalores ψ_j (eq. II.5) podem ser descritos em termos de um conjunto com um número não muito grande de funções de base.

ii) Os coeficientes da combinação linear que definem a função de base canônica $\chi_{RL}^{0\,\infty}$ (eq. II.1.9a) são determinados de forma que $\chi_{RL}^{0\,\infty}$ obedeça às condições de contorno impostas pela função envelope K_{RL}^{∞}. Para isto, convém expressar $\chi_{RL}^{0\,\infty}$ em termos de funções centradas em R e de expansões em outras esferas R', de forma análoga à K_{RL}^{∞} (eq. II.1.6b). De acordo com a notação da literatura temos[18]:

$$\chi_{RL}^{0\,\infty}(\bar{r}_R) = \varphi_{R\ell}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'\ell'}^{0}(r_R)Y_{L'}(\hat{r}_{R'})h_{R'L',RL}^{0} \qquad \text{(II.1.10a)}$$

onde

$$\dot{\varphi}_{R'\ell'}^{0}(r_{R'}) = \dot{\varphi}_{R'\ell'}(r_R) + \varphi_{R'\ell'}\, o_{R'\ell'}^{0} \qquad \text{(II.1.10b)}$$

ou

$$\chi_{RL}^{0\,\infty}(\hat{r}_R) = \varphi_{RL}(r_R)Y_L(r_R) + \sum_{R'L'} \left[\dot{\varphi}_{R'\ell'}(r_R) + \varphi_{R'\ell'}(r_R)\, o_{R'\ell'}^{0}\right] Y_{L'}(r_{R'})h_{R'L',RL}^{0}\ ; \qquad \text{(II.1.10c)}$$

onde as funções $\varphi_{R\ell}$ *e* $\dot{\varphi}_{R\ell}$ estão restritas à esfera centrada em R e o índice "∞" denota que a função se estende em todo o espaço.

Em notação vetorial de *Dirac* as expressões acima ficam:

$$\left|\chi^{0}\right\rangle^{\infty} = \left|\varphi\right\rangle + \left|\dot{\varphi}^{0}\right\rangle h^{0} \qquad \text{(II.1.11a)}$$

com

$$\left|\dot{\varphi}^{0}\right\rangle^{\infty} = \left|\dot{\varphi}\right\rangle + \left|\varphi\right\rangle o^{0} \qquad \text{(II.1.11b)}$$

ou

$$\left|\chi^0\right\rangle^\infty = |\varphi\rangle(1+o^0h^0)+|\dot{\varphi}\rangle h^0 \quad , \qquad \text{(II.1.11c)}$$

onde $|\varphi\rangle, \left|\dot{\varphi}^0\right\rangle, \left|\chi^0\right\rangle^\infty$, etc. são vetores linha com componentes $|\varphi_{RL}\rangle$, etc. e h^0 e o^0 são matrizes. Novamente, nesta notação vetorial as partes angulares estão incluídas, e estas, dadas pelos por harmônicos esféricos em torno do sítio R estão normalizadas à unidade.

Comparando as equações II.1.9b e II.1.11c que definem $\left|X^0\right\rangle^\infty$, vemos que estas são análogas com a seguinte relação entre os coeficientes da expansão linear:

$$\alpha = (1+o^0h^0) \qquad \text{(II.1.12a)}$$

e

$$\beta = h^0 \qquad \text{(II.1.12b)}$$

Ressaltamos que, como K_{RL}^∞ (eq. II.1.6b) e $X_{RL}^{0\,\infty}$ (eq. II.1.10c) são funções escritas como expansões de um centro em momento angular, então para a determinação de h^0 *e* o^0 o *"augment"* é reduzido ao casamento contínuo e diferenciável nos raios das esferas. Tomando-se estas considerações em seguida apresentamos como determinar as matrizes h^0 *e* o^0 que definem a base canônica.

Determinação das Matrizes h^0 e o^0 na Base Canônica

Conforme proposto anteriormente, para determinar as matrizes h^0 *e* o^0 devemos conectar as funções radiais da função envelope, $k_{R\ell}(r)$ e $j_{R\ell}^0(r)$, definidas como:

$$k_{R\ell}(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^{-\ell-1} \quad , \tag{II.1.2b}$$

$$j^{0}_{R\ell}(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^{\ell} \frac{1}{2(2\ell+1)} \quad , \tag{II.1.4b}$$

a uma combinação linear de $\varphi_{R\ell}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$ de tal forma que essas funções caiam uma sobre a outra no contorno da esfera, $r = s$.

Para fazer isto, utilizamos a expressão usual em termos de *"wronskianos"* para o casamento de uma função *f(r)* com uma combinação linear de duas funções *a(r)* e *b(r)* em um dado ponto $r = s$, a saber[35]:

$$f(r) \rightarrow [a(r)W(f,b) - b(r)W(f,a)]W(a,b)^{-1} \tag{II.1.13}$$

onde *W(a,b)* é a matriz diagonal chamada de *"wronskiano"* de *a* e *b* é dado por:

$$W(a,b) = s^2[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)], \tag{II.1.14a}$$

ou

$$W(a,b) = s\,a(s)\;b(s)[D\{b\} - D\{a\}] \tag{II.1.14b}$$

Nesta última expressão utilizamos a notação *D{f}* para denotar a derivada logarítmica de uma função *f(r)* em $r = s$, ou seja:

$$D\{f\} = s\frac{f'(s)}{f(s)}$$

Através das relações acima, obtém-se os seguintes valores para h^0 e o^0 (35):

$$h^0 = \left[\frac{-W(k,\varphi)}{W(k,\dot{\varphi}^0)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^0,\varphi)\, S^0\, W(j^0,\varphi)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{(II.1.15)}$$

e

$$o^0 = -\frac{W(j^0,\dot{\varphi})}{W(j^0,\varphi)} \qquad \text{(II.1.16)}$$

Nestas expressões omitimos os índices RL para não carregar a notação. O coeficiente h^0 é uma matriz com elementos $h^0_{RL,R'L'}$, e o^0 é uma matriz diagonal com elementos $o^0_{R\ell}$.

De posse dos coeficientes o^0 e h^0, a base canônica $\left|\chi^0\right\rangle^\infty$ está completamente determinada:

$$\left|\chi^0\right\rangle^\infty = |\varphi\rangle(1 + o^0 h^0) + |\dot{\varphi}\rangle h^0 \qquad \text{(II.1.11c)}$$

Expressão para Matriz h^0 em Termos de Parâmetros Relevantes na Base Canônica (Parâmetros de Potencial)

No LMTO-ASA é comum escrever o coeficiente h^0 da função de base separado em termos que dependem do potencial e outros que não dependem deste.

Com este fim introduzimos os parâmetros C^0 e Δ^0 na equação para h^0 (eq. II.1.15), ou seja:

$$h^0_{RL,R'L'} = (C^0_{R\ell} - E_{\nu R\ell})\delta_{R,R'}\delta_{L,L'} + \Delta^{0\,1/2}_{R\ell}\, S^0_{RL,R'L'}\, \Delta^{0\,1/2}_{R'L'} \qquad \text{(II.1.17)}$$

onde

$$C^0_{R\ell} = E_{\nu R\ell} - \frac{W(k_{R\ell}, \varphi_{R\ell})}{W(k_{R\ell}, \dot{\varphi}^0_{R\ell})} \qquad \text{(II.1.18)}$$

e

$$\Delta^{0\,1/2}_{R\ell} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^0_{R\ell}, \varphi_{R\ell}) \quad . \qquad \text{(II.1.19)}$$

Pelas equações acima temos h^0 expresso em termos da matriz S^0 (eqs. II.1.5) com elementos que dependem somente das posições atômicas e independem dos potenciais nas esferas atômicas e de seus raios; e dos parâmetros C^0 e Δ^0 que dependem das condições de contorno nas esferas através dos *"wronskianos"* e, portanto, dependem do potencial. Estes são denominados *parâmetros de potencial*.

Os *"wronskianos"* que aparecem nas definições acima para C^0 e Δ^0 são matrizes diagonais. Assim, as matrizes C^0 e Δ^0 também serão diagonais.

Obtenção da Hamiltoniana H^0 e da Matriz de Sobreposição, O^0, na Base Canônica em Termos de h^0 e o^0

A partir das funções de base podemos obter a matriz hamiltoniana H^0 e a de *"overlap"* O^0 nesta base canônica:

$$H^0 = {}^{\infty}\left\langle \chi^0 \middle| -\nabla^2 + V \middle| \chi^0 \right\rangle^{\infty}, \tag{II.1.20}$$

e

$$O^0 = {}^{\infty}\left\langle \chi^0 \middle| \chi^0 \right\rangle^{\infty} \tag{II.1.21}$$

Substituindo-se $\left|\chi^0\right\rangle^{\infty}$ (eq. II.1.11c) nas expressões acima e usando-se propriedades das funções $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$ (ver apêndice A) obtemos H^0 e O^0 em termos de h^0 e o^0 [16,35], ou seja:

$$H^0 = h^0 + h^{0^+} o^{0^+} h^0 + E_\nu O^0, \tag{II.1.22}$$

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^+ + (o^0 h^0)^+ o^0 h^0. \tag{II.1.23}$$

Nessas equações termos muito pequenos, da ordem de (h^0 + ph^0) com $p_{RL} = \left|\dot{\varphi}^2_{RL}\right\rangle$, foram desprezados.

De posse das equações acima para H^0 e O^0 podemos escrever a equação secular do LMTO:

$$(H^0 - E_j O^0) u_j^0 = 0, \qquad \text{(II.1.24)}$$

a partir da qual encontramos os autovalores. Esta expressão é análoga à equação II.6, porém agora para o caso particular da base canônica.

Observamos que em princípio o problema estaria solucionado, pois é justamente através da resolução dessa equação que a estrutura eletrônica do material é determinada. No entanto, o procedimento de espaço direto só será viável se a matriz hamiltoniana for localizada e esta característica não está garantida ao utilizarmos a base canônica. Isto porque a matriz de estrutura na base canônica S^0 que está relacionada com a hamiltoniana (ver eqs. II.1.15 e II.1.22), tem um decaimento muito lento com a distância (proporcional $r^{-(2\ell+1)}$; conforme a eq. II.1.5a), estendendo-se por várias camadas de vizinhos, principalmente no caso das bandas $s(\ell = 0)$ e $p(\ell = 1)$. Desta forma, se S^0 não é localizada a matriz hamiltoniana na base canônica não terá curto alcance, tornando extremamente complicado o cálculo em espaço direto, que é o de nosso interesse. Para contornar essa questão, na próxima seção, mostraremos como realizar transformações de base, permitidas no formalismo LMTO, de modo a obter funções mais apropriadas ao problema.

II.2. Formalismo LMTO-ASA numa Base Genérica e nas Bases mais Localizada e Ortogonal

Nesta seção vamos verificar como proceder para efetuar uma mudança de base dentro do formalismo LMTO-ASA. De início, apresentaremos uma mudança para uma base genérica, depois particularizaremos para o caso das bases mais localizada e da ortogonal. Isto é feito com o objetivo de escrever as matrizes hamiltoniana e de *"overlap"* em termos de novas funções de base mais convenientes para o problema a ser tratado.

Na seção anterior verificamos que, em geral, a construção da base no LMTO-ASA é feita escolhendo-se primeiramente o conjunto de funções *"envelope"* que irá estabelecer a continuidade das funções de base em todo o espaço e também determinará o alcance destas funções.

Assim, para obter uma nova base, usualmente se constrói primeiramente um novo conjunto de funções *"envelope"*. Este novo conjunto pode ser dado por uma justaposição de funções *"envelope"* da base canônica. Em seguida, procede-se analogamente à construção da base canônica, realizando o *"augment"*, onde nas regiões interiores as esferas centradas nos sítior R' o conjunto de funções *"envelope"* é substituído por combinações de funções regulares $\varphi_{R\ell}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$.

Base Genérica

Passaremos agora a trabalhar na representação LMTO geral. Esta é caracterizada pelo parâmetro Q^G, denominado *parâmetro de mistura*.

Nesta representação genérica (denotada pelo superescrito *"G"*) a função *"envelope"* $K_{RL}^{G\infty}$ é dada, em analogia ao caso canônico, por:

$$K_{RL}^{G\infty}(\hat{r}_R) = K_{RL}(\hat{r}_R) - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^{G}(\hat{r}_{R'})\, S_{R'L',RL}^{G} \qquad \text{(II.2.1)}$$

A nova base é obtida misturando uma fração $Q_{R'\ell'}^{G}$ de solucões irregulares $K_{R'L'}(\hat{r}_R)$ às soluções nas esferas R', ou seja:

$$J_{R'L'}^{G}(\hat{r}_{R'}) = J_{R'L'}^{0}(\hat{r}_{R'}) - K_{R'L'}(\hat{r}_{R'})\, Q_{R'\ell'}^{G} \qquad \text{(II.2.2a)}$$

Separando a parte angular, podemos definir:

$$J_{R'L'}^{G}(\hat{r}_{R'}) = j_{R'\ell'}^{G}(r_{R'})\, Y_{L'}(\hat{r}_{R'})\ , \qquad \text{(II.2.2b)}$$

onde a função $j_{R'\ell'}^{G}(\hat{r}_{R'})$ é obtida utilizando as equações II.1.4 para $J_{R'L'}^{0}(\hat{r}_{R'})$e as equações II.1.2 para $K_{R'L'}(r_{R'})$, isto é:

$$j_{R'\ell'}^{G}(r_{R'}) = j_{R'\ell'}^{0}(r_{R'}) - k_{R'\ell'}(r_R)\, Q_{R'\ell'}^{G} \qquad \text{(II.2.2c)}$$

Em notação vetorial, a função *"envelope"* na base genérica é escrita como:

$$\left|K^G\right\rangle^{\infty} = |K\rangle - \left|J^G\right\rangle S^G \qquad \text{(II.2.3a)}$$

onde

$$\left|J^G\right\rangle = \left|J^0\right\rangle - |K\rangle\, Q^G \qquad \text{(II.2.3b)}$$

Nesta expressão, $\left|K^G\right\rangle^\infty$, $\left|J^G\right\rangle$, etc. são vetores linha com componentes $\left|K^G_{RL}\right\rangle^\infty$, $\left|J^G_{RL}\right\rangle$ etc. e novamente $\left|K_{RL}\right\rangle$ e $\left|J^0_{RL}\right\rangle$ se anulam fora da esfera R. O parâmetro Q^G é uma matriz diagonal definida para cada átomo não equivalente do material com elementos Q^G_ℓ.

Devido ao fato de as funções que definem a base genérica e a base canônica estarem relacionadas através de uma mistura, elas podem ser obtidas umas a partir das outras. Assim, comparando as equações II.1.6 com as II.2.3 obtemos a matriz de estrutura genérica S^G em termos da matriz de estrutura canônica S^0 original:

$$S^G = S^0\left(1 - Q^G\, S^0\right)^{-1} \qquad \text{(II.2.4)}$$

onde 1 é a matriz unitária. E a relação entre as funções é dada por:

$$\left|K^G\right\rangle^\infty = \left|K\right\rangle^\infty\left(1 - Q^G\, S^0\right)^{-1} \qquad \text{(II.2.5)}$$

Fica claro portanto que, como frisamos na introdução desta seção, a função *"envelope"* da base genérica é obtida como uma combinação linear de funções de base canônica. E, como S^0 é uma constante, a particular base é definida pelo parâmetro de mistura Q^G.

Procedendo de modo exatamente análogo ao que fizemos para a base canônica, definimos a função de base $\left|\chi^G\right\rangle^\infty$ na representação geral em termos de parâmetro h^G e o^G, a saber:

$$\left|\chi^G\right\rangle^\infty = \left|\varphi\right\rangle + \left|\dot{\varphi}^G\right\rangle h^G \quad , \qquad \text{(II.2.6)}$$

e

$$\left|\dot{\varphi}^G\right\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\, o^G \quad . \tag{II.2.7}$$

Ou na forma:

$$\left|\chi^G\right\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle\left(1 + o^G h^G\right) + |\dot{\varphi}\rangle\, h^G \tag{II.2.8}$$

Esses parâmetros h^G e o^G são determinados pelo processo de *"augment"* obtendo-se de forma análoga ao caso canônico o seguinte:

$$h^G = -\frac{W(k,\varphi)}{W\left(k,\dot{\varphi}^G\right)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W\left(j^G,\varphi\right) S^G\, W\left(j^G,\varphi\right)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}, \tag{II.2.9}$$

e

$$o^G = -\frac{W\left(j^G,\dot{\varphi}\right)}{W\left(j^G,\varphi\right)}, \tag{II.2.10}$$

onde o^G é uma matriz diagonal com elementos $o^G_{R\ell}$ e h^G é uma matriz com elementos $h^G_{RL,R'L'}$ (suprimimos os índices $R\ell m$ nas equações acima, para não carregar a notação).

Com a expressão de $\left|\chi^G\right\rangle^{\infty}$ em termos de h^G e o^G (eqs. II.2.6 e II.2.7), podemos determinar as matrizes hamiltoniana (H^G) e de *"overlap"* (O^G) na base genérica[18], a saber:

$$O^G = {}^{\infty}\left\langle\chi^G\middle|\chi^G\right\rangle^{\infty} = 1 + o^G h^G + \left(o^G h^G\right)^{+} + \left(o^G h^G\right)^{+} o^G h^G\,, \tag{II.2.11}$$

e

$$H^G = {}^{\infty}\left\langle \chi^G \middle| -\nabla^2 + V \middle| \chi^G \right\rangle^{\infty} = h^G + (o^G h^G)^+ h^G + E_\nu O^G \qquad \text{(II.2.12)}$$

Analogamente ao que foi feito na base canônica, nas expressões acima para O^G e H^G, termos muito pequenos foram desprezados.

Vamos analisar agora a expressão de o^G (eq. II.2.10). Substituindo-se a definição de j^G (eq. II.2.2c) na expressão de o^G, obtemos:

$$o^G = -\frac{W\left(j^G, \dot{\varphi}\right)}{W\left(j^G, \varphi\right)} = -\frac{W\left(j^0, \dot{\varphi}\right) - W(k, \dot{\varphi})Q^G}{W\left(j^0, \varphi\right) - W(k, \varphi)Q^G} \qquad \text{(II.2.13)}$$

Vemos pela expressão acima, que os parâmetros o^G e Q^G estão diretamente relacionados, ou seja, definindo-se um o outro está automaticamente definido. Por exemplo, escolhendo-se $Q^G = 0$, obtemos o parâmetro o^G da base canônica (eq. II.1.16).

O procedimento desenvolvido nesta seção nos dá expressões de $\left|\chi^G\right\rangle^{\infty}$, H^G e O^G para o LMTO-ASA válidas para qualquer valor do parâmetro Q^G (ou de o^G). Com isso, proseguiremos definindo outras bases de interesse escolhendo valores convenientes de Q^G (ou de o^G).

Base mais Localizada - *"tight binding"*

Por termos a liberdade de escolha do parâmetro Q^G de acordo com a nossa conveniência, podemos determinar um valor para Q^G de forma que a base em questão seja a mais localizada possível, isto é, de forma que as interações entre os vizinhos

mais próximos sejam suficientes para uma boa descrição do sistema. Observando as equações II.2.4 e II.2.5, que definem a base genérica, verificamos que esta será localizada se a matriz estrutura $S^G_{RL,R'L'}$ for de curto alcance, ou seja, $S^G_{RL,R'L'}$ deve ligar apenas sítios próximos.

A matriz hamiltoniana descrita em termos dessa base mais localizada possibilita o uso do *Método de Recorrência* (ver apêndice B) que é conveniente para se tratar problemas no espaço direto.

O.K. Andersen e O. Jepsen(18) determinaram valores para Q^G de forma que a matriz de estrutura $S^G = S^0(1-Q^G S^0)^{-1}$ (eq. II.2.4) fosse o mais localizada possível. Eles verificaram que os valores obtidos para Q^G de forma a tornar a base localizada apresentam a conveniente propriedade de serem independentes do tipo de estrutura considerada e a matriz de estrutura obtida para esses valores decai exponencialmente com a distância entre os sítios. Passaremos a denotar os parâmetros da base *"tigth-binding"*, (obtida tomando-se $Q^G = \overline{Q}$ que localiza a base) por quantidades com superscrito barra. Os valores de $\overline{Q}$ encontrados são(18):

$$\overline{Q}_s = 0{,}3485 \qquad \text{(II.2.14a)}$$

$$\overline{Q}_p = 0{,}05303 \qquad \text{(II.2.14b)}$$

$$\overline{Q}_d = 0{,}010714 \qquad \text{(II.2.14c)}$$

No caso caso de metais, em geral, tem-se interesse somente nos orbitais *s*, *p* e *d* e então considera-se $\overline{Q}_\ell = 0$ para $\ell > 2$.

Observando a equação II.2.4, verificamos que, ao tomarmos valores constantes para $\overline{Q}$ (eq. II.2.14), a matriz $\overline{S}$ passa a depender somente da estrutura do material através de S^0.

Nesta base *"tight-binding"* a equação de autovalores é dada por:

$$\left(\overline{H} - E\overline{O}\right)\overline{u} = 0 \quad .$$

Esta pode ser reescrita em termos dos parâmetros $\overline{h}$ e $\overline{o}$, determinados através das equações II.2.9 e II.2.10, para valores de $\overline{Q}$ definidos acima. Fazendo uso das equações II.2.11 e II.2.12 e trocando h^G e o^G respectivamente por $\overline{h}$ e $\overline{o}$, obtemos:

$$\left(\overline{H} - E\overline{O}\right)\overline{u} = \left[\overline{h} + \overline{h}^{+}\overline{o}^{+}\overline{h} + E_{\nu}\overline{O} - E\overline{O}\right]\overline{u} = 0$$

$$\left[\overline{h} + \overline{h}^{+}\overline{o}^{+}\overline{h} + \left(E_{\nu} - E\right)\left(1 + \overline{o}\overline{h} + \left(\overline{o}\overline{h}\right)^{+} + \left(\overline{o}\overline{h}\right)^{+}\overline{o}\overline{h}\right)\right] = 0 \quad , \qquad \text{(II.2.15)}$$

Base Ortogonal

Uma outra base de particular interesse é a base ortogonal. Esta é encontrada exigindo-se que a matriz de *"overlap"* seja igual à matriz identidade. Isto simplifica o nosso trabalho de determinar os autovetores e autovalores da equação $\left(H^G - EO^G\right)u^G = 0$.

Da equação II.2.11 vemos que, se tomarmos um valor de Q^G tal que $o^G = 0$ e desprezarmos termos muito pequenos, obtemos para a matriz de *"overlap"* $O^G = 1$ e a base será ortogonal. Denotaremos a base ortogonal por parâmetros sem índice superior. A matriz Hamiltoniana assim escolhida é dada por (ver eq. II.2.12):

$$H = h + E_{\nu} \quad . \qquad \text{(II.2.16a)}$$

e portanto a equação de autovalores será escrita na forma:

$$Hu = E\,u\ ,$$

ou

$$(h + E_\nu)u = E\,u\ .$$

Em decorrência disto obtemos:

$$h = E - E_\nu \qquad \text{(II.2.16b)}$$

Para o caso usual, o^G não é rigorosamente zero, mas é pequeno e temos a relação:

$$h^G \cong E - E_\nu \qquad \text{(II.2.16c)}$$

Esta relação pode ser usada em geral para avaliar a ordem de grandeza dos termos da hamiltoniana.

Escrevendo H em termos dos chamados parâmetros de potencial na base ortogonal $(C,\ \Delta$ e $Q)$ obtemos a expressão:

$$H = C + \Delta^{1/2}\, S \Delta^{1/2}\ ; \qquad \text{(II.2.17)}$$

onde

$$C = E_\nu - \frac{W(k,\varphi)}{W(k,\dot{\varphi})} \quad \text{e} \qquad \text{(II.2.18)}$$

$$\Delta^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j,\varphi) \qquad \text{(II.2.19)}$$

A matriz de estrutura S é dada por (ver eq. II.2.6):

$$S = S^0(1 - QS^0)^{-1} \ , \qquad \text{(II.2.20)}$$

com o parâmetro Q, obtido para a escolha $o^G = 0$ (ver eq. II.2.13), assumindo o valor:

$$Q = \frac{W(j^0, \dot{\varphi})}{W(k, \varphi)} \ . \qquad \text{(II.2.21)}$$

Pelas equações acima verificamos que, ao contrário de S^0 e $\overline{S}$, S tem uma dependência com o material em estudo. Esta dependência é devida ao parâmetro Q,. pois, por depender das condições de contorno na esfera através do *"wronskiano"*, ele é função do potencial, logo, não é o mesmo para todos os materiais e varia ao longo das regiões do mesmo. Assim, a expressão para H (eq. II.2.17) em termos de parâmetros de potencial na base ortogonal não pode ser dividida em uma parte dependente e outra independente do potencial.

Para determinarmos a base ortogonal tomamos $o^G = 0$ e trocamos, por analogia, h^G por h nas equações II.2.6 e II.2.5, obtendo:

$$|\chi\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h \ , \qquad \text{(II.2.22)}$$

Substituindo-se o valor de $h = H - E_\nu$ (eq. II.2.16), teremos:

$$|\chi\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (H - E_\nu) \ . \qquad \text{(II.2.23a)}$$

Escrevendo-se a equação acima em termos dos autovalores de H, ficamos com:

$$|\chi\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle(E - E_{\nu}) \qquad \text{(II.2.23b)}$$

É interessante notar que no LMTO-ASA as funções de base na base ortogonal são dadas por uma expansão em série de *"Taylor"* até primeira ordem em energia das ondas parciais $|\varphi(E,r)\rangle$ em torno de uma dada energia E_{ν}.

Representação Ortogonal da Matriz Hamiltoniana Expressa em Termos de Parâmetros da Representação "Tight-Binding"

Os procedimentos desenvolvidos anteriormente nos mostram que a escolha da função envelope genérica (eqs. II.2.2) introduz, através da matriz diagonal Q^G (ou de o^G), uma liberdade de escolha da base quer seja a ortogonal ($o^G = 0$), ou a base *"tight-binding"* (Q^G constante, eqs. II.2.14), ou outra base qualquer. Para tratarmos problemas no espaço direto observamos que tanto a base ortogonal (simplificando o problema de autovalores) quanto a base *"tight-binding"* (possibilitanto o uso do *Método de Recorrência*) apresentam características vantajosas para tratar o problema. Porém, não parece ser possível fazer uma escolha conveniente de Q^G de tal forma que a base seja ao mesmo tempo localizada e ortogonal, sem utilizar alguma aproximação.

Assim, apresentaremos algumas aproximações que nos permitem ober uma hamiltoniana ortogonal em termos de parâmetros de potencial da representação *"tight-binding"*.

Com este objetivo vamos primeiramente expressar a hamiltoniana ortogonal ($H = h + E_{\nu}$; eq. II.2.16a) em termos da base geral. Isto pode ser feito comparando os termos em $|\dot{\varphi}\rangle$ nas bases $|\chi\rangle^{\infty}$ (eq. II.2.22) e $|\chi^G\rangle^{\infty}$ (eq. II.2.8), obtendo-se:

$$h = h^G \left(1 + o^G h^G\right)^{-1} \tag{II.2.24}$$

Nota-se que esta relação é válida para qualquer base $\left|\chi^G\right\rangle^{\infty}$. Portanto a hamiltoniana na base ortogonal em termos da base *"tight-binding"* pode ser escrita como:

$$H = \bar{h}\left(1 + \bar{o}\,\bar{h}\right)^{-1} + E_V \tag{II.2.25}$$

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

$$H = E_V + \bar{h}\,(1 - \bar{o}\,\bar{h} + \bar{o}\,\bar{h}\,\bar{o}\,\bar{h} + \ldots) \tag{II.2.26a}$$

ou

$$H = E_V + \bar{h} + \bar{h}\,(-\bar{o}\,\bar{h} + \bar{o}\,\bar{h}\,\bar{o}\,\bar{h} + \ldots) \tag{II.2.26b}$$

Como vimos anteriormente, em geral podemos utilizar a relação $\bar{h} \cong E - E_V$ (eq. II.2.16c) para avaliar a ordem de grandeza dos termos da hamiltoniana. Usando este fato e considerando que na maioria dos casos podemos tomar termos até primeira ordem em $\left(E - E_V\right)$, podemos escrever:

$$H \approx E_V + \bar{h} \tag{II.2.27}$$

Cabe ressaltar que usando a hamiltoniana na H dentro desta aproximação (eq. II.2.27) obteremos resultados corretos em energia até primeira ordem de $(E - E_\nu)$. Através da equação II.2.26b nota-se que a inclusão de mais termos apenas irá aumentar a precisão à medida que nos afastamos da energia E_ν, ou seja, usando-se H na forma dada pela equação II.2.27 as regiões de validade do LMTO-ASA se restringem àquelas em torno de E_ν[18].

No espaço direto, dentro do formalismo LMTO-ASA, utilizamos para a hamiltoniana a representação ortogonal escrita em termos dos parâmetros de potencial *"tight-binding"* $(\overline{C}, \overline{\Delta}, \overline{Q})$ e numa aproximação de primeira ordem de $(E - E_\nu)$ (ver eqs. II.2.9 e II.2.27), ou seja:

$$H = \overline{C} + \overline{\Delta}^{1/2}\, \overline{S}\, \overline{\Delta}^{1/2} \qquad \text{(II.2.28a)}$$

ou

$$H_{RL,R'L'} = \overline{C}_{R\ell}\, \delta_{R,R'}\, \delta_{L,L'} + \overline{\Delta}^{1/2}_{R\ell}\, \overline{S}_{RL,R'L'}\, \overline{\Delta}^{1/2}_{R'L'} \qquad \text{(II.2.28b)}$$

com $\overline{C}_{R\ell}$ e $\overline{\Delta}_{R\ell}$ obedecendo respectivamente às equações II.2.29 e II.2.30 a seguir, e $\overline{S} = S^0\left(1 - \overline{Q}S^0\right)^{-1}$, onde $\overline{Q}$ assume os valores expostos nas equações II.2.14.

$$\overline{C} = E_\nu - \frac{W(k,\varphi)}{W(k,\dot{\overline{\varphi}})} \quad \text{ou} \qquad \text{(II.2.29a)}$$

$$\overline{C}_{R\ell} = E_\nu - \frac{W(k_{R\ell}, \varphi_{R\ell})}{W(k_{R\ell}, \dot{\overline{\varphi}}_{R\ell})} \quad , \text{ e} \qquad \text{(II.2.29b)}$$

$$\overline{\Delta}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W\left(\bar{j},\varphi\right) \quad \text{ou} \tag{II.2.30a}$$

$$\overline{\Delta}_{R\ell}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W\left(\bar{j}_{R\ell},\, \varphi_{R\ell}\right) \tag{II.2.30b}$$

Os parâmetros de potencial na base ortogonal $\left(C_{R\ell},\, \Delta_{R\ell},\, Q_{R\ell}\right)$ estão diretamente relacionados com a solução da equação de *Schrödinger* em cada esfera R (dentro da aproximação ASA) e são calculados nos códigos LMTO-ASA de espaço $\vec{k}$ usuais[18]. Estes parâmetros se encontram tabelados na literatura para metais de transição e são o ponto de partida para tratamentos não autoconsistentes parametrizados[35]. Como veremos, também no nosso procedimento autoconsistente são esses os parâmetros diretamente fornecidos. Assim, no RS-LMTO-ASA é necessário encontrar uma expressão que relacione os parâmetros C, Δ e Q da representação ortogonal, com os parâmetros $\overline{C}$, $\overline{\Delta}$ e $\overline{Q}$ da representação *"tight-binding"*.

No Apêndice C mostramos que os parâmetros da base mais localizada (ou de uma base genérica) podem ser escritos em termos dos parâmetros da base ortogonal $\left(C,\, \Delta \text{ e } Q\right)$, de acordo com a seguinte relação (ver eq. C.16):

$$\frac{\overline{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[1 - \left(Q - \overline{Q}\right)\frac{C - E_\nu}{\Delta}\right] = \frac{\overline{C} - E_\nu}{C - E_\nu} \tag{II.2.31}$$

O cálculo da hamiltoniana H de primeira ordem na base ortogonal expressa em termos de parâmetros da base *"tight-binding"* pode ser separado em duas partes. Uma parte depende do potencial em cada esfera e consiste na obtenção dos parâmetros

$\overline{C}_{R\ell}$ e $\overline{\Delta}_{R\ell}$ (onde estes representam respectivamento o centro e a largura da banda e relativa ao sítio R) que serão usados na hamiltoniana H. A outra parte depende da estrutura do material, e consiste no cálculo da matriz de estrutura $\overline{S}$ que, como vimos, está relacionada com a distância entre os sítios e estabelece a conexão entre os mesmos.

Na próxima seção apresentaremos como se resolve autoconsistentemente o problema de autovalores no material para esta hamiltoniana H.

III. MÉTODO AUTOCONSISTENTE DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NO ESPAÇO DIRETO (RS-LMTO-ASA)

Introdução

Nesta seção apresentamos o procedimento autoconsistente de primeiros princípios no espaço direto utilizado no RS-LMTO-ASA para a determinação da estrutura eletrônica de sistemas complexos.

Este procedimento pode ser dividido em dois processos autoconsistentes entrelaçados. Um obtém o potencial e os correspondentes parâmetros de potencial da base ortogonal $(C_\ell,\ \Delta_\ell$ e $Q_\ell)$ para cada esfera não equivalente, através da resolução da equação de *Schrödinger* dentro das esferas *"Muffin-Tin"* (MT), para valores dados dos momentos da densidade de estados, $m_{R\ell}^{(n)}$, e condições no contorno. Esta é a chamada *"parte atômica"* (seção III.1).

No outro processo procura-se resolver o problema de autovalores do sistema como um todo usando os parâmetros de potencial obtidos na *"parte atômica"*. São encontradas então as soluções da equação de *Schrödinger* no material e as densidades de estados correspondentes, ou seja, obtem-se a estrutura eletrônica. Esta parte é denominada *"parte geral"* e será discutida na seção III.2.

Esse procedimento deve ser realizado de forma autoconsistente até que a variação dos momentos da densidade de estados e das condições de contorno nas esferas entre duas iterações consecutivas, sejam inferiores a uma certa quantidade pré-estabelecida.

Como neste trabalho apresentamos um estudo de impurezas substitucionais em metais de transição, discutiremos na seção III.3 as particularidades do RS-LTMO-ASA para tratar perturbações locais.

III.1. Cálculo Autoconsistente nas Esferas "Muffin-Tin" - Parte Atômica

Vamos inicialmente definir algumas grandezas normalmente fixadas pela parte geral e que são importantes na resolução da *"Parte Atômica"*. Essas quantidades sãos os momentos $m_{R\ell}^{(n)}$ da densidade de estados local $(N_{RL}(E))$ relativos a energia $E_{\nu,R\ell}$ (ver eq. III.1.1) e a derivada logarítmica, D_ν, da solução da equação de *Schrödinger*, $\varphi_{R\ell}^{(r)}$, no contorno da esfera.

Os momentos de ordem "n" da densidade de estados local, referidos acima, são definidos como:

$$m_{R\ell}^{(n)} = \int_{-\infty}^{EF} \left(E - E_{\nu,R\ell}\right)^n N_{R\ell}(E)dE \qquad \text{(III.1.1)}$$

É bom ressaltar que o momento de ordem zero, $m_{R\ell}^{(0)}$, nos fornece a ocupação de cada orbital. Visto que visamos descrever a parte ocupada da banda, escolhemos $E_{\nu,R\ell}$ como sendo o centro de gravidade da mesma nessa região e, portanto, o primeiro momento, $m_{R\ell}^{(1)}$, será nulo.

A derivada logarítmica D_ν normalmente pode divergir. Assim, utilizamos o parâmetro P_ℓ $(\ell = s,p,d)$ para expressar as condições de contorno em cada esfera. Este parâmetro é definido em termos de D_ν conforme a relação abaixo[18]:

$$P_\ell = -\frac{1}{\pi} arctg(D_\nu) + 0.5 \quad , \qquad \text{(III.1.2)}$$

onde P_ℓ está restrita a valores positivos $(0 \langle P_\ell \langle 1)$.

Pode-se mostrar que[36] o potencial esférico, V_R, dentro de cada esfera centrada em R e os correspondentes parâmetros de potencial ($C_{R\ell}$, $\Delta_{R\ell}$, $Q_{R\ell}$) ficam univocamente determinados, a menos de uma constante, se as quantidades definidas acima, $m_{R\ell}^{(n)}$ e P_ℓ, forem dadas. A constante referida anteriormente é fixada tomando-se o potencial nulo no contorno das esferas.

Usualmente os métodos autoconsistentes existentes para a determinação da estrutura eletrônica de um sólido baseiam-se na variação do potencial entre duas iterações consecutivas. No entanto, as quantidades $m_{R\ell}^{(n)}$ e P_ℓ definem o potencial e é comum no LMTO-ASA e suas versões usar esses parâmetros em lugar do potencial nos critérios de convergência do procedimento autoconsistente.

Obtenção do Potencial e dos Parâmetros de Potencial Correspondentes para Valores Dados de $m_{R\ell}^{(n)}$ e P_ℓ

Uma vez definidas as quantidades $m^{(n)}$ e P_ℓ passemos a descrever o processo através do qual são obtidos o potencial e os parâmetros de potencial, para cada uma das esferas não equivalentes do cristal, compatíveis com valores dados destas quantidades.

Como vimos no capítulo II, o potencial na esfera de *"Wigner-Seitz"* está relacionado com a distribuição de carga $\eta_R(r)$ no interior da mesma.

Pode-se mostrar que fixados os valores dos momentos da densidade de estados $\left(m_{R\ell}^{(0)}, m_{R\ell}^{(1)} = 0, m_{R\ell}^{(2)}\right)$ e do parâmetro P_ℓ podemos obter a média esférica da densidade eletrônica, $\eta_R(r)$, dentro da esfera centrada em R, através da expressão[18]:

$$\eta_{R(r)} = \frac{1}{4\pi}\sum_{\ell}\left[m_{R\ell}^{(0)}\varphi_{R\ell}^{2} + m_{R\ell}^{(2)}\left\{\dot{\varphi}_{R\ell}^{2} + \varphi_{R\ell}\ddot{\varphi}_{R\ell}\right\}\right] \qquad \text{(III.1.3)}$$

onde $\ddot{\varphi}_{R\ell}$ é a segunda derivada em relação à energia da solução radial da equação de *Schrödinger* dentro da esfera, $\varphi_{R\ell}$, ambas avaliadas na energia $E_{\nu,R\ell} = E_{\nu}$.

Tomando-se uma estimativa inicial para $\varphi_{R\ell}$ e usando os valores fixados para os momentos $\left(m_{R\ell}^{(0)} \text{ e } m_{R\ell}^{(2)}\right)$ calculamos a média esférica da densidade eletrônica pela equação acima (eq. III.1.3).

Tendo as densidades de carga podemos calcular o potencial eletrostático $V_E(r)$ resolvendo-se a equação de Poisson (eq. II.3). A este potencial V_E adicionamos o termo de correlação e troca V_{CT} que também é função da densidade eletrônica local, obtido através da aproximação de densidade local - *"Local-Density-Approximation - LDA"*[24,25]. Somamos ainda a contribuição V_N do núcleo do átomo em questão:

$$V_N = -\frac{2Z}{r} \qquad \text{(III.1.4)}$$

A partir destes potenciais obtemos o potencial total na esfera, V_R, dado por:

$$V_R = V_N + V_E(\eta_R(r)) + V_{CT}(\eta_R(r)) \qquad \text{(III.1.5)}$$

Com este potencial resultante e as condições de contorno expressas em termos de P_ℓ, fixado no início do processo, podemos obter as funções de onda, $\varphi_{R\ell}(r,E)$ resolvendo a equação de *Schrödinger* dentro na esfera R:

$$\left(-\nabla^2 + V_R\right)\varphi_{R\ell}(r,E) = E\varphi_{R\ell}(r,E) \qquad \text{(III.1.6a)}$$

Sendo esta equação válida para qualquer energia. Para a energia $E_{\nu,R\ell}$ em particular, ela toma a forma:

$$\left(-\nabla^2 + V_R\right)\left|\varphi_{R\ell}(r)\right\rangle = E_{\nu,R\ell}\left|\varphi_{R\ell}(r)\right\rangle \qquad \text{(III.1.6b)}$$

De posse da função $\varphi_{R\ell}(r)$ e de suas derivadas em relação a energia, $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$ e $\ddot{\varphi}_{R\ell}(r)$, e dos momentos da densidade de estados (fixados no início do processo), podemos calcular a nova densidade eletrônica $\eta_R(r)$ através da relação III.1.3.

Neste ponto verificamos se a diferença entre o novo e o antigo valor da densidade eletrônica é menor que uma quantia previamente estipulada. Em caso positivo alcançamos a convergência. Caso contrário, fazemos uma média ponderada entre o novo valor de $\eta_R(r)$ e o antigo, na forma:

$$\eta_R = \beta\, \eta_{R_{novo}} + (1-\beta)\, \eta_{R_{antigo}} \qquad \text{(III.1.7)}$$

onde β é um parâmetro que pode variar entre zero e um ($0 < \beta \leq 1$). Obtém-se assim uma nova estimativa para a densidade eletrônica. Repetimos o processo iterativo até que o resultado seja satisfatório (diferença entre duas iterações consecutivas menor que um valor pré-estabelecido). Ocorrendo isto ficam determinados $\varphi_{R\ell}$ autoconsistentes para o conjunto de valores $m_{R\ell}^{(0)}$, $m_{R\ell}^{(1)} = 0$, $m_{R\ell}^{(2)}$ e P_ℓ.

Com as funções $\varphi_{R\ell}(r)$, sua derivada $\dot{\varphi}_{R\ell}(r)$ e as condições de contorno dados por P_ℓ determinamos os parâmetros de potencial $C_{R\ell}$, $\Delta_{R\ell}$ e $Q_{R\ell}$ na base

ortogonal. $C_{R\ell}$ e $\Delta_{R\ell}$ estão relacionados, respectivamente, ao centro e a largura da banda e $Q_{R\ell}$ é calculado de tal forma que o = 0, definidos na seção II.2. Este procedimento é repetido para todos os sítios não equivalentes do sistema, obtendo-se os valores de $C_{R\ell}$, $\Delta_{R\ell}$ e $Q_{R\ell}$ para cada caso.

Na figura III.1.1 está representada esquematicamente a *"parte atômica"* do método autoconsistente de espaço direto dentro do formalismo LMTO-ASA.

Outro aspecto importante a ser observado é que, quando resolvemos a *"parte atômica"* nós tomamos V_R nulo na superfície de cada esfera R. Assim, além da parte atômica devemos calcular o potencial de *Madelung*, que fornece as correções que devem ser inseridas por não havermos considerado em cada esfera a distribuição de cargas nos sítios vizinhos e também a contribuição eletrônica da esfera situada no próprio sítio. Ou seja, somamos também o termo eletrostático[33]:

$$V_{ES}^{i} = \sum_{j \neq i} \frac{2DQ(j)}{\left|\bar{R}_i - \bar{R}_j\right|} + \frac{2DQ(i)}{R_{WS}} \quad , \qquad \text{(III.1.8)}$$

onde $\left|\bar{R}_i - \bar{R}_j\right|$ é a distância entre os sítios "i" e "j", R_{WS} é o raio de *Wigner-Seitz*, e $DQ(i)$ é a transferência de carga encontrada no sítio "i", que explicaremos mais adiante como é calculada no caso de perturbações locais (seção III.3).

O potencial V_{ES} tem como efeito deslocar a escala de energia, alterando a energia "E_ν" para "$E_\nu + V_{ES}$" e o parâmetro *"C"* (relacionado aos centros das bandas) para "$C + V_{ES}$".

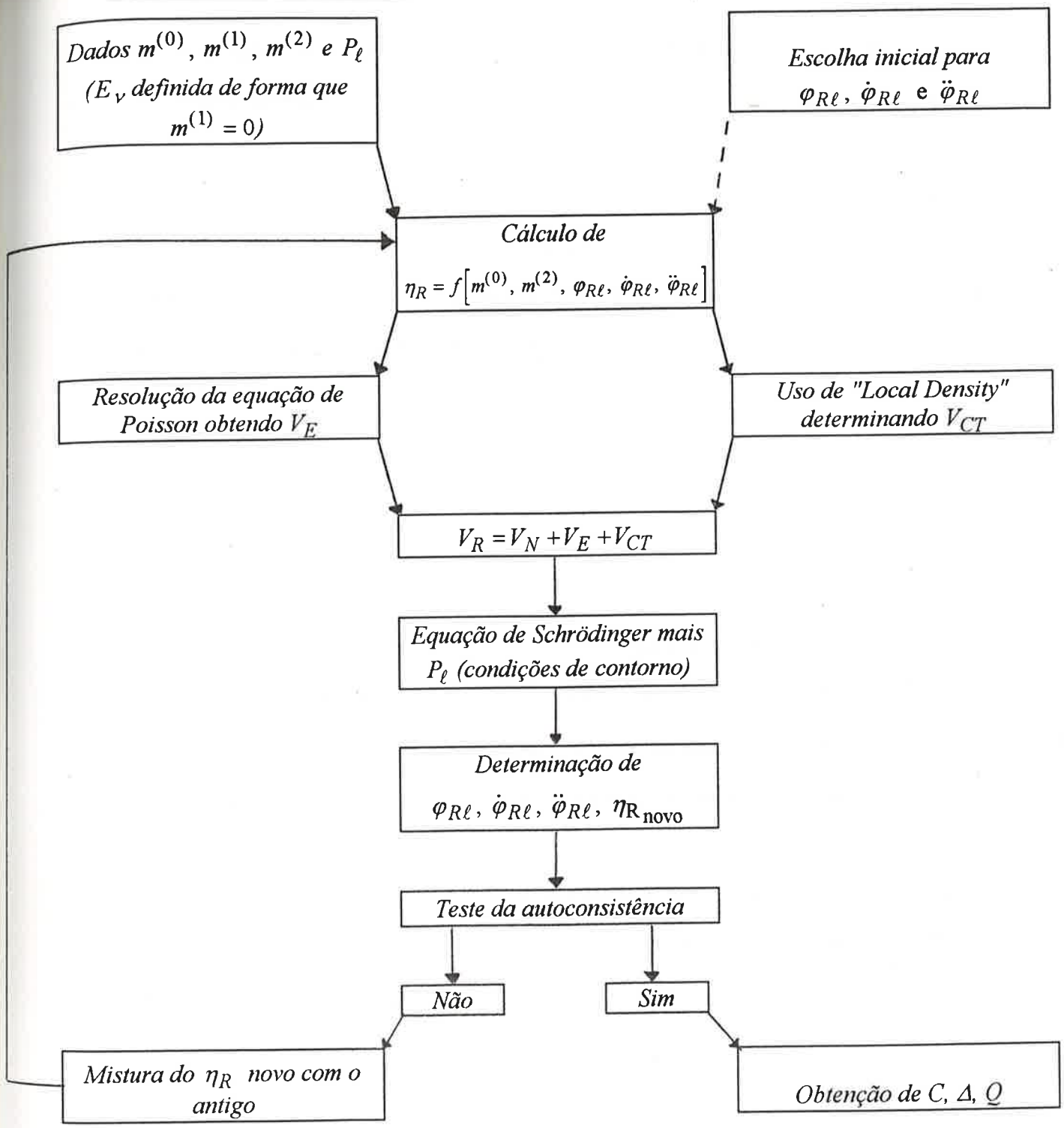


Figura III.1.1. *Esquema da parte "atômica" do formalismo RS-LMTO-ASA.*

III.2. Cálculo Autoconsistente na Equação de Schrödinger no Material - Parte Geral

Na parte geral do processo autoconsistente de espaço direto tem-se por objetivo solucionar o problema de autovalores usando os parâmetros de potencial calculados na parte atômica e obter a estrutura eletrônica. Com este fim, tomamos a hamiltoniana na base ortogonal, H, porém escrita em termos de parâmetros *"tight-binding"* (TB) usando a aproximação de primeira ordem em $E - E_\nu$, como definida na seção II.2:

$$H = \overline{C} + \overline{\Delta}^{1/2}\ \overline{S}\ \overline{\Delta}^{1/2} \qquad \text{(II.2.28a)}$$

onde os parâmetros $\overline{C}$ e $\overline{\Delta}$ são obtidos a partir dos parâmetros ortogonais pela relação (II.2.31). Devido ao fato dos valores de $\overline{Q}$, (parâmetro de mistura na base TB), serem constantes e independentes da estrutura do material (definidos nas equações II.2.14), podemos dividir o problema de encontrar a hamiltoniana autoconsistente, H, em duas partes independentes.

A primeira parte diz respeito à estrutura do material, ou seja, as posições relativas das esferas *"Muffin-Tin"*, e consiste na determinação da matriz de estrutura localizada $\overline{S}$ (eq. II.2.4):

$$\overline{S} = S^0 \left(1 - \overline{Q}\, S^0\right)^{-1} .$$

A matriz $\overline{S}$ tem dimensões 9N x 9N, onde N é o número de átomos no cristal (geralmente da ordem de 1000) e 9 é o número de orbitais de base (sendo um s, três p e cinco d), e para obtê-la devemos calcular a matriz inversa acima. No entanto, devido

ao caráter local de $\overline{S}$ podemos considerar um *"cluster"* bem menor (cerca de 20 átomos) em torno de cada sítio, reduzindo o problema à inversão de uma matriz de dimensões 180 ×180 (equivalente a 20 átomos com 9 orbitais cada).

Na equação para $\overline{S}$, a constante de estrutura para a base canônica S^0 que relaciona os vários sítios do material (eqs. II.1.5) tem seus valores tabelados na literatura(34). O parâmetro $\overline{Q}$ é dado por constantes independentes do potencial (eqs. II.2.14) e assim no processo autoconsistente que utilizamos temos que a estrutura permanece invariante durante todo o cálculo e portanto $\overline{S}$ pode ser obtida uma única vez e de forma independente.

Construída a matriz $\overline{S}$, a parte seguinte depende do potencial e consiste em encontrar os parâmetros de potencial $\overline{C}_\ell$ e $\overline{\Delta}_\ell$, os quais modificam a cada iteração. Para isto, tomamos uma estimativa inicial para os parâmetros $\overline{C}_\ell$ e $\overline{\Delta}_\ell$ (obtidas a partir de cálculos da parte atômica para valores de $m_{R\ell}^{(n)}$ e P_ℓ apropriados) para cada esfera não equivalente, ou seja, com densidade de estados distintas e construímos a hamiltoniana H (eqs. II.2.28). Em nossos cálculos, H é uma matriz $9N \times 9N$.

Obtida H o próximo passo consiste em resolver o problema de autovalores:

$$(H - E)u = 0$$

e determinar a densidade de estados local, LDOS, referente a cada sítio R não equivalente e cada orbital $L = \ell$, m destes sítios, que é denotada por $N_{RL}(E)$. Isto é feito utilizando-se o método de recorrência(17) no espaço real aliado ao terminador de Beer e Pettifor(37) (ver no apêndice B). Cabe enfatizar que o *Método de Recorrência* será eficiente somente se H tiver uma característica esparsa. Isto é garantido por utilizarmos uma matriz hamiltoniana expressa em termos de parâmetros TB, com a constante de estrutura $\overline{S}$ relacionando apenas primeiros vizinhos.

Com as densidades de estados projetadas, $N_{RL}(E)$, calculamos os momentos $m_{R\ell}^{(n)}$ da LDOS (eq. III.1.1) para a energia $E_{\nu,R\ell}$. Esta energia, como já vimos, é encontrada tomando-se o primeiro momento da parte ocupada da banda, $m_{R\ell}^{(1)}$, nulo.

Obtidos os momentos da densidade de estados necessitamos do parâmetro de potencial P_ℓ, que como já vimos, nos dá as condições de contorno para cada esfera. A derivada logarítmica, D_ν, pode ser expressa em termos dos parâmetros de potencial, obtendo-se a seguinte expressão para P_ℓ(33):

$$P_\ell = -\frac{1}{\pi} arctg\left\{1+(2\ell+1)\left[\frac{Q_\ell^{-1}}{2(2\ell+1)}\cdot\frac{C_\ell - E_\nu}{C_\ell - E_\nu - \Delta Q_\ell^{-1}} - 1\right]\right\} + 0.5 \quad , \qquad \text{(III.2.1)}$$

onde observa-se que P_ℓ depende de E_ν, C, Q e Δ. Assim, na primeira iteração toma-se uma estimativa inicial para P_ℓ e posteriormente utiliza-se o novo valor de E_ν encontrado na iteração em questão e os parâmetros C, Δ e Q da iteração anterior.

De posse dos momentos da densidade de estados ($m^{(0)}$ e $m^{(2)}$), do parâmetro P_ℓ e da energia E_ν os cálculos referentes à *"parte atômica"* podem então ser desenvolvidos, fornecendo novos C, Δ e Q na base ortogonal. Paralelamente à *"parte atômica"* calculamos o potencial V_{ES}.

Tendo então os novos C_ℓ, Δ_ℓ, Q_ℓ, $E_{\nu\ell}$ na base ortogonal e V_{ES} podemos obter, pela relação II.2.31 os novos $\overline{C}_\ell$ e $\overline{\Delta}_\ell$ na base TB. Com estes construimos uma nova *H*amiltoniana H (eqs. II.2.28) e usando o método de recorrência resolvemos o problema de autovalores e obtemos uma nova LDOS. Calculamos então novos momentos, E_ν e P_ℓ. Neste ponto testamos a autoconsistência, verificando se há variações significativas nos valores dos momentos e de P_ℓ. Se as variações forem superiores a uma certa quantidade pré-estabelecida fazemos uma média ponderada entre

os valores novos e os antigos para os momentos da LDOS e P_ℓ. Com o resultado dessa média, repete-se todo o procedimento até a autoconsistência ser atingida, ou seja, até que os valores dos momentos e do parâmetro P_ℓ, obtidos através da resolução do problema de autovalores, difiram dos momentos $m^{(n)}$ e de P_ℓ que geraram a hamiltoniana por um valor inferior a uma quantidade previamente estabelecida.

Na figura III.2.1 está representada esquematicamente a parte geral do cálculo RS-LMTO-ASA de primeiros princípios.

Tendo-se a descrição geral do processo autoconsistente, discutiremos na próxima seção (III.3) especificidades que foram implementadas no RS-LMTO-ASA de modo a tratar perturbações locais.

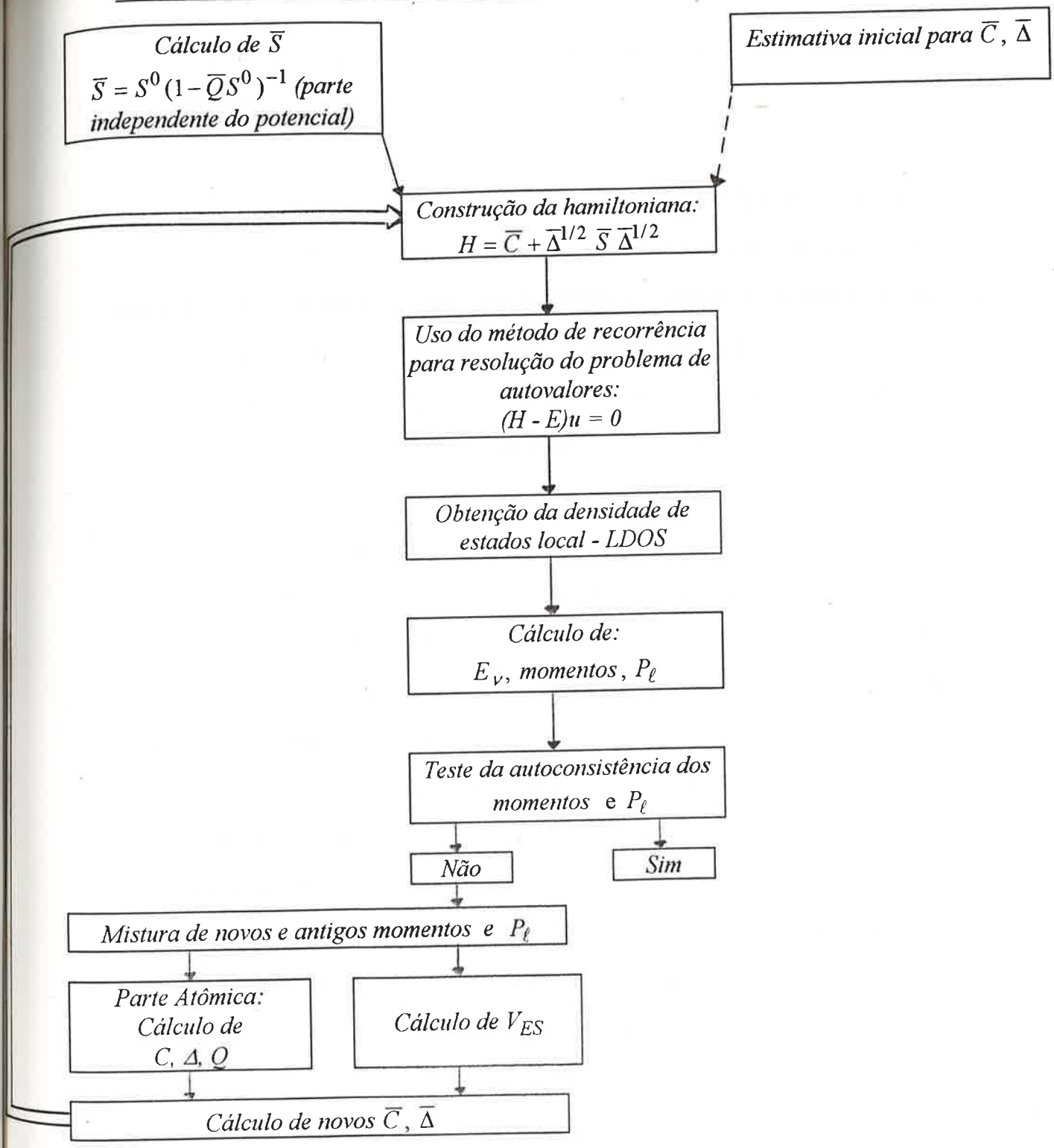


Figura III.2.1. *Esquema da parte geral do formalismo RS-LMTO-ASA.*

III.3. Adaptações ao Processo Autoconsistente no Caso de um Defeito Isolado

Dentro do processo autoconsistente no RS-LMTO-ASA cabe especificar como é obtido o *nível de Fermi*, E_F, para o sistema. Normalmente para o material cristalino o *nível de Fermi* é obtido preenchendo-se as bandas até o número de elétrons de valência do material. No entanto, para o caso de um defeito isolado, como o de impurezas substitucionais, o *nível de Fermi* do sistema perturbado é fixado pelo *nível de Fermi* do hospedeiro na ausência de perturbação. Isso é bastante razoável, pois temos apenas uma perturbação local e a contribuição do potencial eletrostático, neste caso, vai a zero longe da região perturbada.

Tendo-se verificado qual o *nível de Fermi* para o caso do sistema com um defeito isolado, discutiremos como podemos realizar o procedimento autoconsistente para obter as ocupações e os momentos da densidade de estados local em cada sítio na presença de uma impureza substitucional.

Usualmente nos cálculos via RS-LMTO-ASA para impurezas (ou outros defeitos isolados) utilizamos a inclusão dos átomos por etapas no cálculo autoconsistente[29]. Este mecanismo é usado devido ao fato de a impureza alterar principalmente os átomos do hospedeiro que estiverem mais próximos de seu sítio, enquanto que os mais distantes praticamente não se modificam e deverão convergir mais rapidamente pois seus parâmetros serão muito próximos aos do material puro.

Assim, esta inclusão por etapas no procedimento autoconsistente para o caso de impurezas substitucional é feita da seguinte forma:

Inicialmente calculamos os parâmetros de potencial para o hospedeiro puro, sem perturbação e encontra-se o *nível de Fermi* que, como já dito, permanecerá fixo. Em seguida, substitui-se num sítio aproximadamente central um átomo do hospedeiro pela impureza e mantendo os hospedeiros com os parâmetros do material

puro, resolve-se o problema de autovalores através do *Método de Recorrência* e obtêm-se os momentos da densidade de estados local (LDOS) neste sítio da impureza, etapa à qual denominamos *"sítio único"*. Caso haja uma carga extra na impureza, assumimos que esta foi transferida da primeira camada de vizinhos em torno da impureza. Então, obtemos o V_{ES} no sítio da impureza para esta configuração de cargas. Obtidos os momentos da LDOS com a energia de *Fermi* do hospedeiro puro, calculamos os novos parâmetros de potencial no sítio da impureza. Assim, temos uma nova hamiltoniana H, com a qual calcula-se os novos momentos da LDOS. Repete-se este procedimento até autoconsistência no sítio da impureza, ou seja, até convergirmos os momentos da LDOS para a impureza, mantidos os parâmetros de potencial para os sítios do hospedeiro, nos valores do hospedeiro puro.

Chegando a este ponto, pode-se incluir a primeira camada de vizinhos da impureza no cálculo autoconsistente. Utiliza-se inicialmente para a impureza os parâmetros convergidos no sítio único e para os primeiros vizinhos os parâmetros do material puro. Encontra-se a LDOS para a impureza e sua primeira camada de vizinhos. Calcula-se, então, a ocupação para ambos, preenchendo as bandas até o *nível de Fermi* do hospedeiro puro. Novamente, assume-se que a carga extra foi originada da camada seguinte de vizinhos e obtem-se o potencial V_{ES} (eq. III.1.8) para impureza e primeira camada com esta nova distribuição. Assim, construímos uma nova hamiltoniana e assim sucessivamente até à convergência da impureza junto com a primeira camada de vizinhos.

A inclusão de novas camadas que são submetidas ao processo descrito acima é continuada até que a transferência de carga entre a região considerada no cálculo e a camada imediatamente posterior seja inferior a uma quantidade previamente estipulada. Adotamos este critério para a convergência do sistema como um todo porque estamos tratanto sistemas neutros e assim esta transferência de carga aparece somente quando o cálculo ainda não atingiu a convergência. Portanto, quando incluímos todos os átomos no cálculo as transferências de carga ficam balanceadas e atingimos a neutralidade de carga.

Mesmo com essa inclusão por etapas, ainda é muito demorada a convergência devido ao tempo de computação gasto na parte do programa que calcula a fração continuada no método de recorrência (ver apêndice B). Portanto, foi desenvolvido nos cálculos RS-LMTO-ASA[29] um artifício denominado *"banda rígida"*. Este considera que quando estamos próximos de atingir a convergência, pode-se supor que a forma da banda esteja próxima da final e então realiza-se iterações onde o formato da banda é mantido fixo. E assim, são deslocados apenas os centros das bandas (*"Shift"* de banda rígida) para calcular as novas ocupações. Deste modo, obtem-se melhores parâmetros de potencial para a próxima iteração sem que seja necessário fazer todos os cálculos de uma iteração completa. Este procedimento é utilizado somente para acelerar o processo, obtendo-se estimativas razoáveis a baixo custo. Cabe colocar que somente consideramos o sistema convergido quando a autoconsistência é obtida através de uma interação completa, sem o uso da *"banda rígida"*.

IV. MOMENTO MAGNÉTICO LOCAL E INTERAÇÕES HIPERFINAS

Neste capítulo apresentamos uma visão geral de conceitos e modelos que serão utilizados nos cálculos de propriedades magnéticas e hiperfinas e na análise dos resultados.

Na seção IV.1 daremos ênfase aos modelos que procuram estabelecer critérios para o surgimento do momento magnético em metais.

Na seção IV.2 apresentamos de forma breve as interações hiperfinas eletrostáticas ou magnética entre o núcleo atômico e sua vizinhança que utilizaremos em nossa análise.

IV.1. Momento Magnético Local em Metais de Transição

Para sistemas constituídos por impurezas tipo metal de transição em metais de transição hospedeiros uma das questões que tem sido investigada tanto experimental quanto teoricamente relaciona-se com o aparecimento ou não de momento magnético local na impureza.

No início da década de 60, *B.T. Matthias et al.*(38) e *A.M. Clogston et al.*(5) realizaram medidas sistemáticas para obter o momento magnético local em impurezas de Fe em hospedeiros metais de transição. Como podemos ver da figura IV.1 foi verificada a existência de momento magnético local na impureza para alguns dos sistemas enquanto para outros o momento se anula.

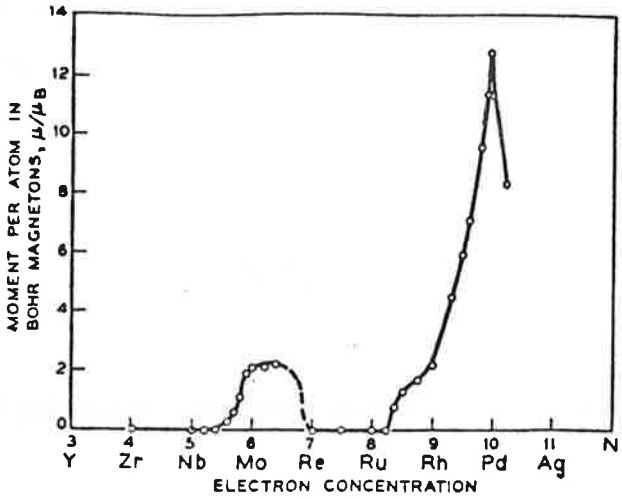


Figura IV.1 *- Momento magnético local (em magnetons de Bohr) na impureza de Fe em vários hospedeiros metal de transição e ligas como função da concentração eletrônica*[5].

Aproximadamente na mesma época da realização destes trabalhos experimentais, *P.W. Anderson*[6] e *P.A. Wolff*[7] apresentaram separadamente dois modelos teóricos distintos para explicar tal comportamento. Ambos, baseados em conceitos introduzidos por *J. Friedel*[4], derivaram um critério para o magnetismo na impureza. A condição estabelecida para o surgimento do momento magnético na impureza é a existência de um *"nível virtual"* (ou ressonante) de *Friedel*[4], correspondendo a um pico na densidade de estados, relativamente estreito, e localizado próximo ao *nível de Fermi*. Está condição guarda certa analogia com o critério de *Stoner* para o ferromagnetismo em metais, dado por[39]:

$$I.N(E_F) \geq 1 \quad , \qquad \text{(IV.1)}$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados local não magnética no *nível de Fermi* e *I*, chamado *parâmetro de Stoner*, está relacionado com a interação de correlação e troca.

A condição de *Stoner* pode ser entendida considerando a suscetibilidade de spin estática (χ) dada por:

$$\chi = \frac{2\mu_B^2 N(E_F)}{(1 - IN(E_F))} \qquad \text{(IV.2)}$$

e a magnetização *M* induzida por um campo magnético externo uniforme *H*:

$$M \sim \chi H \qquad \text{(IV.3)}$$

Observa-se que para alguns casos a existência de magnetização espontânea, ou seja, para um campo externo *H* arbitrariamente pequeno há uma tendência a existirem momentos finitos:

$$\lim_{H \to 0} M > 0 \quad , \qquad \text{(IV.4)}$$

ou seja, uma divergência na suscetibilidade ($\chi \to \infty$). Esta divergência na suscetibilidade dá indicação de que o estado fundamental não magnético (por hipótese) é instável. Observando a eq. IV.2 temos que a divergência na suscetibilidade ocorre no caso limite para $IN(E_F) = 1$, o que nos leva ao critério de *Stoner* (eq. IV.1).

Para o surgimento de momento magnético local em impurezas temos um critério bastante análogo ao de *Stoner* para o ferromagnetismo, com a única diferença de que neste caso $N(E_F)$ denota a densidade de estados não magnética da impureza no *nível de Fermi*[40]. A este chamaremos de *critério tipo Stoner*.

Uma outra relação utilizada para o estudo do comportamento magnético de sistemas constituídos por metais de transição pode ser derivada da *Hamiltoniana de Hubbard* na aproximação *Hartree-Fock* e é dada por[41]:

$$\Delta E = mI \quad . \tag{IV.5}$$

onde ΔE é a diferença entre os centros das bandas *"d"* com spins opostos ($\Delta E = E_{\downarrow} - E_{\uparrow}$) considerando um deslocamento rígido entre elas; *"m"* é a magnetização da banda *"d"* correspondente, definida como:

$$m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \quad ,$$

sendo $n_{\uparrow}$ e $n_{\downarrow}$ as ocupações dos orbitais com spins diferentes e I o parâmetro de *Stoner*.

Neste contexto, *Gunnarson*[42] mostrou que através do *Formalismo de Densidade Local por Spin* (LSDA), para magnetizações relativamente pequenas, pode-se derivar a relação $\Delta E = mI$ (eq. IV.5), onde o resultado obtido torna possível o cálculo independente do parâmetro de *Stoner I*. Vale colocar que o parâmetro I foi calculado teoricamente atráves de um procedimento sugerido por *Janak*[43] e também utilizando-se o formalismo LMTO na aproximação LSDA[18] e encontra-se tabelado na literatura para uma série de metais.

É interessante notar que a relação $\Delta E = mI$ (eq. IV.5), também obtida pelo formalismo LSDA, no limite em que o deslocamento entre as bandas ΔE é suficientemente pequeno equivale ao critério de *Stoner* $IN(E_F) \geq 1$. Para verificar isto, notamos que a relação em questão impõe para a ocorrência de magnetismo que:

$$\frac{m}{\Delta E} = \frac{1}{I} \quad . \tag{IV.6}$$

Na figura IV.1 apresentamos a variação de $\frac{m}{\Delta E}$ com relação à magnetização "m" para um metal hipotético e traçamos o valor de $\frac{1}{I}$ para tal material. Desta forma notamos que para valores de $\frac{m}{\Delta E}$ menores que $\frac{1}{I}$ a relação $\Delta E = mI$ não é satisfeita. Esta somente será satisfeita para:

$$\frac{m}{\Delta E} \geq \frac{1}{I} \quad .$$

Tendo-se que no limite de ΔE tendendo para zero a magnetização é dada por:

$$\lim_{\Delta E \to 0} \quad m = N(E_F)\Delta E \quad ,$$

obtemos pela relação anterior $\left(\frac{m}{\Delta E} \geq \frac{1}{I}\right)$ que no LSDA pode-se determinar o critério de *Stoner* $(I\,N(E_F) \geq 1)$. Cabe ressaltar que a expressão $\Delta E = mI$ é chamada de *critério generalizado de Stoner*.

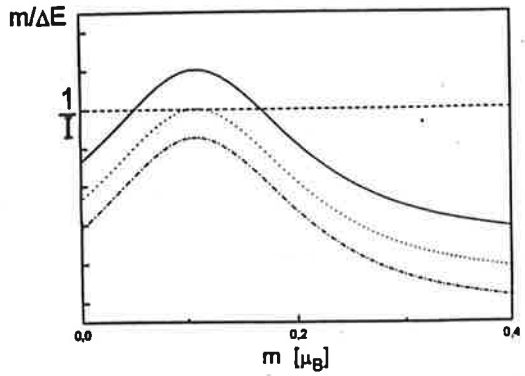


Figura IV.1 *- Variação de* $\left(\frac{m}{\Delta E}\right)$ *com relação à magnetização "m" para um metal hipotético. A linha horizontal indica o valor de* $\frac{1}{I}$ *para o material.*

Deste modo, neste trabalho utlizamos o *critério tipo Stoner* (onde $N(E_F)$ é tomado como a LDOS paramagnética na impureza) para analisar o surgimento ou não de momento magnético local na impureza em metais de transição como hospedeiros.

IV.2. Interações Hiperfinas

As interações hiperfinas são originárias das interações eletrostáticas ou magnéticas entre o núcleo de um átomo e sua vizinhança e servem de ligação entre a Física do Estado Sólido e a Física Nuclear. Através do seu estudo é possível obter um melhor entendimento de propriedades da estrutura eletrônica e magnéticas dos materiais.

Deslocamento Isomérico

Um núcleo atômico de carga Ze (*"e"* é a carga do próton) imerso em uma nuvem eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ interage eletrostaticamente com as cargas eletrônicas ao seu redor. Dentre as contribuições para esta interação eletrostática nos deteremos a analisar o termo isomérico o qual está relacionado com a probabilidade dos elétrons penetrarem no núcleo.

Uma mudança na densidade eletrônica no núcleo, em particular na densidade dos elétrons *"s"* (não levamos em consideração as contribuições dos elétrons *"p"*, *"d"* e *"f"*, pois estas somente são relevantes quando consideramos os efeitos relativísticos) deve resultar em uma alteração na interação eletrostática, a qual é manifestada como um deslocamento δE em todos os níveis de energia nucleares com relação ao estado fundamental. Este deslocamento δE é dado por[44]:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 \Delta < r^2 > \quad ,$$

onde a densidade de carga eletrônica na região nuclear $(\rho_e(0))$ foi expressa em termos da função de onda do elétron, $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$, e $\Delta < r^2 >$ é a diferença entre o raio quadrático médio nuclear $(< r^2 >)$ do estado excitado e do estado fundamental do núcleo. Sendo $< r^2 >$ dado por(44):

$$< r^2 > = \frac{\int r^2 \rho_n(\bar{r}) d^3 r}{Ze} \quad ,$$

com $\rho_n(\bar{r})$ denotando a densidade de carga nuclear.

O deslocamento *IS* observado em medidas de espectroscopia *Mössbauer* (chamado de deslocamento isomérico) é dado pela diferença entre o deslocamento de energia δE do absorvedor *(A)* e da fonte *(F)*, isto é(44):

$$IS = (\delta E)_A - (\delta E)_F$$

Esta expressão também pode ser escrita na forma(45):

$$IS = \alpha(\rho_e(0)_A - \rho_e(0)_F) \quad ,$$

onde $\rho_e(0)_A$ e $\rho_e(0)_F$ são respectivamente as densidades eletrônica do absorvedor e da fonte, e "α" é a constante de calibração que traz todas as informações nucleares.

Para cálculos teóricos da parte eletrônica da equação acima toma-se o valor de $\rho_e(0)$ do material estudado e compara-se com a densidade eletrônica no núcleo do mesmo material padrão.

Interações Hiperfinas Magnéticas - Campo Hiperfino

Um núcleo de um átomo com número quântico de spin I tem um momento de dipolo magnético μ_I o qual interage com o campo magnético (campo hiperfino) H_{hf} criado pelos elétrons no núcleo. Esta interação pode ser descrita pela seguinte hamiltoniana:

$$H = -\mu_I \cdot H_{hf} = -g_n \mu_n I H_{hf} \quad ,$$

onde g_n é o fator nuclear de *Landé*(44) e $\mu_n = e\hbar / 2Mc$ é o magneton nuclear (M é a massa do núcleo).

Os autovalores obtidos usando a teoria de perturbação de primera ordem são:

$$E_m = -g_n \, \mu_n \, m_I \, H_{hf}, \quad \text{com}$$

$$m_I = -I, \ \ldots \ , \ 0 \ , \ \ldots \ , \ +I \quad .$$

De acordo com as equações acima a interação em questão leva a um desdobramento de um estado nuclear com número quântico de spin I em $2I+1$ subníveis $(|I, m_I\rangle)$, caracterizados pelo sinal e magnitude do número quântico de spin magnético nuclear m_I.

O campo hiperfino H_{hf} relativo a esta interação pode ser separado em três contribuções distintas: o termo de dipolo magnético, o termo de momento orbital e o termo de contato de *Fermi*. Entre estas, a contribução dominante para sistemas constituídos por metais de transição é dada pelo termo de contato de *Fermi*, (H_{cf}), o qual

no limite não relativístico depende da densidade de elétrons *"s"* por spin dentro do volume ocupado pelo núcleo, e é expressos como:

$$H_{cf} = \frac{8\pi}{3}\mu_B\left(\rho_s^{\uparrow}(0) - \rho_s^{\downarrow}(0)\right) \quad ,$$

onde $\rho_s^{\uparrow}(0)$ e $\rho_s^{\downarrow}(0)$ são as densidades eletrônicas dos orbitais *"s"* com spin opostos tomadas no centro do núcleo e μ_B é o *magneton de Bohr*. Esta expressão para o campo hiperfino será utilizada neste trabalho para cálculos desta grandeza.

V. ESTUDO DE UMA IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE Fe EM HOSPEDEIRO Pd

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos para o sistema com uma impureza substitucional de Fe em hospedeiro Pd, denotado por Fe Pd. Procuramos investigar o comportamento do momento magnético local na impureza de Fe e estudamos o problema do momento magnético gigante gerado por este átomo (seçãoV.1). Calculamos também o campo hiperfino na impureza e o deslocamento isomérico no sítio de Fe (seção V.2).

Para simular a estrutura deste sistema Fe Pd construímos uma rede de estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) com 1690 átomos de Pd e parâmetro de rede de 3,89 Å[8]. Substituímos o átomo aproximadamente central de Pd, posição (0,0,0), pela impureza de Fe. Não consideramos efeitos de relaxação e tanto a impureza de Fe como todos os outros átomos do sistema têm os raios de *"Wigner-Seitz"* fixados no valor do hospedeiro puro. O grande número de átomos na rede e a posição escolhida para a impureza de Fe tem por objetivo cancelar os efeitos de superfície sobre esta e suas primeiras camadas de vizinhos.

Como vimos no Capítulo III, para o cálculo da estrutura eletrônica do sistema primeiramente temos que fazer um cálculo autoconsistente para o hospedeiro puro (Pd), determinando assim a energia de *Fermi* (E_F) e os seus parâmetros de potencial. Na figura V.1 apresentamos a densidade de estados local (LDOS) encontrada para o Pd *fcc*, onde tomamos E_F como o zero de energia. Comparamos estes valores com os obtidos por *P. Mohn et al.*[46] (ver figura V.2) para um cálculo utilizando supercélula e com os determinados por *Moruzzi et al.*[47] (ver figura V.3) através de um método autoconsistente de espaço recíproco. Podemos concluir que obtivemos uma boa descrição para a LDOS no Pd *fcc*.

Pela figura V.1 podemos notar que o *nível de Fermi* encontrado localiza-se no topo da banda e numa região em que a LDOS é alta, mas não o suficiente para satisfazer o *critério de Stoner* para o magnetismo (ver seção IV.1). Através dos dados para as ocupações da tabela V.1 e pela figura V.1 podemos notar que a contribuição dominante para as densidades de estados refere-se à banda *"d"*; que se encontra quase totalmente ocupada.

Tabela V.1 *- Parâmetros de potencial para o Pd-fcc puro convergidos através do método RS-LMTO-ASA.*

Banda	***P***	***$m^{(0)}$ (ocupações)***	***$m^{(2)}$***
s	*5,637*	*0,593*	*0,006*
p	*5,358*	*0,632*	*0,006*
d	*4,885*	*8,775*	*0,115*

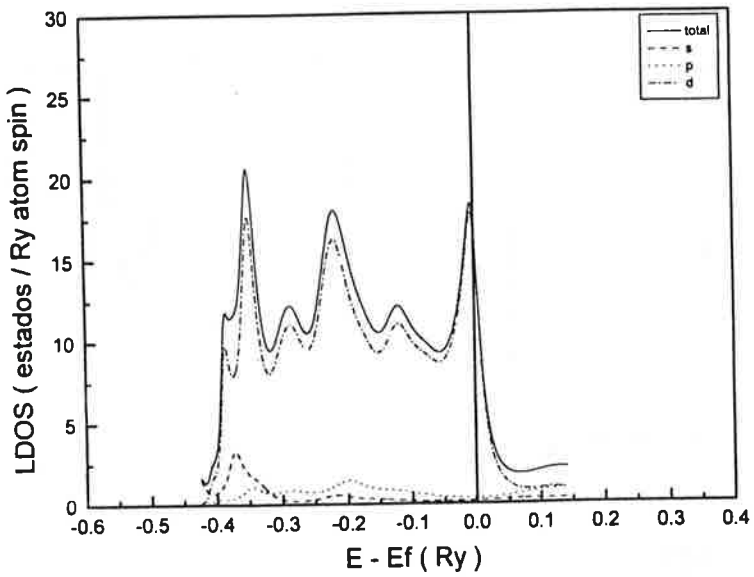


Figura V.1 *- Densidade de estados local (LDOS) do Pd fcc.*
As notações "total", "s", "p" e "d" indicam a LDOS total e as contribuições destes estados.

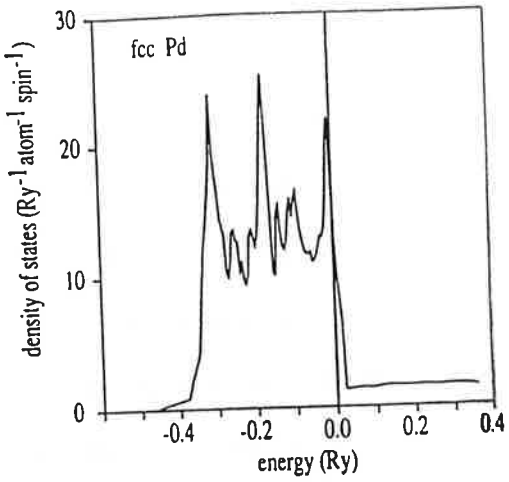
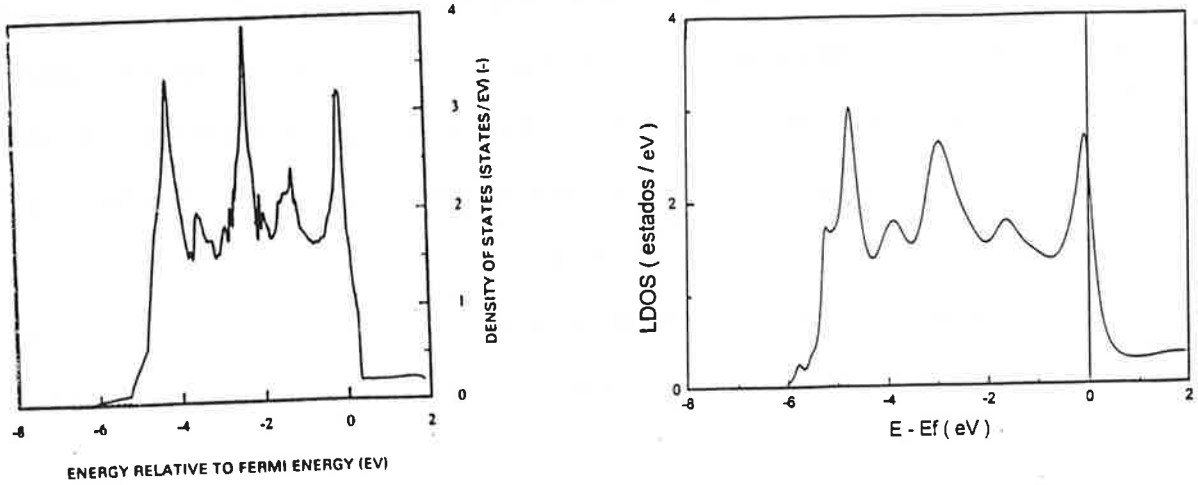


Figura V.2 *- Densidade de estados do Pd fcc obtida por P. Mohn e K. Schwarz* [3].



(a) (b)

Figura V.3 *- Densidade de estados do Pd fcc obtida (a) por Moruzzi et al*[47]*; (b) via RS-LTMO-ASA, para as energias em eV.*

Tendo obtido a energia de *Fermi* E_F e os parâmetros do Pd puro (*"bulk"*), passemos para o estudo da impureza, substituindo o átomo central de Pd pelo átomo de Fe. Calculamos os parâmetros de potencial da impureza, mantendo os hospedeiros com os parâmetros de potencial do Pd puro até que seja obtida a convergência. Incluímos então os primeiros vizinhos e recalculamos os parâmetros de potencial da impureza e dos primeiros vizinhos, mantendo os átomos restantes com os parâmetros fixos do Pd puro. Incluímos sucessivamente as outras camadas de forma análoga até que o sistema esteja convergido. Cabe colocar que a cada etapa foram recalculados apenas os átomos não equivalentes, ou seja, aqueles que apresentam diferentes densidades de estado. Assim, neste caso de uma rede fcc, temos que todos os átomos pertencentes a uma mesma vizinhança da impureza são equivalentes. Portanto, ao incluírmos uma nova camada no cálculo deveremos recalcular apenas um átomo a mais que anteriormente. Notamos que numa rede fcc a primeira vizinhança possui 12 átomos, a segunda 6, a terceira 24, a quarta 12 e a quinta camada de vizinhos possui 24 átomos.

Neste trabalho realizamos cálculos não magnéticos com 2 camadas num total de 19 átomos incluídos de forma autoconsistente, sendo os demais átomos fixados com os parâmetros do Pd puro. Além disto, usando o mesmo procedimento, incluindo polarização de spin, efetuamos cálculos com 5 camadas de vizinhos num total de 79 átomos. O critério de convergência utilizado é que a variação das ocupações dos estados *"s"*, *"p"* e *"d"* entre duas iterações consecutivas seja da ordem de milésimo de elétron.

Para a análise do critério tipo *Stoner* (seção IV.1) tomamos os cálculos não magnéticos. De acordo com este critério, o surgimento do momento magnético local no sítio da impureza está condicionado à seguinte relação:

$$I.N(E_F) \geq 1 \quad ,$$

onde I é o *parâmetro de Stoner* LSDA, cujo valor para o Fe é de I = 0,068 Ry[43], e $N(E_F)$ é a densidade de estados local (LDOS) não magnética no *nível de Fermi*. Como podemos ver pela figura V.4 a LDOS no *nível de Fermi* $N(E_F)$ é bem elevada para este caso. Obtemos para o produto $I.N(E_F)$ o valor 2,3 e segundo esse critério o sistema será magnético.

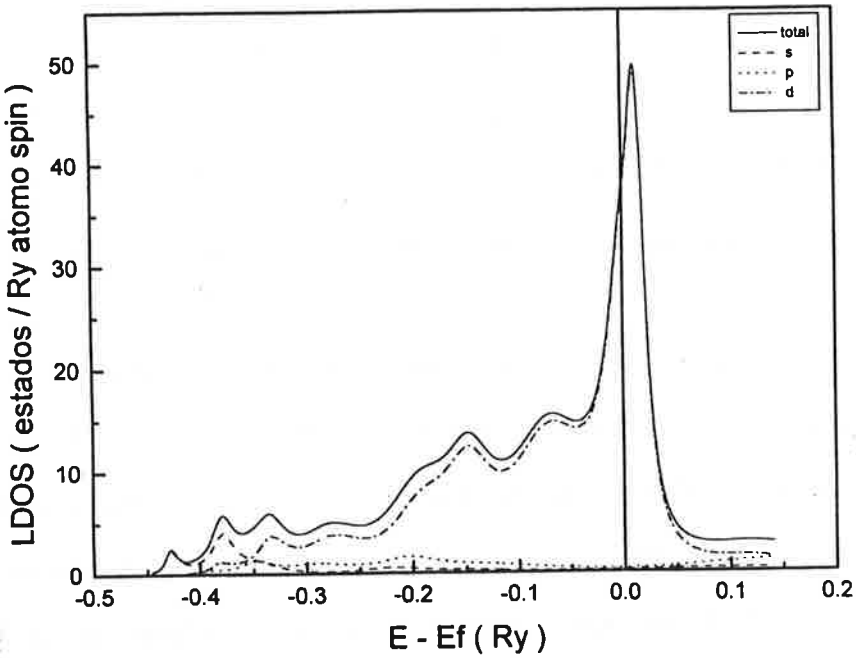


Figura V.4 *- Densidade de estados local (LDOS) paramagnética do Fe no sistema FePd.*

Efetuamos portanto cálculos de spin polarizado para obter a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas do sistema Fe Pd, que são apresentadas em detalhes na próxima seção. No entanto, para efeito de comparação na tabela V.2 listamos as ocupações dos estados *"s"*, *"p"* e *"d"* do Fe em Pd para os casos magnético e não magnético. Apresentamos também os valores para a ocupação da banda *"d"* obtidos por

J.F. van Acker et al.[48] em um cálculo via *"KKR-Green's-function"* com quatro camadas de vizinhos Pd (54 átomos de Pd). Notamos que, considerando a diferença entre os procedimentos, a concordância é bastante boa.

Tabela V.2 *- Ocupações do Fe em Pd em um cálculo magnético (Q_m) e num cálculo não magnético (Q_{nm}), obtidas através do RS-LTMO-ASA e do KKR-GF*[48].

	RS-LMTO-ASA		***KKR-GF***	
	Q_m	Q_{nm}	Q_m	Q_{nm}
s	*0,710*	*0,673*	-	-
p	*0,781*	*0,731*	-	-
d	*6,478*	*6,734*	*6,407*	*6,618*
Total	*7,969*	*8,138*	-	-

Em ambos os cálculos notamos que o número total de elétrons na banda *"d"* no caso não magnético é apenas um pouco maior do que no caso magnético. Observamos que para o cálculo com polarização de spin a banda *"d"* majoritária apresenta 4,83 elétrons estando praticamente cheia. Verifica-se também que para o mesmo raio de *"Wigner Seitz"* a transferência de carga local na impureza de Fe (definida como a ocupação no sítio menos a valência do átomo) é maior no caso não magnético (0,14 elétron) do que no caso magnético (-0,03 elétron). Essa é a tendência usual, sendo também observada nos outros sistemas estudados pelo nosso grupo[3,49].

V.1. Momento magnético Local para o Sistema Fe Pd

Nesta seção, procuramos investigar o comportamento do momento magnético local na impureza de Fe e o do momento induzido nas camadas de hospedeiros Pd.

Na tabela V.3 nós resumimos nossos resultados teóricos finais relacionados ao magnetismo para o sistema FePd convergidos com até 5 camadas de vizinhos. Para uma análise da variação dos momentos de acordo com o número de camadas incluídas no cálculo, apresentamos também nossos resultados parciais convergidos com três e quatro camadas de Pd. Comparamos os valores obtidos com os resultados experimentais[8] para este sistema e com os determinados por *Oswald et al(1986)*[50] usando o método *KKR-funções de Green* (KKR-GF), convergidos com três camadas de vizinhos hospedeiros para um sistema com 43 átomos. Averiguamos também o nível de concordância entre os dados obtidos e os valores de momentos magnéticos locais determinados em um trabalho mais recente por *Mohn e Schwarz (1993)*[46]. Neste último, os cálculos foram efetuados no espaço recíproco utilizando uma supercélula contendo uma impureza de Fe cercada por 31 átomos de Pd dispostos em uma estrutura *fcc*.

Tabela V.3 *- Momento magnético local (μ_B) na impureza de Fe (m_{Fe}), no átomo de Pd da n-ésima vizinhança (Pd^n) e o momento magnético obtido pelos diferentes métodos e experimentalmente.*

	RS-LMTO-ASA			KKR-GF(50)	SUPERCÉLULA(46)	EXPERIMENTAL(8)
	5c	4c	3c			
m_{Fe}	3,23	3,23	3,23	3,47	3,29	3,5 ± 0,4
Pd^1	0,18	0,17	0,17	0,10	0,16	-
Pd^2	0,08	0,08	0,08	0,03	0,15*	-
Pd^3	0,07	0,06	0,06	0,03	0,12*	-
Pd^4	0,03	0,03	-	-	0,11*	-
Pd^5	0,02	-	-	-	0,12*	-
m_{TOT}	8,39	7,53	7,19	5,53	7,51	10-12

Obs$_1$.: *"nc" denota o número de camadas já incluídas no cálculo autoconsistente.*
Obs$_2$.: ** ver discussão no texto.*

Pela tabela V.3 podemos notar que há uma excelente concordância dos nossos dados com os outros apresentados para o momento m_{Fe} na impureza, inclusive para nossos resultados de m_{Fe} para 3 e 4 camadas de vizinhos Pd.

Comparamos também nossos resultados para o momento local com os obtidos por *J.F. van Acker et al (1991)*(48), por meio do método KKR-GF, convergido com quatro camadas de hospedeiros (54 átomos de Pd) e incluindo estados *"f"* em seus cálculos. Na tabela V.4 são apresentados o momento magnético local na impureza (m_{Fe}) e as contribuições devido aos estados *s* e *p* (m_{sp}) e aos estados *d* (m_d). Podemos notar a excelente concordância nos valores calculados e que a contribuição dominante para o momento magnético local do Fe no sistema Fe Pd refere-se aos estados *d*. Cabe colocar que, em concordância com os trabalhos anteriores do nosso grupo(49), verificamos que no RS-LMTO-ASA a inclusão dos orbitais *"f"* não é essencial para uma correta descrição do

comportamento magnético deste sistema. A necessidade de inclusão destes estados no método *KKR-GF* provavelmente está relacionada com detalhes técnicos do procedimento.

Tabela V.4 *- Contribuições para o momento magnético (μ_B) local na impureza calculadas para o sistema FePd.*

	RS-LMTO-ASA	***KKR-GF(48)***
m_{sp}	*0,04*	*0,06*
m_d	*3,19*	*3,38*
m_{Fe}	*3,23*	*3,44*

Para analisar os momentos magnéticos induzidos nas vizinhanças de Pd voltemos a observar a tabela V.3. Nesta, notamos que a perturbação introduzida pela impureza não apresenta um rápido decaimento, verificando-se valores significativos para o momento magnético muito além da terceira camada de vizinhos (observe que estes valores - Pd^n - devem ser multiplicados pelo número de átomos de Pd existente em cada vizinhança). Esta perturbação de longo alcance não é normalmente observada em sistemas constituídos de uma impureza de Fe em metais de transição. Como um exemplo, temos o sistema Fe em Cu *fcc* onde, em contraste com o caso do Fe Pd, após algumas camadas de vizinhos a perturbação introduzida pela impureza de Fe no Cu se torna desprezível(3).

Adicionando todas as contribuições para o momento total, com as cinco camadas de Pd no sistema Fe Pd, nós obtemos m_{TOT} = 8,39 μ_B, o qual é menor do que o *"momento gigante"* determinado experimentalmente. A diferença entre o valor calculado por nós para o momento total (m_{TOT}) e o experimental deve-se ao longo alcance existente na interação deste sistema FePd, onde a polarização é muito extendida e as cinco camadas de Pd (contendo 78 átomos de Pd) não são suficientes para simular completamente a polarização existente em torno da impureza. O mesmo tipo de argumento é válido para os

resultados obtidos via *KKR-GF*[50] para um *"cluster"* com 43 átomos e para o estudo realizado utilizando uma supercélula com 31 átomos de Pd e uma impureza de Fe[46], cujos valores para o momento total (m_{TOT}) estão apresentados na tabela V.3. Portanto os resultados teóricos confirmam a observação experimental *(G.G. Low et al.*[8]*)* de que a polarização causada pela impureza de Fe deve se extender além das primeiras vizinhanças de Pd, numa região incluindo algumas centenas de átomos.

Cabe ressaltar que a aproximação de supercélula[46] conduz a partir da segunda camada de vizinhos a momentos magnéticos locais nos átomos de Pd significativamente maiores do que os obtidos pelos cálculos que utilizam *"cluster"* (ver tabela V.3). Esta tendência deve-se ao arranjo periódico das supercélulas onde os átomos de Fe pertencentes a supercélulas adjacentes dividem seus segundos vizinhos. Visto que no sistema Fe Pd a polarização dos hospedeiros é de longo alcance, isto leva a uma sobreposição das polarizações induzidas nos átomos de Pd em torno de cada impureza.

Dentre os resultados experimentais existentes para o momento magnético gigante no sistema Fe Pd[8,9,10] notamos que estes apresentam uma considerável variação de acordo com a concentração de impureza. Para analisar este problema, em um trabalho futuro pretendemos investigar o comportamento de duas impurezas de Fe em Pd, considerando as impurezas em sítios vizinhos e também variando a distância entre elas. Estes cálculos serão úteis para entender como a polarização no Pd é dividida entre átomos de Fe vizinhos no caso de maior concentração de impureza.

Para discutir nossos resultados mostramos na figura V.5 a LDOS da impureza de Fe determinada pelo cálculo com polarização de spin. Comparando esta com a obtida através do cálculo não magnético (ver figura V.4) observamos que há um desdobramento da LDOS caracterizando o estado magnético da impureza de Fe no sistema Fe Pd. Pela figura V.5 podemos notar que existe uma diferença significativa no formato das bandas, onde a banda majoritária é fortemente hibridizada, enquanto a banda minoritária apresenta um pico estreito, localizado acima do *nível de Fermi*. Esta diferença

dos comportamentos é causada pelo deslocamento dos estados da impureza levando a banda majoritária a se localizar abaixo do *nível de Fermi* numa região onde a LDOS do hospedeiro (ver figura V.1) é alta, implicando num alargamento da banda da impureza devido a interação com os estados do Pd. Já a banda minoritária é deslocada para uma região de energia (acima de E_F) onde o hospedeiro Pd tem um número pequeno de estados não favorecendo portanto a hibridização com a impureza.

Nas figuras V.6 e V.7 apresentamos, respectivamente, as contribuições dos estados *"s"* e *"p"* e dos estados *"d"* para LDOS da impureza de Fe magnética em Pd. Nota-se que para os estados *"s"* e *"p"* há somente uma pequena polarização magnética, enquanto os estados *"d"* apresentam uma apreciável polarização de spin, caracterizando que a interação da impureza com os hospedeiros Pd deve-se quase exclusivamente a hibridização das bandas *"d"* dos mesmos.

Consideremos agora as polarizações dos átomos de Pd. As figuras V.8 e V.9 mostram a LDOS para cada direção de spin da primeira e segunda camada de vizinhos em torno da impureza de Fe. Notamos que a presença da impureza causa um pequeno alargamento da largura da banda do Pd conduzindo a uma redução na altura dos três picos pronunciados encontrados da LDOS do Pd puro (figura V.1). Em ambas as figuras para a primeira e segunda vizinhança observa-se uma pequena diferença entre bandas majoritárias e minoritárias onde, neste contexto, verifica-se que estas não têm a mesma ocupação até o *nível de Fermi*, em função dos efeitos de polarização nas camadas de Pd em torno do Fe.

Essa análise nos mostra que a grande hibridização dos estados 3d-Fe e 4d-Pd levam à formação do momento magnético gigante que é formado não só pelo momento no sítio do Fe, mas também pela grande polarização nos sítios de Pd próximos à impureza.

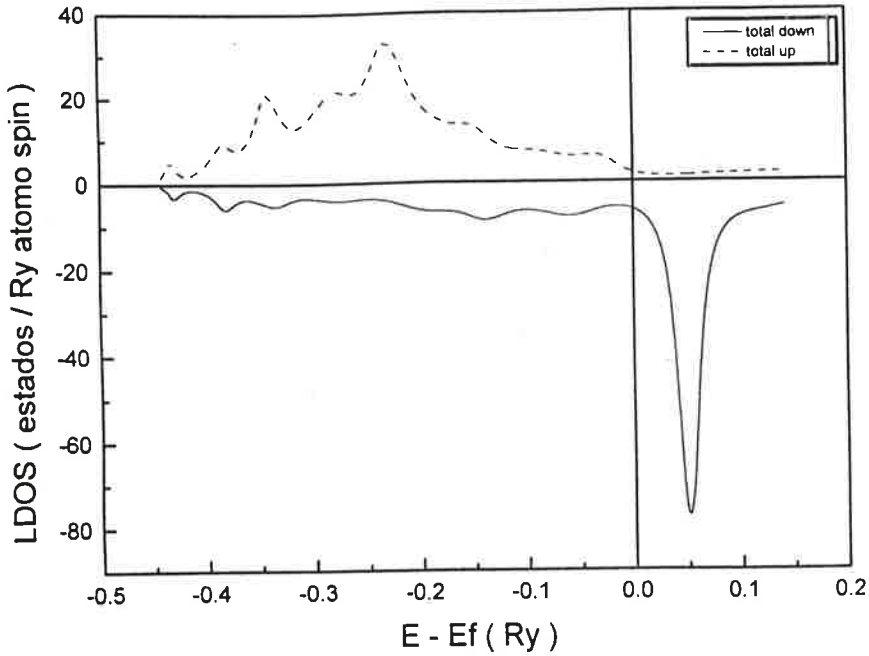


Figura V.5 *- Densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Pd .*
Banda majoritária: metade superior,
Banda minoritária: metade inferior.

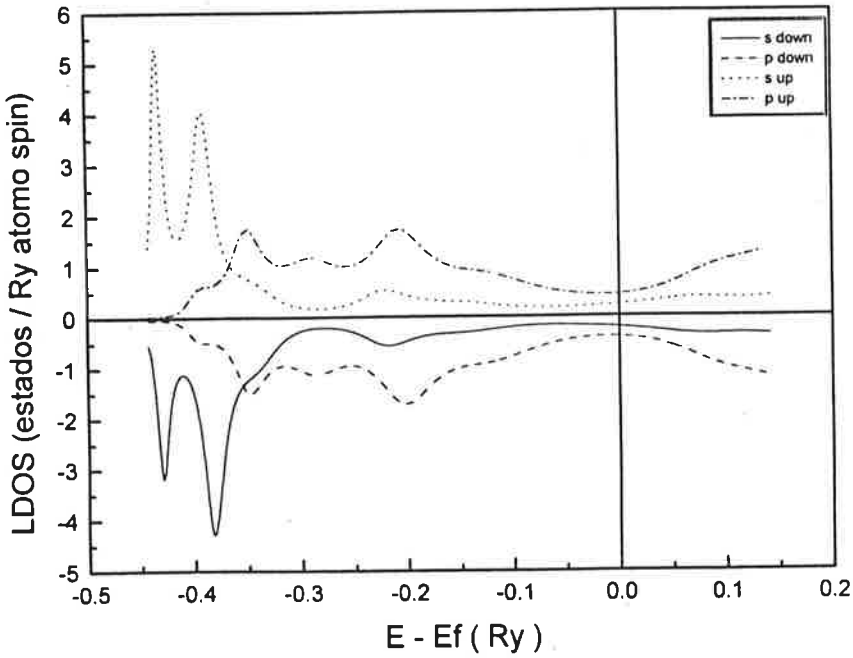


Figura V.6 *- Contribuição dos estados "s" e "p" da densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Pd.*
Banda majoritária: metade superior,
Banda minoritária: metade inferior.

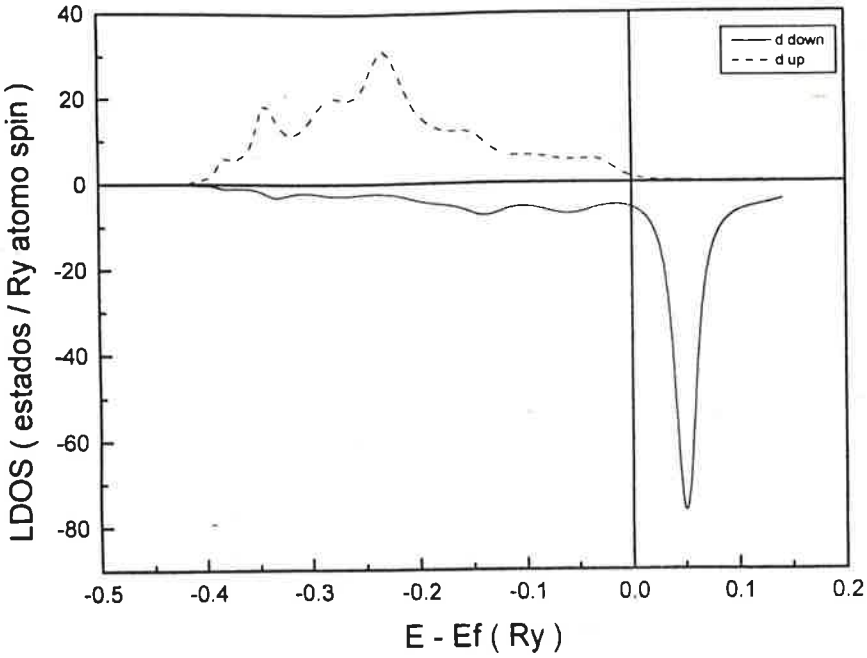


Figura V.7 *- Contribuição dos estados "d" da densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Pd.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

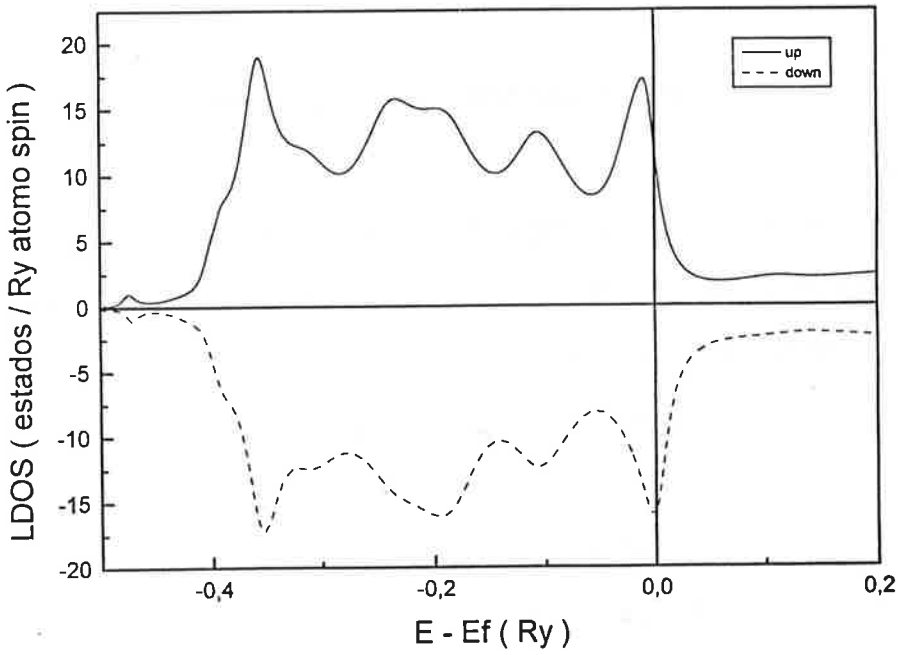


Figura V.8 *- Densidade de estado local (LDOS) para a primeira camada de vizinhos Pd em torno da impureza de Fe no sistema Fe Pd.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

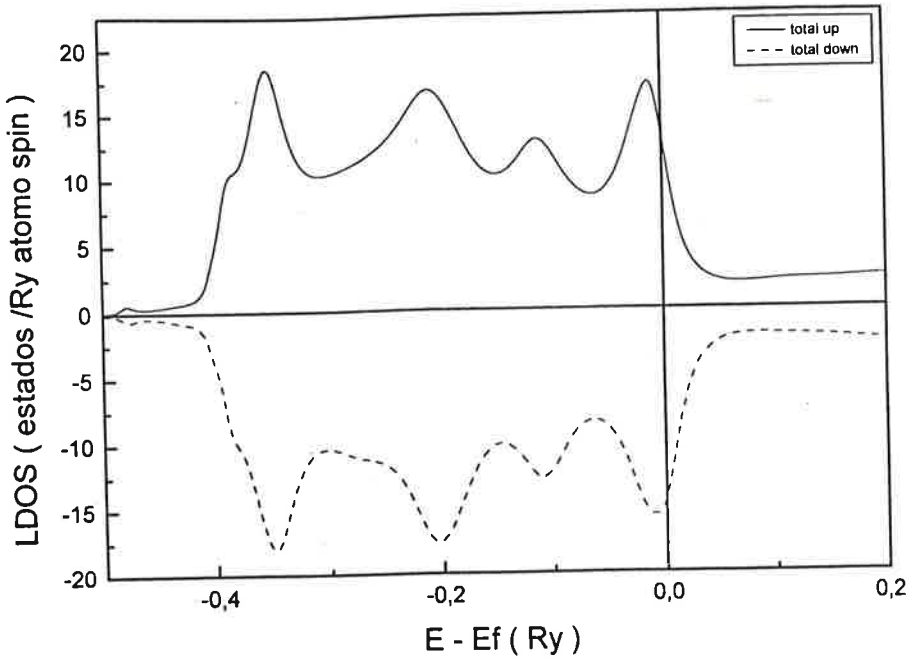


Figura V.9 *- Densidade de estados local (LDOS) para a segunda camada de vizinhos Pd em torno da impureza de Fe no sistema Fe Pd.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

V.2. Interações Hiperfinas para o Sistema Fe Pd

Analisaremos agora o campo hiperfino e o deslocamento isomérico no sítio da impureza substitucional de Fe no sistema Fe Pd. Como visto (seção IV.2), estas grandezas dependem da densidade eletrônica por spin no núcleo da impureza, $\rho_\sigma(0)$. No RS-LMTO-ASA estas densidades de carga no sítio R da impureza são determinadas a partir de valores convergidos dentro da esfera de *"Wigner-Seitz"* (WS) centrada em R. Os cálculos fornecem o valor de $\rho_\sigma(r)$ em pontos próximos ao núcleo, mas não no centro da esfera de *"Wigner Seitz"*, onde o mesmo se localiza. Para obter o valor de $\rho_\sigma(0)$, assumimos que nas proximidades do núcleo $\rho_\sigma(r)$ é dada por uma função polinomial do tipo:

$$\rho_\sigma(r) = A + Br + Cr^2 \quad , \tag{V.1}$$

e utilizamos os valores da densidade de carga em pontos próximos ao núcleo para obter as constantes A, B e C. Cabe colocar que somente os orbitais "s" contribuem para esta densidade de carga.

Para analisar o deslocamento isomérico (IS) do Fe temos a seguinte expressão:

$$IS = \alpha[\rho(0) - \rho_{Fe}(0)]mm/s \quad . \tag{V.2}$$

Onde $\rho(0)$ é a densidade de carga total no núcleo da impureza, dada pela soma das densidades por spin, e $\rho_{Fe}(0)$ é o valor calculado para o Fe puro. A constante "α", chamada de *"calibração"*, traz as informações nucleares e em nossos cálculos não relativísticos utilizamos o valor padrão apropriado para estes casos(49):

$$\alpha = -0,24a_0^3 \; mm/s \quad . \tag{V.3}$$

Utilizando o valor de $\rho_{Fe}(0)$ obtido anteriormente pelo nosso grupo via RS-LMTO-ASA(49), calculamos para o deslocamento isomérico no sítio da impureza de Fe o valor de 0,16mm/s. Até onde se sabe não há dados experimentais, ou teóricos para esta quantidade no sistema Fe Pd, com os quais possamos comparar esse resultado.

Ressaltamos que o valor calculado para esta grandeza não sofre variações a partir da inclusão da primeira camada de vizinhos no cálculo autoconsistente, como é mostrado na tabela V.5 e que a inclusão de uma camada de vizinhos é suficiente para o cálculo desta grandeza.

Tabela V.5. *Deslocamento isomérico IS (mm/s) no sítio de Fe (sistema Fe Pd) para sítio único (su) e com até cinco camadas (5c) de vizinhos incluídas no cálculo.*

	IS
su	*0,15*
1c	*0,16*
2c	*0,16*
3c	*0,16*
4c	*0,16*
5c	*0,16*

Para o cálculo do campo hiperfino ressaltamos incialmente que, para metais de transição, usualmente a contribuição dominante é dada pelo termo de contato de *Fermi*, H_{cf}. Devido a isto, em nossos cálculos tomamos apenas esta contribuição, que depende da densidade de magnetização dos elétrons *"s"* no núcleo da impureza, sendo escrita como:

$$H_{cf} = \frac{8\pi\mu_B}{3}\left[\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)\right] \quad . \tag{V.4}$$

Nesta expressão $\rho_{\uparrow}(0)$ e $\rho_{\downarrow}(0)$ são respectivamente as contribuições de *"spin-up"* e *"spin-down"* para a densidade de carga eletrônica no núcleo da impureza. Estas são obtidas como descrito anteriormente e nós calculamos explicitamente os valores das contribuições de *"caroço"* dos orbitais *1s, 2s* e *3s*, assim como a contribuição de valência do orbital *4s* no sítio de Fe.

Na tabela V.6 colocamos os valores das contribuições de cada orbital e o campo total obtidos nas várias etapas de sítio único à etapa com cinco camadas de

vizinhos incluídas no cálculo autoconsistente. Apresentamos também o valor de campo hiperfino experimental[11] e os calculados por *T. Beuerle et al.* utilizando supercélula[51].

Tabela V.6. *Campo Hiperfino (T) no Fe para o sistema Fe Pd nas várias etapas, de sítio único (su) à etapa com 5 camadas de vizinhos incluídas no cálculo (5c) obtidas pelo RS-LMTO-ASA. Valores experimental[11] e calculados por outro método[51].*

	su	*1c*	*2c*	*3c*	*4c*	*5c*	*Supercélula[51]*	*Experimental[11]*
1s	-2,8	-2,8	-2,8	-2,8	-2,8	-2,8	-	-
2s	-66,7	-66,8	-66,8	-66,8	-66,8	-66,5	-	-
3s	38,6	38,7	38,7	38,7	38,6	38,4	-	-
Total Caroço	-30,9	-30,9	-30,9	-30,9	-30,9	-30,9	~-34	-
Valência 4s	14,8	13,4	13,4	14,3	14,7	15,5	~17	-
Total	-16,1	-17,6	-17,6	-16,6	-16,2	-15,4	~-17	-30

Pela tabela acima podemos ver que a soma das contribuições de *caroço*, assim como as parciais, não sofrem variação significativa com relação a inclusão de camadas. Já a contribuição de valência apresenta uma pequena variação mas que, como veremos adiante, está dentro da nossa precisão.

Para um melhor entendimento dos valores apresentados na tabela acima é interessante analisar separadamente as contribuições de *caroço* e valência do campo hiperfino.

Em um estudo teórico sobre campos hiperfinos de impurezas 3d em Ni, utilizando o método *KKR-GF*[52] e nas referência citadas no mesmo, foi sugerido que a contribuição total de *caroço* do campo hiperfino é proporcional ao momento magnético local. No caso da impureza de Fe o valor calculado para esta constante é de aproximadamente -10 T/μ_B. No caso do Fe em Pd, considerando o momento magnético

local por nós calculado (ver tabela V.3) verificamos que a proporcionalidade entre a contribuição total de *caroço* e este momento é a mesma obtida pelo método *KKR-GF*[52]. Cabe colocar que este comportamento também é obedecido em outros cálculos para impureza, tanto substitucionais quanto intersticiais, que utilizam o RS-LMTO-ASA[49,53].

Já para a contribuição de valência foi verificado que esta é proporcional ao momento *"s"* da impureza[52]. Obtivemos para o sistema Fe Pd que a contribuição de valência é de mesmo sinal que o momento *"s"* e com uma constante de proporcionalidade da ordem de 600 T/μ_B. Vale notar que os momentos *"s"* são muito pequenos (da ordem de $0{,}02\mu_B$) comparados ao momento total da impureza (da ordem de $3\mu_B$) e poderiam parecer desprezíveis. No entanto, devido ao alto valor da constante de proporcionalidade pequenas variações (da ordem de $0{,}01\mu_B$) na polarização *"s"* podem alterar em até *6T* os resultados da contribuição de valência para o campo hiperfino. Além disto, devido ao fato do orbital *"4s"* não ser localizado, ele é afetado por hibridização com os orbitais vizinhos e seu comportamento é muito mais sensível a detalhes do cálculo. Podemos concluir que em geral cálculos teóricos levam a valores precisos da contribuição de *caroço* do campo hiperfino, mas para a contribuição de valência pode haver um erro considerável. Mesmo assim a discordância com o valor experimental para o sistema Fe Pd é inesperada e surpreendente uma vez que o RS-LMTO-ASA vem sendo utilizado com sucesso na literatura para o cálculo desta grandeza. Cabe ressaltar que *T. Beuerle et al.*[51] obtiveram valores para as contribuições de *caroço* e de valência em boa concordância com os nossos resultados.

VI. ESTUDO DE IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS DE Fe EM HOSPEDEIROS DE ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA hcp (Sc, Y, Ti e Zr)

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos de algumas propriedades magnéticas (seção VI.1) e hiperfinas (seção VI.2) para sistemas constituídos por impurezas substitucionais de Fe em hospedeiro tipo metal de transição de estrutura *hcp* dos grupos IIIB (Sc, Y) e IVB (Ti, Zr), denotados por FeX (X = Sc, Y, Ti e Zr). O especial interesse pelo estudo destes sistemas foi motivado por resultados experimentais[11,19,20] obtidos pelos grupos do *Hakn Meitner Institut, Berlim (Alemanha)*. Observou-se que a impureza de Fe, em todos estes quatro hospedeiros, ocupa dois tipos de sítios diferentes: um substicucional e outro que ocupa uma posição intersticial. Estes sítios têm propriedades magnéticas e hiperfinas distintas. Essas análises indicaram a formação de momento magnético local em um dos sítios de Fe enquanto que no outro não há momento magnético. Além disto, em cada caso para o sítio de Fe magnético encontrou-se um valor de deslocamento isomérico positivo e para o outro sítio foi encontrado um valor negativo desta grandeza. Os cálculos dessas grandezas para impurezas de Fe nos hospedeiros citados são importantes para estabelecer que o sítio substitucional realmente pode ser associado ao sítio magnético, enquanto que o intersticial não apresenta momento magnético. Os resultados aqui obtidos para o deslocamento isomérico no sítio do Fe nesses sistemas foram apresentados em artigo recente publicado no Phys. Rev. Letters[22].

Para o estudo destes sistemas tomamos um conjunto de aproximadamente 1400 átomos dispostos numa estrutura hexagonal compacta (hcp). Tomamos para cada hospedeiro o valor experimental do parâmetro de rede *"a"*, com 3 algarismos significativos[27]. No caso do Sc, Ti e Zr utilizamos a razão c/a de 1,59, para o Y esta razão c/a é menor e tomamos o valor 1,57.

Analogamente ao processo descrito na seção anterior inicialmente calculamos a estrutura eletrônica de cada hospedeiro puro, obtendo o nível de Fermi dos mesmos. Nas figuras VI.1 a VI.4 apresentamos as densidades de estados local (LDOS) obtidas respectivamente para os hospedeiros Sc, Y, Ti e Zr puros. Vale notar que em todos os casos a contribuição dominante para as densidades de estados refere-se à banda *"d"* que se encontra pouco ocupada.

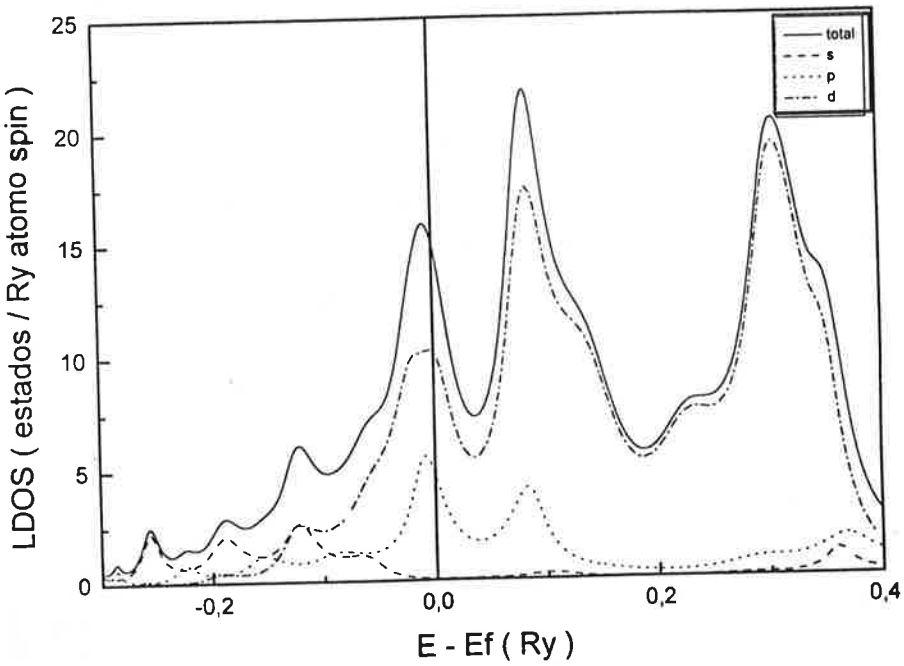


Figura VI.1 *- Densidade de estados local (LDOS) para o Sc hcp.*
As notações "total", "s", "p" e "d" indicam a LDOS total e as contribuições destes estados.

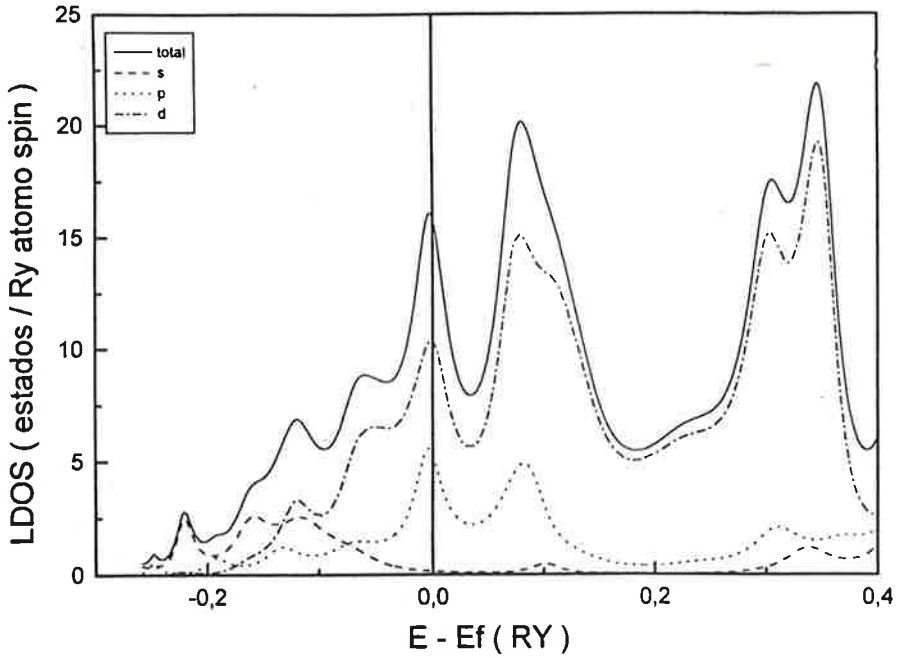


Figura VI.2 *- Densidade de estados local (LDOS) para o Y hcp.*
As notações "total", "s", "p" e "d" indicam a LDOS total e as contribuições destes estados.

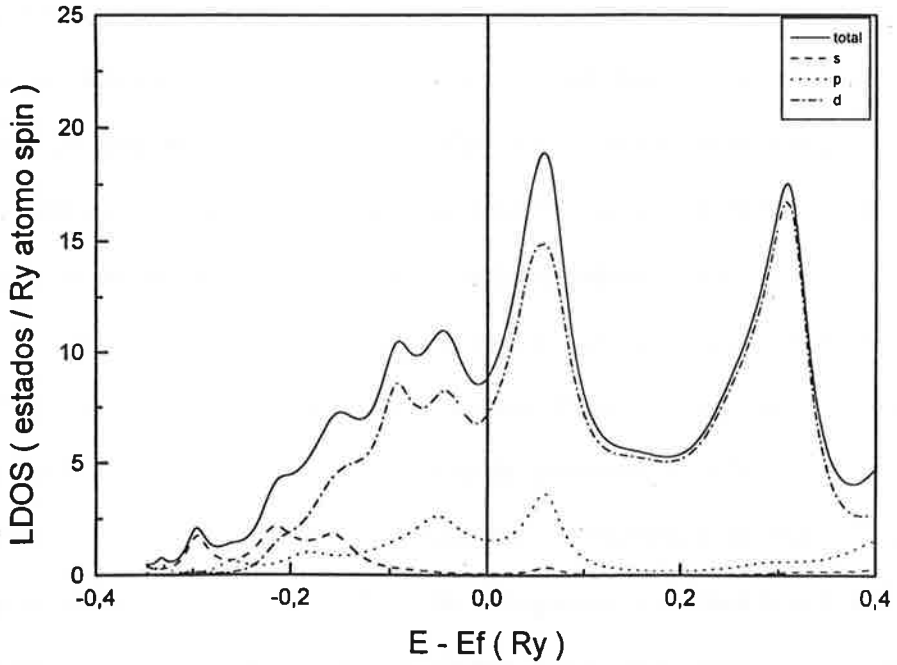


Figura VI.3 *- Densidade de estados local (LDOS) para o Ti hcp.*
As notações "total", "s", "p" e "d" indicam a LDOS total e as contribuições destes estados.

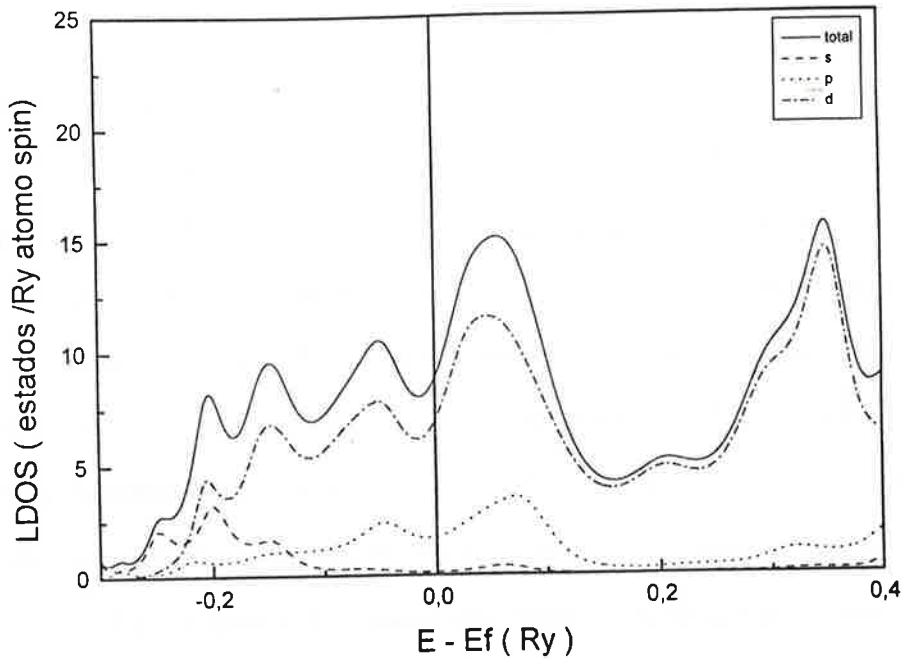


Figura VI.4 *- Densidade de estados local (LDOS) para o Zr puro.*
As notações "total", "s", "p" e "d" indicam a LDOS total e as contribuições destes estados.

Tendo-se obtido o nível de Fermi e os parâmetros dos materiais puros prosseguimos os cálculos colocando em cada caso a impureza de Fe substitucionalmente em uma posição aproximadamente central. Convergido cada sistema nesta situação, incluímos a primeira camada de vizinhos e calculamos autoconsistentemente os parâmetros de potencial da impureza e dos primeiros vizinhos, mantendo os átomos restantes com os parâmetros fixos nos do material puro. De forma análoga incluímos sucessivamente as outras camadas até que o sistema estivesse convergido.

Notamos que na rede hcp a primeira camada de vizinhos possui 12 átomos, a segunda possui 6 átomos e a terceira 2 átomos. Cabe ressaltar que para esta estrutura devemos considerar dois tipos inequivalentes de primeiros vizinhos situados a distâncias ligeiramente diferentes com relação à impureza: chamaremos de tipo (1) aos 6 sítios equivalentes situados no plano que contém a impureza e perpendicular ao eixo *"c"* do cristal, e tipo (2) aos outros 6 sítios equivalentes sendo três com z = c/2 e três com z = -c/2, os quais são ligeiramente mais próximos da impureza do que os tipo (1).

No decorrer deste trabalho calculamos a estrutura eletrônica dos sistemas Fe Sc e Fe Ti incluindo três camadas de vizinhos num total de 21 átomos no processo autoconsistente. Para os sistemas Fe Y e Fe Zr apenas a primeira camada de vizinhos foi incluída. Convém colocar que o sistema Fe Zr já havia sido calculado anteriormente pelo nosso grupo[54], mas foi refeito com o propósito de nos familiarizarmos com os programas computacionais. Este cálculo anterior do Fe Zr (onde até 3 camadas de hospedeiros foram incluídas) bem como o estudo dos sistemas Fe Sc e Fe Ti nos mostrou que o cálculo autoconsistente incluindo a primeira camada de vizinhos é suficiente para que possamos analisar os parâmetros estudados no decorrer deste trabalho.

Para a análise do critério tipo *Stoner* (ver seção IV.1) efetuamos cálculos sem polarização de spin para esses sistemas, todos eles com apenas a primeira camada de vizinhos incluída de forma autoconsistente. Como podemos ver pelas figuras VI.5 a VI.8 a LDOS do Fe no *nível de Fermi* em todos os sistemas estudados é elevada e, de acordo com os valores listados na tabela IV.1, segundo o critério tipo *Stoner* em todos esses sistemas as impurezas "substitucionais" de Fe deverão apresentar momento magnético local. Cabe colocar que para os sistemas com impurezas "intersticiais" de *Fe em* Sc, Y, Ti e Zr observa-se[22] que há um pico da LDOS do Fe abaixo do *nível de Fermi* (E_F) e na região de energia em torno de E_F esta LDOS apresenta valores muito baixos, e portanto, no caso das impurezas intersticiais nestes quatro hospedeiros estas não serão magnéticas. Somente com nossos cálculos foi possível ter-se a diferenciação entre os dois tipos de sítios observados experimentalmente (intersticiais e substitucionais). Detalhes com relação aos cálculos para os sistemas com impurezas intersticiais serão apresentados em um trabalho futuro do nosso grupo[55].

Tabela VI.1 *- Densidade de estados na energia de Fermi, $N(E_F)$, em unidades de $(Ry.átomo.spin)^{-1}$ para um cálculo não magnético dos sistemas, e o produto de $N(E_F)$ com o parâmetro de Stoner I para o Fe (I_{Fe} = 0,068 Ry)[43].*

	$N(E_F)$	$I.N(E_F)$
FeSc	19,76	1,34
FeTi	18,6	1,26
FeY	30,0	2,04
FeZr	27,3	1,86

É interessante notar (ver figuras VI.5 a VI.8) que o formato da curva da LDOS para o átomo de Fe e a localização do *nível de Fermi*, obtidos no cálculo sem polarização de spin para esses sistemas, dependem do grau de hibridização da impureza com os átomos hospedeiros. Comparando os hospedeiros que pertencem a uma mesma série, notamos que para os sistemas com os hospedeiros apresentando um maior número de elétrons de valência, a hibridização é favorecida, verificando-se uma banda mais alargada.

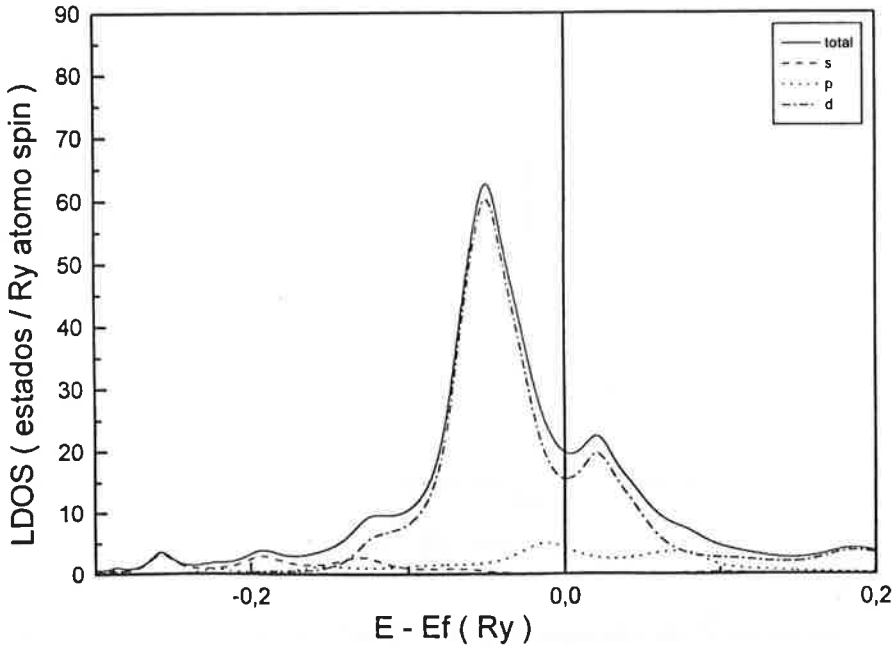


Figura VI.5 *- Densidade de estados local (LDOS) paramagnética do Fe no sistema Fe Sc.*

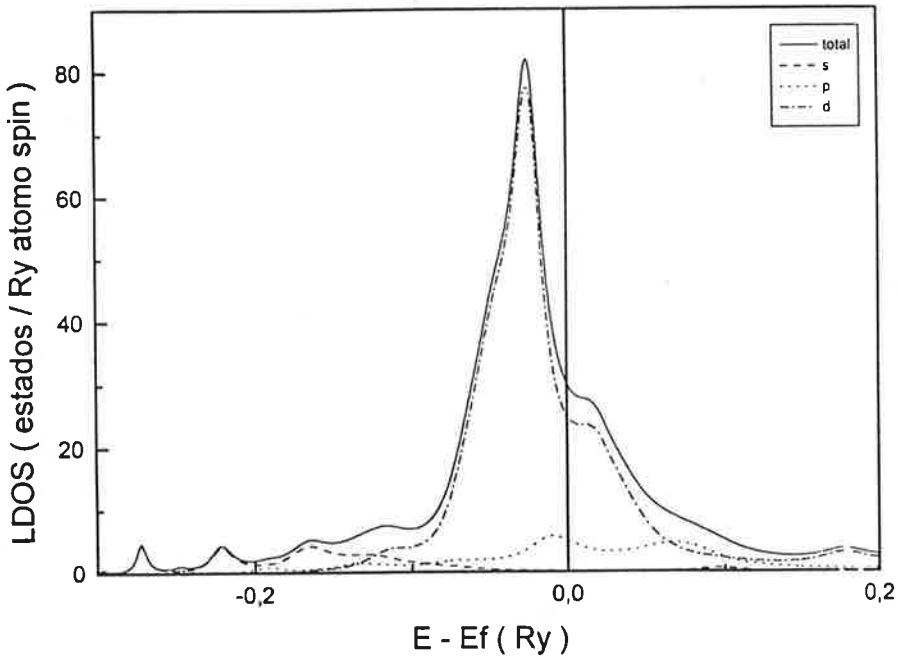


Figura VI.6 *- Densidade de estados local (LDOS) paramagnética do Fe no sistema Fe Y.*

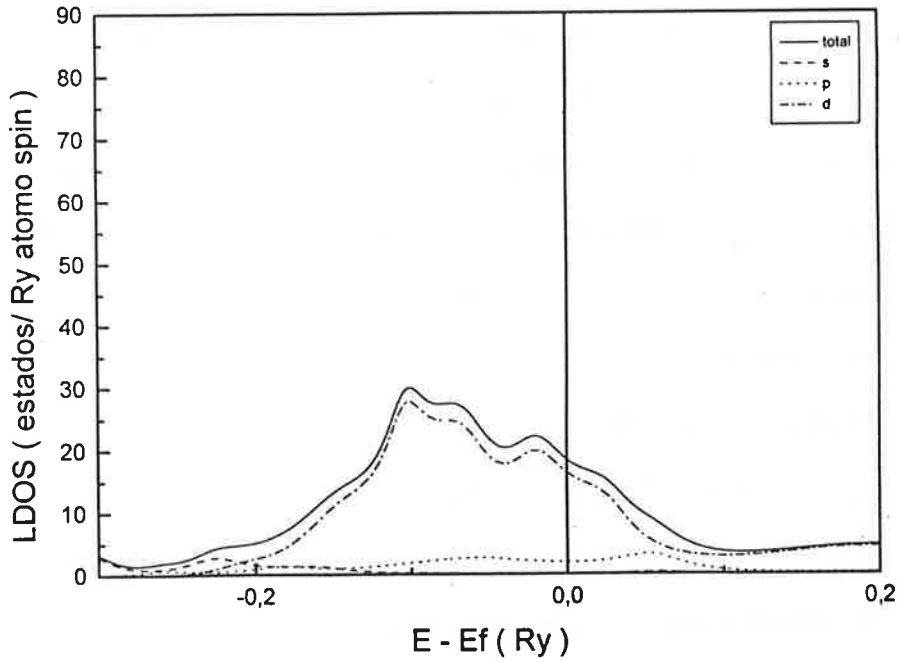


Figura VI.7 *- Densidade de estados local (LDOS) paramagnética do Fe no sistema Fe Ti.*

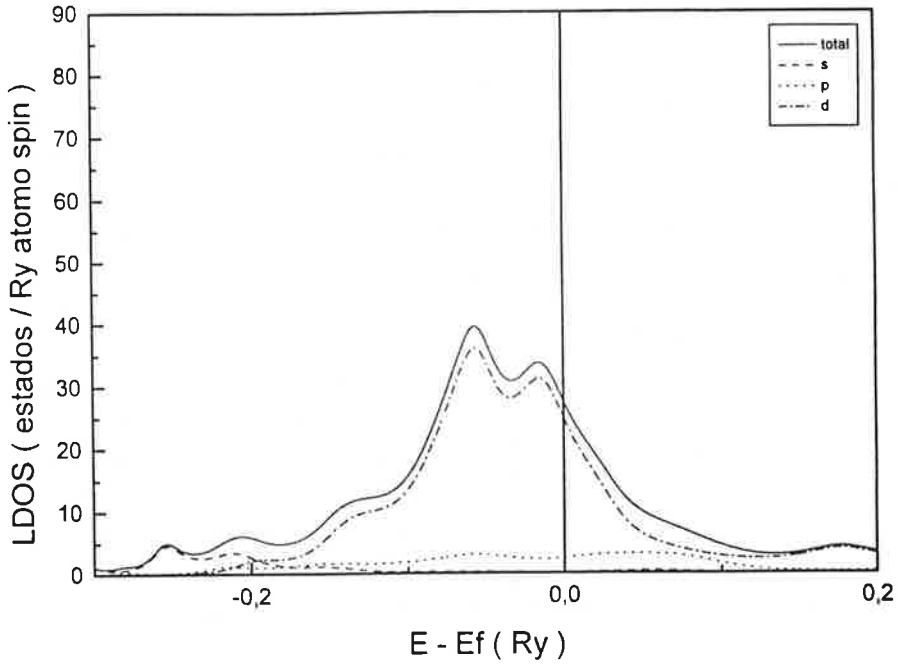


Figura VI.8 *- Densidade de estados local (LDOS) paramagnética do Fe no sistema Fe Zr.*

Antes de prosseguirmos com um estudo detalhado dos resultados obtidos nos cálculos magnéticos (seção VI.1) é interessante fazer uma análise de algumas características da estrutura eletrônica dos sistemas.

Inicialmente faremos uma comparação entre as ocupações dos estados *"s"*, *"p"* e *"d"* do Fe obtidas em cálculos magnéticos e não magnéticos para os vários sistemas. Pela tabela VI.2 podemos notar que, analogamente ao sistema FePd, em todos os casos há um número um pouco menor de elétrons na banda *"d"* no caso magnético do que no não magnético. As ocupações das bandas *"s"* e *"p"* apresentam valores superiores no cálculo magnético. Verifica-se também, como já observado para o Fe em Pd, que para o mesmo raio de *Wigner-Seitz* cálculos não magnéticos apresentam uma maior carga no sítio da impureza. Notamos que nos cálculos com polarização de spin a banda *"d"* majoritária

apresenta-se praticamente preenchida para todos os casos estudados com valores variando de 4,43 (Fe Ti) a 4,87 (Fe Y) elétrons.

Tabela VI.2 - *Ocupações do Fe em Sc, Y, Ti e Zr em um cálculo magnético (Q_m) e num cálculo não magnético (Q_{nm}), obtidas.*

	Sc		*Y*		*Ti*		*Zr*	
	Q_m	Q_{nm}	Q_m	Q_{nm}	Q_m	Q_{nm}	Q_m	Q_{nm}
s	0,990	0,946	1,092	1,023	0,872	0,854	0,976	0,934
p	0,902	0,805	0,942	0,805	0,916	0,814	1,028	0,930
d	6,678	6,916	6,721	7,026	6,678	6,869	6,705	6,943
Total	8,57	8,67	8,76	8,86	8,46	8,54	8,71	8,81

Na tabela VI.3 apresentamos valores obtidos nos cálculos spin polarizados para as transferências de carga local(definidas como ocupação no sítio menos valência do átomo) nos sítios das impurezas de Fe e nos dois tipos inequivalentes de átomos pertencentes à primeira camada de vizinhos, ΔQ_1^1 e ΔQ_1^2. Para os sistemas Fe Sc e Fe Ti apresentamos também os valores para esta grandeza na segunda (ΔQ_2) e terceira (ΔQ_3) camada de vizinhos. Comparamos, quando possível, nossos resultados com os valores determinados por P. Jung et al (1993)[56], utilizando o método LMTO-ASA-funções de Green (LMTO-ASA-GF) dentro da aproximação FHC-*"full hybridized cluster"*.

Tabela VI.3 *- Transferências de carga no sítio da impureza de Fe (ΔQ_{Fe}), nos dois tipos inequivalentes da primeira vizinhança (ΔQ_1^1 e ΔQ_1^2) e na segunda (ΔQ_2) e terceira vizinhança (ΔQ_3), obtidas pelos diferentes métodos. WS denota o "Wigner-Seitz" (u.a) dos vários hospedeiros.*

	RS-LMTO-ASA					LMTO-ASA-GF(56)			
	ΔQ_{Fe}	ΔQ_1^1	ΔQ_1^2	ΔQ_2	ΔQ_3	ΔQ_{Fe}	ΔQ_1^1	ΔQ_1^2	W.S
FeSc	0,58	-0,08	-0,08	0,01	0,03	0,56	-0,05	-0,06	3,428
FeY	0,76	-0,11	-0,12	-	-	0,71	-0,06	-0,08	3,761
FeTi	0,47	-0,06	-0,06	0,01	0,02	0,42	-0,04	-0,04	3,054
FeZr	0,71	-0,10	-0,10	-	-	0,68	-0,06	-0,07	3,345

Pelos valores obtidos em ambos os cálculos observamos que no sítio de Fe, em todos os sistemas, existe uma considerável transferência de carga e para sistemas com hospedeiros pertencentes a um mesmo grupo o excesso de elétrons aumenta com o volume atômico dos hospedeiros, cujos valores para o raio de *"Wigner-Seitz"* (WS) são apresentados na tabela acima. Nota-se também que em todos os casos esta considerável carga transferida na impureza está sendo blindada pelas cargas de transferência dos primeiros vizinhos. Para os sistemas Fe Sc e Fe Ti, onde a segunda vizinhança (com 6 átomos) e a terceira (com 2 átomos) foram calculadas, observa-se que as transferências de carga nestas camadas de vizinhos são pequenas. Observa-se também que quantitativamente há uma pequena discordância entre os valores calculados nos dois métodos para transferência de carga. No entanto, cabe colocar que no trabalho citado, onde utiliza-se o método de *funções de Green*(56), os cálculos para estes sistemas foram realizados sem assegurar a neutralidade de carga global do sistema, enquanto que em nossos cálculos a carga excedente é colocada na camada externa, a fim de assegurar essa neutralidade.

VI.1. Momento Magnético Local para os Sistemas FeSc, FeY, FeTi e FeZr

Nesta seção apresentamos algumas características relativas ao momento magnético local das impurezas substitucionais de Fe em hospedeiros Sc, Y, Ti e Zr.

Inicialmente, averiguamos o nível de concordância entre os valores obtidos e os resultados determinados pelo método LMTO-ASA-GF[56], bem como comparamos nossos dados com os valores obtidos por *T. Beuerle*[51], utilizando o LMTO-ASA no espaço recíproco em supercélulas hcp. Pelos dados da tabela VI.4 podemos notar que há uma concordância qualitativa entre os resultados. Estes cálculos, juntamente com as evidências experimentais, associam o sítio magnético ao sítio com impureza substitucional de Fe em Sc, Y, Ti e Zr[11,19,20,21]. Observa-se que nestes sistemas os momentos magnéticos induzidos nos primeiros vizinhos hospedeiros são pequenos, e para os sistemas com hospedeiros do grupo IIIB estes momentos induzidos apresentam um arranjo antiferromagnético com relação ao momento magnético da impureza de Fe.

Tabela VI.4 *- Momentos magnéticos (μ_B) nos sítios de Fe (m_{Fe}), nos tipos inequivalentes de átomos pertencentes a primeira camada de vizinhos (m_1^1 e m_1^2) e na segunda (m_2) e terceira (m_3) camadas, obtidos pelos diferentes métodos,*

	RS-LMTO-ASA				LMTO-ASA-GF[55]				SUPERCÉLULA[51]	
	FeSc	FeY	FeTi	FeZr	FeSc	FeY	FeTi	FeZr	FeY	FeZr
m_{Fe}	2,787	3,093	2,241	2,802	3,17	3,31	3,01	3,28	2,96	2,88
m_1^1	-0,095	-0,077	0,023	0,013	-0,08	-0,05	0,05	0,04	-	-
m_1^2	-0,095	-0,077	-0,044	-0,031	-0,07	-0,05	0,02	0,02	-	-
m_2	-0,012	-	0,003	-	-	-	-	-	-	-
m_3	0,027	-	$< 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	-
m_{TOT}	1,629	2,169	2,115	2,694	2,27	2,71	3,16	3,64	-	-

No que diz respeito a uma análise quantitativa destes resultados podemos notar que há uma boa concordância, nos casos que há dados para comparação, com os valores obtidos pelo método que utiliza supercélula[51]. No entanto, nos surpreendeu as diferenças entre nossos dados e os obtidos via LMTO-ASA-função de Green (GF)[56], em particular para os valores do sistema Fe Ti, pois normalmente é observada uma boa concordância entre cálculos RS-LMTO-ASA e métodos de função de Green[3,49,53]. Cabe colocar que apesar desta diferença entre os valores calculados ambos conduzem a LDOS na impureza de Fe com características similares. Para efeito de comparação nas figuras VI.9 e VI.10 apresentamos a contribuição dos estados *"d"* para a LDOS na impureza de Fe em Ti obtidas em um cálculo com polarização de spin por nós e via LMTO-ASA-GF[56]. Observa-se que mesmo para este sistema onde foi observada a maior diferença entre os valores calculados para o momento local, as formas da LDOS são semelhantes.

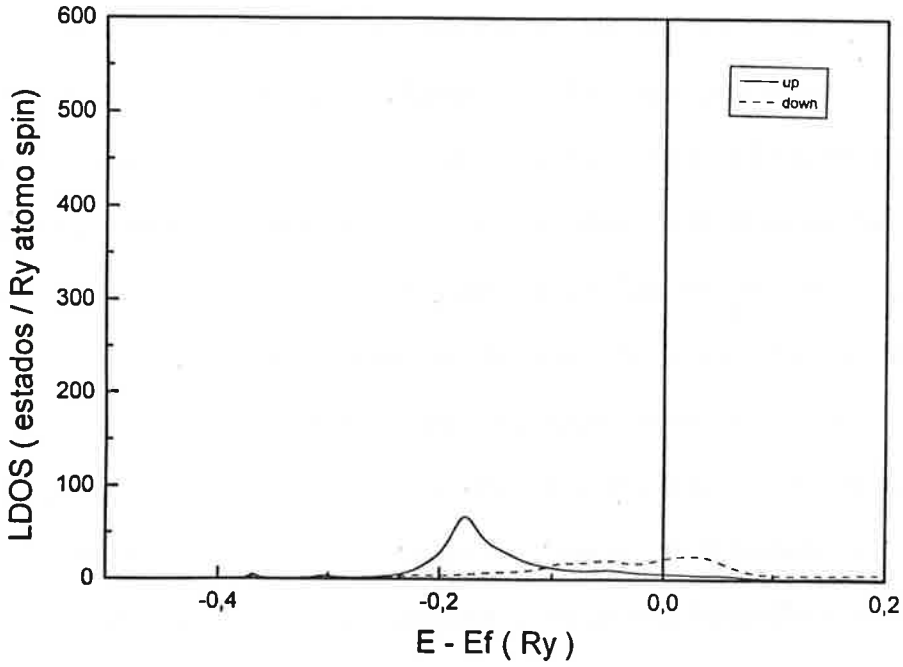


Figura VI.9 *- Contribuição dos estados "d" para a densidade de estados local (LDOS) na impureza de Fe em Ti obtida via RS-LMTO-ASA.*

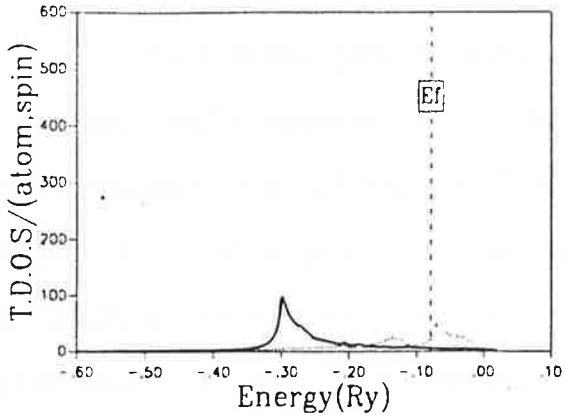


Figura VI.10 *- Contribuição dos estados "d" para a densidade de estados local (LDOS) na impureza de Fe em Ti obtida via LMTO-ASA-GF[55].*

Nas figuras VI.11 a VI.14 apresentamos os gráficos das densidades de estados local das impurezas de Fe nos vários hospedeiros obtidas nos cálculos spin polarizados. Podemos ver que há um desdobramento das densidades de estados local (LDOS) devido a interação de troca (*"exchange"*), tendo-se que os dois sistemas de spin (*"up"* e *"down"*) sentem diferentes potenciais efetivos, passando a se localizar em regiões de energia distintas e portanto experimentam efeitos de hibridização diversos. No caso das bandas majoritárias (mais ocupadas) estas passam a se localizar em uma região de menor energia (0,2 Ry abaixo de E_F) onde os hospedeiros têm um número pequeno de estados ocupados (ver figuras VI.1 a VI.4) implicando no aparecimento de picos estreitos na LDOS nesta região. Já as bandas minoritárias estão situadas em torno do *nível de Fermi*, região na qual todos os hospedeiros apresentam altos valores da densidade de estados da banda *"d"*, e portanto a hibridização das impurezas de Fe com os hospedeiros é favorecida causando um alargamento das bandas nesta região.

É interessante notar que o comportamento observado para as bandas majoritárias e minoritárias da LDOS do Fe em Sc, Ti, Y e Zr é diverso do que ocorre para o Fe em Pd, pois devido ao fato da banda *"d"* do Pd puro estar quase totalmente ocupada (ver figura V.1) o que se observa no cálculo com polarização de spin deste sistema é que a banda majoritária da LDOS do Fe se desloca para uma região de energia abaixo do *nível de Fermi* favorecendo a hibridização, enquanto que a minoritária apresenta um pico pronunciado numa região próxima ao nível de Fermi (ver figura V.5).

Nas figuras VI.11 a VI.14 podemos ver que no caso dos sistemas com hospedeiros do grupo IIIB (Fe Sc e Fe Y) as bandas majoritárias das LDOS das impurezas de Fe apresentam picos estreitos em torno de 0,2 Ry abaixo do *nível de Fermi*. No entanto, para os sistemas Fe Zr e Fe Ti verifica-se em cada caso um pico da LDOS bem mais largo nos mesmos valores de energia. Para analisar esta tendência cabe notar que os hospedeiros do grupo IIIB (Sc e Y) têm um elétron a menos do que os do grupo IVB (Ti e Zr), apresentando valores mais baixos da LDOS em torno de 0,2 Ry abaixo de E_F. Isto juntamente com o fato de os raios de *"Wigner-Seitz"* dos hospedeiros Sc e Y serem maiores do que os do Ti e Zr (ver tabela VI.3) tem como conseqüência uma menor hibridização dos estados *"d"* dos sistemas Fe Sc e Fe Y resultando em bandas mais estreitas da LDOS em torno da energia citada. Este comportamento explica a ocorrência de um valor maior do momento magnético local no sítio da impureza de Fe para os sistemas com hospedeiros apresentando menor número de elétrons de valência, quando comparamos aqueles de uma mesma série, ou seja, para os da série *"3d"* o momento magnético local no Fe é maior no Fe Sc do que no Fe Ti, e para a série *"4d"* o Fe em Y apresenta um valor superior ao momento do Fe em Zr.

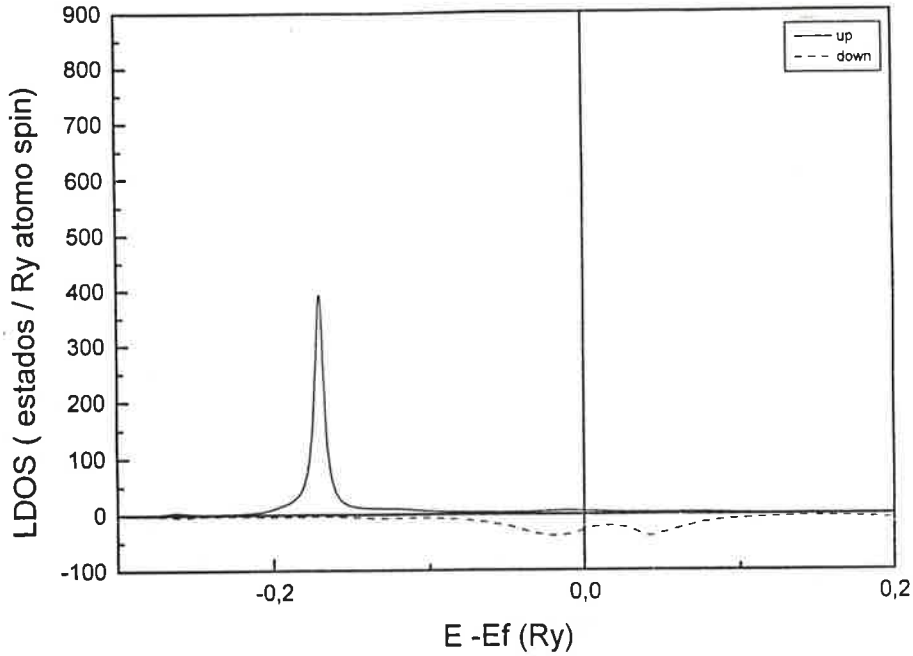


Figura VI.11 *- Densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Sc.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

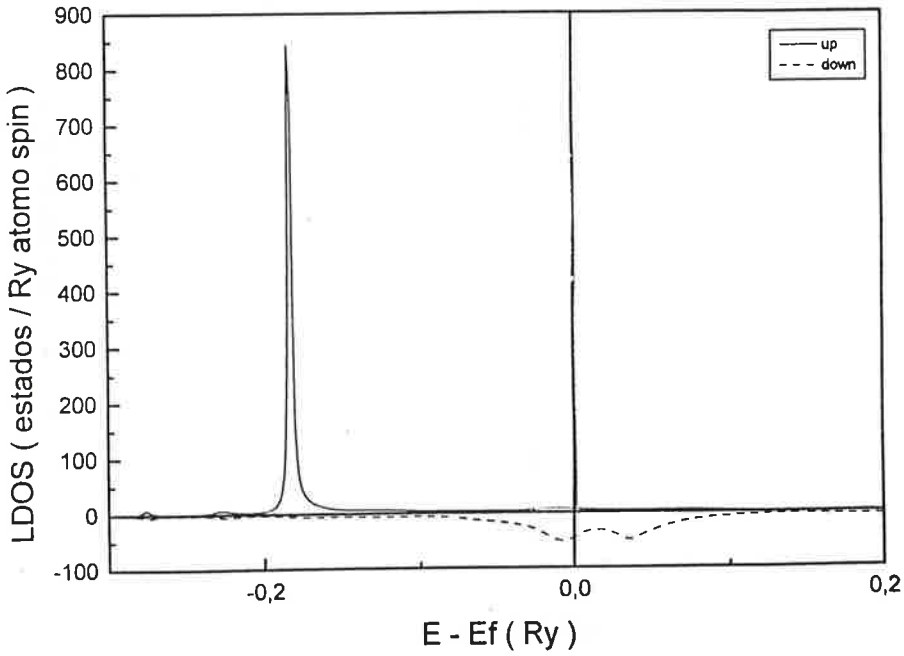


Figura VI.12 *- Densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Y.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

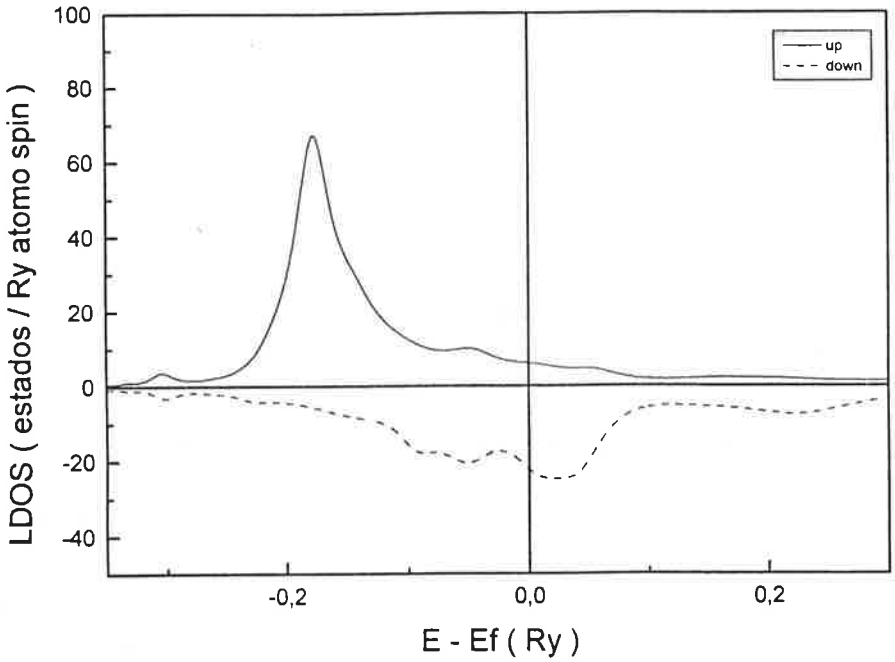


Figura VI.13 *- Densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Ti.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

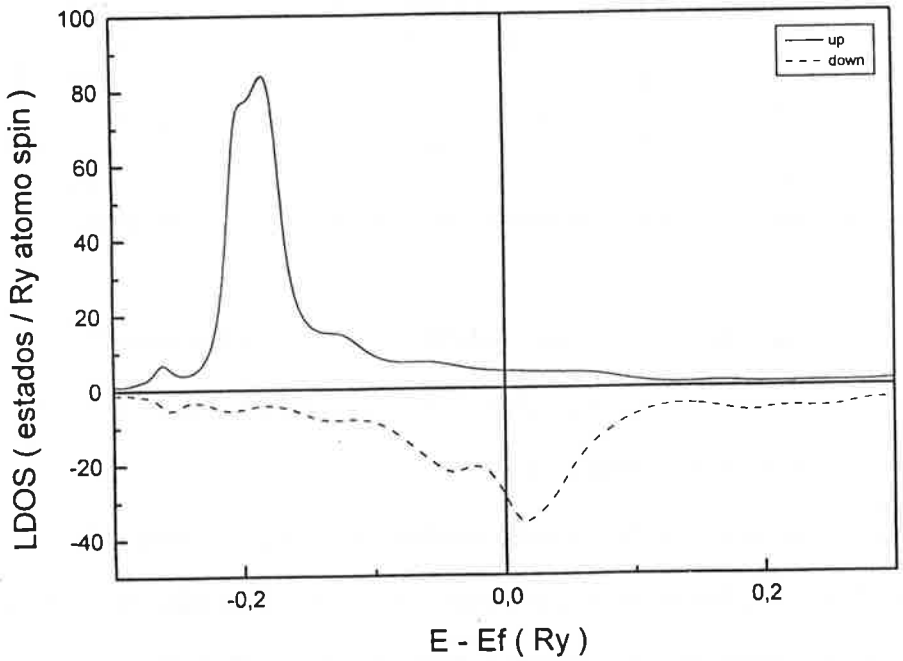


Figura VI.14 *- Densidade de estados local (LDOS) do Fe no sistema Fe Zr.*
Banda majoritária: metade superior.
Banda minoritária: metade inferior.

VI.2. Interações Hiperfinas para os Sistemas Fe X (X = Sc, Y, Ti e Zr)

Passamos agora a analisar o deslocamento isomérico nos sítios de Fe e os campos hiperfinos no Fe nos vários sistemas.

Na tabela VI.4 listamos os valores calculados para o deslocamento isomérico (IS) no sítio de Fe nos vários sistemas, obtidos conforme descrição dada na seção V.2. Os dados estão colocados em ordem crescente do raio de *"Wigner-Seitz"* (WS) do hospedeiro. Esta é a primeira vez que para estes sistemas são realizados cálculos para esta grandeza[22].

Tabela VI.4 *- Deslocamento isomérico (IS) em mm/s nos sítios de Fe (substitucional) para os vários sistemas. Valores experimentais (a) ref. 20 e (b) ref. 11,19.*

	"Isomer Shift"		
	Teórico	***Experimental***	***Raio de WS (u.a)***
Fe Ti	*+0,03*	*+0,06[a]*	*3,054*
Fe Zr	*+0,16*	*+0,17[a]*	*3,345*
Fe Sc	*+0,18*	*+0,20[a]*	*3,428*
Fe Y	*+0,27*	*+0,25[b]*	*3,761*

Comparando os valores obtidos com os experimentais observamos uma excelente concordância. Notamos que à medida que o Fe é comprimido em volumes menores, o IS se torna menor, indicando uma maior densidade eletrônica no núcleo (ver eq. V.2). Cabe colocar que estes valores estão expostos em um nosso artigo[22] juntamente com os valores de IS obtidos para impurezas intersticiais de Fe nos mesmos hospedeiros. Para estes últimos foram obtidos grandes valores negativos de IS, seguindo a mesma tendência dos casos de impurezas substitucionais, ou seja, para a impureza de Fe

comprimida em volumes menores o IS se torna mais negativo. Estes comportamentos observados para o IS juntamente com as indicações experimentais são determinantes para estabelecer que os sítios com impurezas substitucionais estão associados aos sítios magnéticos enquanto que os sítios com impurezas intersticiais de Fe, para estes 4 hospedeiros, não possuem momento magnético local nas impurezas de Fe.

Na tabela VI.5 apresentamos os resultados obtidos para os campos hiperfinos *(H_{cf})* nos sítios de Fe e os valores das contribuições de cada orbital. Pela primeira vez são apresentados valores dessas quantidades para os sistemas Fe Sc e Fe Ti. Para os sistemas Fe Y e Fe Zr comparamos os valores calculados com os obtidos por *T. Beuerle et al.*(51). Também estão listados os valores de spin efetivo *(S_{eff})* correspondentes aos momentos magnéticos nas impurezas de Fe (ver tabela V.3), o produto $\left[H_{cf}\left(S_{eff}+1\right)\right]$ obtidos em cada caso por nós, e os valores experimentais existentes.

Tabela VI.5 *- Campo hiperfino (T) no sítio de Fe, spin efetivo (S_{eff}) e o produto [$H_{cf}(S_{eff}+1)$] em T obtidos nos vários sistemas e por outro método(51). Valores experimentais (a) ref. 11,19 e (b) ref. 20.*

	RS-LMTO-ASA				***Supercélula(51)***		***Experimentais***		
	FeSc	***FeY***	***FeTi***	***FeZr***	***FeY***	***FeZr***	***FeY***	***FeTi***	***FeZr***
1s	-2,3	-3,8	-1,4	-2,2	-	-	-	-	-
2s	-57,0	-60,8	-45,0	-56,0	-	-	-	-	-
3s	31,7	33,3	25,6	31,4	-	-	-	-	-
Total Caroço	-27,6	-31,2	-20,8	-26,8	~-33	~-31	-	-	-
Valência 4s	18,2	21,5	12,0	16,0	~25	~19	-	-	-
Total	-9,4	-9,8	-8,8	-10,8	~-8	~-12	-3,6(a)	-	-
S_{eff}	1,40	1,55	1,12	1,40	-	-	-	-	-
$H_{cf}(S_{eff}+1)$	-22,6	-25,0	-18,7	-26,0	-	-	-9,0(a)	-19,9(5)(b)	-26,1(6)(b)

Notamos inicialmente que os mesmos comportamentos verificados no sistema Fe Pd (seção V.2) em relação as contribuições de caroço e valência para o campo hiperfino são observados para os quatro sistemas. Obtivemos que em cada um dos casos a contribuição de caroço tem sinal oposto ao momento magnético local na impureza e que a constante de proporcionalidade entre a contribuição de caroço e o momento local varia de $-9T/\mu_B$ (Fe Ti) até $-10T/\mu_B$ (Fe Y). Para a contribuição de valência, todas apresentam-se paralelas ao momento *"s"* e com a constante de proporcionalidade semelhante à obtida para o Fe em Pd, da ordem de $600T/\mu_B$.

Pela tabela VI.5 vemos que há uma excelente concordância entre nossos resultados e os experimentais no caso dos sistemas Fe Ti e Fe Zr. Já para a impureza de Fe em Y observa-se uma discordância entre o valor por nós calculado para o campo hiperfino e o dado experimental. Vale lembrar que esta diferença é relativamente pequena e, de acordo com a análise feita na seção V.2, pode ser associada a imprecisões no cálculo da contribuição de valência do campo hiperfino. Observamos também que para os sistemas Fe Y e Fe Zr nossos resultados estão em boa concordância com os obtidos por *T. Beuerle et al.*[51].

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
2283
C. 1
INSTITUTO DE FÍSICA

VII. CONCLUSÕES

Neste trabalho, utilizamos o método RS-LMTO-ASA para estudar algumas propriedades locais de impurezas substitucionais de Fe em hospedeiros de metal de transição. Os sistemas calculados foram: impureza substitucional de Fe em Pd (*fcc*) e nos seguintes hospedeiros de estrutura hcp: Sc, Y, Ti e Zr.

Para o sistema com uma impureza de Fe em Pd determinamos para o momento magnético local na impureza o valor de $3{,}23\mu_B$, que está em excelente concordância com os dados teóricos obtidos por outros métodos ($3{,}47\mu_B$[50] e $3{,}29\mu_B$[46]) e experimentais[8] ($3{,}5 \pm 0{,}4\mu_B$) desta grandeza. Determinamos também os momentos magnéticos induzidos nas camadas vizinhas às impurezas de Fe. Verificamos que a perturbação introduzida pelo átomo de Fe é de longo alcance, observando-se valores significativos para o momento magnético induzido ainda na quinta camada de hospedeiros Pd. Obtivemos para o momento magnético total deste sistema um valor de $8{,}39\mu_B$ o qual é menor do que o *"momento gigante"* determinado experimentalmente ($10\mu_B$). Concluímos que esta diferença entre os valores experimental e o calculado por nós para o momento total deve-se ao longo alcance da interação neste sistema, tendo-se que a polarização é muito extendida e as cinco camadas de Pd (78 átomos) incluídas no cálculo não são suficientes para simular completamente a polarização existente em torno da impureza. Nossa análise veio a confirmar a observação experimental de que a polarização causada pela impureza de Fe deve se estender além dos primeiros vizinhos de Pd, numa região que inclui algumas centenas de átomos.

Verificamos que os dados obtidos para o momento magnético induzido nos átomos de Pd hospedeiros, através de um cálculo utilizando a aproximação de supercélula, são significativamente maiores do que os por nós determinados. Notamos que esta tendência deve-se ao longo alcance da polarização dos hospedeiros, tendo-se no estudo que utiliza supercélula uma sobreposição das polarizações induzidas pelos diversos Fe nos

átomos de Pd. Somando-se o fato de que resultados experimentais para o momento magnético gigante deste sistema apresentam uma considerável variação com relação à concentração de impurezas de Fe, achamos interessante que se realize uma investigação posterior do comportamento de duas ou mais impurezas de Fe em Pd, a fim de entender como a polarização no Pd é dividida entre átomos de Fe vizinhos no caso de uma maior concentração de impurezas.

O valor calculado para o campo hiperfino do Fe em Pd (-15,5 T) apresenta-se em boa concordância com o valor teórico (~ -17 T) obtido por T. Beurle et. al[51]. Verificamos que a contribuição de caroço (de -30,9 T) é proporcional ao momento magnético local na impureza, sendo o valor desta constante de aproximadamente -10 T/μ_B. Para a contribuição de valência obtivemos um valor de 15,5 T e observamos que esta é proporcional ao momento *"s"* da impureza, com uma constante de proporcionalidade da ordem de 600 T/μ_B. Notamos que devido ao alto valor desta constante, pode haver um erro considerável para valores da contribuição de valência ao campo hiperfino. Mesmo assim, a discordância observada entre os cálculos teóricos e o resultado experimental existente para essa grandeza no Fe em Pd é surpreendente.

Notamos que os valores para a contribuição de caroço do campo hiperfino não sofrem variações com relação ao número de camadas incluídas no cálculo autoconsistente. Já a contribuição de valência apresenta uma pequena variação, mas que está dentro da nossa precisão.

Para o deslocamento isomérico no sítio de Fe em Pd obtivemos um valor de 0,16 mm/s e verificamos que este não sofre variações a partir da inclusão da primeira camada de vizinhos. Não temos conhecimento de outros valores, teóricos ou experimentais, para essa grandeza.

Os outros sistemas estudados foram de impurezas substitucionais de Fe em hospedeiros hcp do grupo IIIB (Sc e Y) e do grupo IVB (Ti e Zr). Determinamos para cada um destes sistemas o valor do momento magnético local nas impurezas de Fe,

obtendo uma concordância qualitativa com outros resultados teóricos para esta grandeza. No que diz respeito aos momentos magnéticos induzidos nos primeiros vizinhos hospedeiros, observa-se que para todos estes sistemas os valores desta grandeza são pequenos e que a polarização dos átomos hospedeiros, ao contrário do sistema Fe Pd, não é muito extendida.

Nossos cálculos com polarização de spin mostraram que a banda majoritária da LDOS no sítio substitucional de Fe, localizada em todos os casos bem abaixo do *nível de Fermi*, apresenta um pico mais estreito para os sistemas constituídos por hospedeiros com um número menor de elétrons (Fe Sc e Fe Y) devido à menor hibridização com os hospedeiros. Esta tendência implica em maiores valores do momento magnético local no átomo de Fe para os sistemas com hospedeiros de menor número de elétrons de valência, quando comparamos aqueles de uma mesma série. Em todos os casos, a banda minoritária apresenta-se alargada em torno do *nível de Fermi* devido à hibridização dos estados *"3d"* da impureza de Fe com os estados *"d"* dos hospedeiros. Notamos que o comportamento observado para as bandas majoritárias e minoritárias da LDOS do Fe em Sc, Ti, Y e Zr é diverso do que ocorre para o Fe em Pd. No caso do Fe em Pd notamos que a banda majoritária, localizada abaixo do *nível de Fermi*, apresenta-se alargada; enquanto que a minoritária apresenta um pico numa região próxima ao nível de Fermi. Isto deve-se ao fato de que a banda *"d"* do Pd está quase totalmente ocupada favorecendo a hibridização na região abaixo do *nível de Fermi*.

Determinamos para o campo hiperfino no átomo de Fe nos hospedeiros Ti e Zr respectivamente os seguintes valores -8,8 T e -10,8 T e estes encontram-se em excelente concordância com os resultados experimentais[11,19,20]. Para o sistema Fe em Y o valor calculado do campo hiperfino (-9,8 T) apresenta-se diferente do dado experimental (-3,6 T)[11], no entanto o erro encontrado está dentro da nossa precisão. Notamos que nossos resultados estão de acordo com o obtido por outro método teórico (~ -8 T)[51]. Analogamente ao que foi observado no sistema Fe Pd, obtivemos que a contribuição de

caroço do campo hiperfino, em todos os casos, é proporcional ao momento magnético local na impureza e que os valores da constante de proporcionalidade variam de -9 T/μ_B (Fe Ti) até -10 T/μ_B (Fe Y). Para a contribuição de valência determinamos que em todos os sistemas esta apresenta-se paralela ao momento *"s"* e com a constante de proporcionalidade semelhante à obtida para o Fe em Pd, da ordem de 600 T/μ_B.

Por fim, obtivemos valores para o deslocamento isomérico (IS) no sítio da impureza substitucional de Fe nos hospedeiros hcp Ti, Zr, Sc e Y, dados respectivamente por 0,03 mm/s, 0,16 mm/s, 0,18 mm/s e 0,27 mm/s. Estes encontram-se em excelente acordo com os dados experimentais[11,19,20]. Verificamos que à medida que o átomo de Fe é comprimido em volumes menores o IS se torna menor, indicando uma maior densidade eletrônica no núcleo. Nossos resultados teóricos para o IS, juntamente com as indicações experimentais, são determinantes para estabelecer que os sítios com impurezas substitucionais de Fe, para estes quatro sistemas, estão associados aos sítios magnéticos.

APÊNDICE - A -

Propriedades das Ondas Parciais (φ) e suas Derivadas em Relação a Energia ($\dot{\varphi}$)

Neste apêndice, apresentamos propriedades importantes das ondas parciais.

1º) Mostramos que, se no LMTO-ASA partirmos de ondas parciais normalizadas, ou seja:

$$\langle \varphi_{RL}(E,r) | \varphi_{RL}(E,R) \rangle = 1 \tag{A.1}$$

então, esta escolha implica que a onda parcial $\varphi_{RL}(E,r)$ é ortogonal à sua primeira derivada em relação à energia $\dot{\varphi}_{RL}(E,r)$.

<u>Demonstração</u>: Derivando a relação (A.1), em relação à energia encontramos:

$$\langle \varphi_{RL}(E,r) | \dot{\varphi}_{RL}(E,r) \rangle + \langle \dot{\varphi}_{RL}(E,r) | \varphi_{RL}(E,r) \rangle = 0 \quad , \text{ ou}$$

$$2\langle \dot{\varphi}_{RL}(E,r) | \varphi_{RL}(E,r) \rangle = 0$$

Portanto $\langle \dot{\varphi}_{RL}(E,r) | \varphi_{RL}(E,r) \rangle = 0$. (A.2)

Para $E = E_{\nu}$, temos:

$$\varphi_{RL}(E_\nu, r) \equiv \varphi_{RL}(r) \quad \text{e}$$

$$\langle \dot{\varphi}_{RL}(r) | \varphi_{RL}(r) \rangle = 0$$

2º) *Obteremos uma expressão para a derivada da equação de Schrödinger em relação à energia.*

Partindo da equação radial de *Schrödinger* dentro da esfera *"muffin-tin"*:

$$(-\nabla^2 + V_R) | \varphi_{RL}(E,r) \rangle = E | \varphi_{RL}(E,r) \rangle \tag{A.3}$$

derivamos a equação acima em relação à energia, obtendo:

$$\frac{\partial}{\partial E}(-\nabla^2 + V_R | \varphi_{RL}(E,r) \rangle = \frac{\partial}{\partial E} E | \varphi_{RL}(E,r) \rangle \quad , \quad \text{ou:}$$

$$(-\nabla^2 + V_R) | \dot{\varphi}_{RL}(E,r) \rangle = | \varphi_{RL}(E,r) \rangle + E | \dot{\varphi}_{RL}(E,r) \rangle \quad ,$$

e portanto: (A.4)

$$(-\nabla^2 + V_R - E) | \dot{\varphi}_{RL}(E,r) \rangle = | \varphi_{RL}(E,r) \rangle$$

Colocando $E = E_\nu$ nas equações (A.4), determinamos a seguinte equação:

$$(-\nabla^2 + V_R - E_\nu) | \dot{\varphi}_{RL}(r) \rangle = | \varphi_{RL}(r) \rangle \tag{A.5}$$

APÊNDICE - B -

Método de Recorrência e o Terminador de Beer-Pettiforr

Na seção II.2.B, mostramos que no formalismo LMTO-ASA podemos escrever a matriz Hamiltoniana em uma base ortogonal em termos de parâmetros *"tight-binding"*. A Hamiltoniana obtida nesta representação é uma matriz esparsa $9N \times 9N$, sendo N o número de átomos do aglomerado e 9 o número de orbitais considerado. Devido às dimensões desta matriz, é inviável resolver o problema de autovalores e calcular as densidades de estados diretamente a partir de H como nos métodos tradicionais[18]. Assim, utiliza-se o *Método de Recorrência*, introduzido por *R. Haydock et al*[17], que possibilita esses cálculos para uma Hamiltoniana esparsa e pode ser utilizado para sistemas sem periodicidade.

O *Método de Recorrência* consiste em efetuar uma mudança de base de tal forma que na nova base, $\{u_m\}$, a matriz Hamiltoniana tenha a forma tridiagonal (*matriz de Jacobi*), como mostramos abaixo:

$$\begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{bmatrix}$$

Para obter os valores $\{a_n, b_n\}$ escolhe-se arbitrariamente o orbital inicial $|u_0\rangle$ de acordo com os nossos objetivos (orbital de base associado ao sítio em que queremos calcular a densidade de estados local), e as novas funções de base ortogonais, $|u_n\rangle$, são definidas pela *Relação de Recorrência*:

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = (H - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n+1}\rangle \tag{B.1}$$

ou

$$H|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle \tag{B.2}$$

ou seja, na nova base, cada elemento $|u_n\rangle$ interage somente com o elemento posterior $|u_{n+1}\rangle$ e o anterior $|u_{n-1}\rangle$, conforme a equação B.2, onde H é a Hamiltoniana LMTO-ASA *"tight-binding"*.

A obtenção dos parâmetros $\{a_n, b_n\}$ ocorre impondo-se a ortonormalidade da base $|u_n\rangle$ e que $|u_{-1}\rangle = 0$. Portanto, escrevendo a *Relação de Recorrência* (equação B.1) para $n = 0$, temos:

$$H|u_0\rangle = a_0\,|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle \quad . \tag{B.3}$$

Multiplicando-se escalarmente por $\langle u_0|$ e usando a ortonormalidade, temos:

$$a_0 = \langle u_0|H|u_0\rangle \quad . \tag{B.4}$$

Obtido a_0, pode-se calcular b_1:

$$b_1|u_1\rangle = (H - a_0)|u_0\rangle \quad . \tag{B.5}$$

Quadrando esta expressão (B.5):

$$\left\{\langle u_1|b_1 b_1|u_1\rangle = \left\langle u_0\middle|(H-a_0)^+(H-a_0)\middle|u_0\right\rangle\right.$$
$$\left. b_1^2 = \left\langle u_0\middle|(H-a_0)^+(H-a_0)\middle|u_0\right\rangle\right\}$$

$$b_1 = \left\{\left\langle u_0\middle|(H-a_0)^+(H-a_0)\middle|u_0\right\rangle\right\}^{1/2} \tag{B.6}$$

Determinando b_1, podemos calcular $|u_1\rangle$:

$$b_1|u_1\rangle = (H-a_0)|u_0\rangle \quad ,$$

ou

$$|u_1\rangle = \frac{(H-a_0)}{b_1}|u_0\rangle \quad . \tag{B.7}$$

Com os valores de a_0, b_1 e $|u_1\rangle$ podemos calcular a_1, b_2 e $|u_2\rangle$, com estes obtemos a_2, b_3 e $|u_3\rangle$ e assim por diante. Portanto, de maneira análoga, para n genérico:

$$a_n = \langle u_n|H|u_n\rangle \quad , \tag{B.8}$$

$$b_{n+1}^2 = \left[\langle u_n|(H-a_n)^+ - \langle u_{n-1}|b_n^+\right]\left[(H-a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle\right] \tag{B.9}$$

e

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(H-a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}} \quad . \tag{B.10}$$

Desta forma, as componentes da Hamiltoniana, na nova base, serão dadas por:

$$\begin{aligned} H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle &= \langle u_m | a_n | u_n \rangle + \langle u_m | b_{n+1} | u_{n+1} \rangle \\ &\quad + \langle u_m | b_n | u_{n-1} \rangle \\ &= a_n \langle u_m | u_n \rangle + b_{n+1} \langle u_m | u_{n+1} \rangle + \\ &\quad b_n \langle u_m | u_{n-1} \rangle \end{aligned}$$

ou

$$H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle = a_n \, \delta_{m,n} + b_{n+1} \, \delta_{m,n+1} + b_n \, \delta_{m,n-1} \tag{B.11}$$

ou ainda na forma matricial:

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{bmatrix}$$

Da relação (B.10) observamos que os orbitais $|u_0\rangle$ são obtidos por aplicações sucessivas de H a $|u_0\rangle$, portanto a medida que n cresce, nos afastamos do sítio em que $|u_0\rangle$ está centrado e a influência dos outros orbitais sobre $|u_0\rangle$ vai diminuindo. Portanto, para n grande, o orbital se estende por uma região muito grande (n+1 vizinhos) e $|u_{n+1}\rangle$ não contribui no sítio de $|u_0\rangle$ tendo pouca importância num cálculo de densidade de estados local nesse sítio. Assim, a transformação termina quando para um dado N, $b_{n+1}=0$. No entanto, para $n > LL$ (chamado parâmetro de corte) as

contribuições de $|u_n\rangle$ são muito pequenas e desprezamos os coeficientes a partir de $n = LL$. O valor escolhido para LL depende do tamanho do aglomerado e da precisão desejada. Para $n > LL$ a contribuição dos coeficientes a_n e b_n podem ser simulados através de um terminador[37].

Ao resolver o problema truncado, obtemos um espectro discreto. No entanto, podemos tornar a densidade de estados contínua usando um terminador. Mostramos em seguida como obter uma densidade de estados contínua, a partir da hamiltoniana tridiagonalizada, fazendo uso da *função de Green* em forma de uma *"fração continuada"*.

A densidade de estados local (LDOS) para o orbital $|u_0\rangle$ é definida por:

$$\mathrm{N}_0(E) = LDOS = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\{G_0(E)\} \tag{B.12}$$

onde $G_0(E)$ é o primeiro elemento da diagonal principal da matriz e tem a forma:

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E-H)^{-1} | u_0 \rangle$$

$$(E-H)^{-1} = \begin{bmatrix} (E-a_0) & -b_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & (E-a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & (E-a_2) & -b_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E-a_3) & -b_4 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix}^{-1}$$

Sabe-se que o elemento A_{ij} da inversa de uma matriz A é:

$$A_{ij} = \frac{cof(A)_{ij}}{det(A)} \quad ,$$

onde $cof(A)_{ij}$ é a matriz cofatora de A e *det(A)* é o determinante desta matriz. Assim, o elemento (1,1) da matriz inversa é a razão do cofator de *(E-H)* pelo determinante. Definido $D_n(E)$ como o determinante da matriz com as n primeiras linhas e colunas, suprimidas, teremos:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} \quad \text{, ou seja:}$$

$$G_0(E) = \frac{\begin{bmatrix} (E-a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_2 & (E-a_2) & -b_3 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_3 & (E-a_3) & -b_4 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} (E-a_0) & -b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & (E-a_1) & -b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & (E-a_2) & -b_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix}}$$

Expandindo $D_0(E)$ nos elementos da 1a. linha temos:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} = \frac{D_1(E)}{(E-a_0)\,D_1(E) - b_1^2 D_2(E)}$$, onde usou-se a propriedade de determinantes de uma matriz $n \times n$:

$$\det A_{n\times n} = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i+1} A_{i1}, D_{i,1} \quad ,$$

onde $D_{i,1}$ é o determinante da matriz A com a linha i e a coluna 1 suprimidas, portanto:

$$D_0(E) = (-1)^{i+1}(E - a_0)\underbrace{D_{i,1}}_{D_1(E)} + (-1)^{2+1}(-b_1)D_{2,1} \quad , \text{ com}$$

$$D_{2,1} = (-1)^2(-b_1)\,D_2(E) \quad \text{e}$$

$$D_0(E) = (E - a_0)\,D_1(E) - b_1^2\,D_2(E)$$

Portanto obtém-se para G_0 (E):

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_2(E)} = \frac{1}{(E - a_0) - b_1^2\dfrac{D_2(E)}{D_1(E)}}$$

Observando a equação abaixo:

$$D_1(E) = (E - a_1)(-1)^2 D_2(E) - (-b_2)^2 D_3(E) \quad ,$$

ou genericamente:

$$D_n(E) = (E - a_n)D_{n+1}(E) - (-b_{n+1})^2 D_{n+2}(E)$$

Verificamos que $G_0(E)$ pode ser expresso pela fração continuada abaixo:

$$G_0(E) = \cfrac{1}{(E-a_0) - \cfrac{b_1^2}{(E-a_1) - \cfrac{b_2^2\, D_3(E)}{D_2(E)}}}$$

ou:

$$G_0(E) = \cfrac{1}{(E-a_0) - \cfrac{b_1^2}{(E-a_1) - \cfrac{b_2^2}{(E-a_2) - \cfrac{b_3^2}{\vdots}}}} \qquad \text{(B.13)}$$

Esta fração continuada (eq. B.13) pode ser finalizada em um certo ponto gerando um espectro discreto, ou continuar indefinidamente tendo-se um espectro contínuo. Neste caso escrevemos a fração na seguinte forma:

$$G_0(E) = \cfrac{1}{(E-a_0) - b_1^2 \cfrac{1}{(E-a_1) - b_2^2 \cfrac{1}{(E-a_{n-1}) - b_n^2 \cfrac{1}{(E-a_n) - t(E)}}}}$$

Nesta equação *t(E)* é chamado de terminador da fração continuada e representa a contribuição dos termos (u_n) para $n > N$. Num procedimento descrito por

Beer e Pettifor[37], toma-se a_n e b_n constantes por $n > N$ e como a fração é infinita pode-se escrever:

$$t(E) = \frac{b_N^2}{E - a_N - t(E)} \tag{B.14}$$

Assim temos a equação para *t(E)*:

$$[t(E)]^2 - (E - a_N)\, t(E) + b_N^2 = 0 \tag{B.15}$$

E a solução desta equação de 2º grau para *t(E)* é:

$$t(E) = \frac{1}{2}\left[(E - a_N) \pm \sqrt{(E - a_N)^2 - 4b_N^2}\right]$$

$$t(E) = \frac{1}{2}\left[(E - a_N) \pm \sqrt{[(E - a_N - 2b_N)][(E - a_N + 2b_N)]}\right] \tag{B.16}$$

A equação (B.16) quando substituída na fração continuada gera um espectro contínuo para a densidade de estado local $(\eta_0(E))$ dentro do intervalo:

$$a_N - 2b_N < E < a_N + 2b_N \tag{B.17}$$

Desta forma pode-se calcular a densidade de estados total, somando-se as contribuições das densidades de estados obtidas para todos os orbitais de um dado sítio.

No nosso caso, para o cálculo da densidade de estados por sítio R, escolhe-se cada uma das funções de base $|u_0\rangle = |\chi_{RL}^0\rangle$ com $L = 1$ até 9, (1 orbital "*s*",

3 "p" e *5 "d"*) como o estado inicial, e construindo 9 cadeias obtemos a densidade total de estados como a soma dessas 9 contribuições.

APÊNDICE - C -

Relação entre os Parâmetros de Potencial das Bases Ortogonal e mais Localizada ("Tight-Binding")

Neste apêndice apresentaremos a equação que relaciona os parâmetros de potencial da base ortogonal $(C,\ \Delta,\ Q)$ com os da base mais localizada $(\overline{C},\ \overline{\Delta},\ \overline{Q})$.

Utilizando as equações II.2.29 e II.2.30, que definem $\overline{C}$ e $\overline{\Delta}^{1/2}$, parâmetros de potencial da base *"tight-binding"*, temos que:

$$\overline{C} = E_v - \frac{W(k,\varphi)}{W(k,\dot{\overline{\varphi}})} \tag{C.1}$$

$$\overline{\Delta}^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\, W(\bar{j},\varphi) \tag{C.2}$$

Tomando-se a relação abaixo[35]:

$$W(k,\dot{\overline{\varphi}})\ W(\bar{j},\varphi) = \frac{a}{2} \tag{C.3}$$

e substituindo esta equação (C.3) em (C.1) temos:

$$\overline{C} - E_v = -\frac{2}{a}\ W(k,\varphi)\ W(\bar{j},\varphi) \tag{C.4}$$

Substituindo (C.2) em (C.4) encontra-se:

$$\overline{C} - E_v = +\frac{2}{a}\, W(k,\varphi)\sqrt{\frac{a}{2}}\,\overline{\Delta}^{1/2} \quad , \text{ ou:}$$

$$\frac{\overline{C} - E_v}{\overline{\Delta}^{1/2}} = \sqrt{\frac{a}{2}}\, W(k,\varphi) \tag{C.5}$$

Agora, usando os valores para C e $\Delta^{1/2}$ eqs. II.2.18 e II.2.19, definidas na base ortogonal, sabe-se que:

$$C = E_v - \frac{W(k,\varphi)}{W(k,\dot{\varphi})} \tag{C.6}$$

$$\Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(\bar{j},\varphi) \tag{C.7}$$

Utilizando a equação abaixo[19]:

$$W(k,\dot{\varphi})\; W(j,\varphi) = \frac{a}{2} \tag{C.8}$$

E substituindo esta equação (C.8) em (C.6) obtemos:

$$C - E_v = -\frac{2}{a}\, W(k,\varphi)\; W(j,\varphi) \tag{C.9}$$

Substituindo (C.7) em (C.9) encontramos a relação:

$$\frac{C - E_\nu}{\Delta^{1/2}} = \sqrt{\frac{a}{2}}\, W(k,\varphi) \tag{C.10}$$

Comparando a equação (C.10) com (C.5) obtemos:

$$\frac{\overline{C} - E_\nu}{\overline{\Delta}^{1/2}} = \frac{C - E_\nu}{\Delta^{1/2}} \tag{C.11}$$

A equação acima nos dá a relação entre os parâmetros C e $\Delta^{1/2}$ na base ortogonal e $\overline{C}$ e $\overline{\Delta}^{1/2}$ na base localizada. Porém, esta equação possui duas incógnitas, e assim, para passarmos de uma base para outra precisamos de mais uma relação. Assim, tendo-e os parâmetros C e $\Delta^{1/2}$ da base ortogonal, para passar para a base mais localizada, devemos calcular $\overline{C}$ e $\overline{\Delta}^{1/2}$.

Para isto, substituiremos a expressão para $|\bar{j}\rangle$ (eq. II.2.2c), na equação (C.2) para $\overline{\Delta}^{1/2}$, obtendo:

$$\overline{\Delta}^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\,(W(j^0,\varphi) - W(k,\varphi)\overline{Q}) \tag{C.12}$$

Com um procedimento análogo, obtemos para $\Delta^{1/2}$:

$$\Delta^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\,(W(j^0,\varphi) - W(k,\varphi)Q) \tag{C.13}$$

Subtraindo as equações (C.12) e (C.13), encontramos:

$$\overline{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\,(W(k,\varphi)(Q-\overline{Q}) \tag{C.14}$$

Substituindo a equação (C.10) na equação (C.14), determinamos a relação:

$$\overline{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = \frac{C-E_v}{\Delta^{1/2}}\,(\overline{Q}-Q) \tag{C.15}$$

Dividindo a equação por $(\Delta^{1/2})$ obtemos:

$$\frac{\overline{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} - 1 = \frac{C-E_v}{\Delta^{1/2}}(\overline{Q}-Q)$$

ou

$$\frac{\overline{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1-(Q-\overline{Q})\frac{C-E_v}{\Delta^{1/2}} = \frac{\overline{C}-E_v}{C-E_v} \tag{C.16}$$

onde nesta equação uniu-se a equação (C.11), que relaciona os parâmetros da base ortogonal e *"tight-binding"*.

Referências Bibliográficas

(1) *P.R. Peduto, S. Frota-Pessôa and Michael S. Methfessel, Phys.Rev. B44, 13283 (1991).*

(2) *J. Duarte Jr., P.R. Peduto e S. Frota-Pessôa, Rev. Bras. Fís. 21, 101 (1991).*

(3) *Sonia Frota-Pessôa, Phys.Rev. B46, 14570 (1992).*

(4) *J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958).*

(5) *A.M. Clogston, B.T. Matthias, M. Peter, H.J. Williams, E. Corenzwit and R.J. Sherwood, Phys. Rev. 125, 541 (1962).*

(6) *P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).*

(7) *P.A. Wolff, Phys. Rev. 124, 1030 (1961).*

(8) *G.G. Low et al, Proc. Phys. Soc. (1966).*

(9) *G.J. Nieeuwenhuys, Adv. Phys. 24, 515 (1975).*

(10) *J.C. Ododo, J. Phys. F 13, 1291 (1985).*

(11) *D. Riegel and K.D. Gross, Phys. B 163, 678 (1990).*

(12) *D. Guenzburger and D.E. Ellis, Phys. Met. Metall. 68, 9 (1989).*

(13) *C. Koenig, N. Stefanore and J.M. Koch, Phys. Rev. B 33, 5307 (1986).*

(14) *J. Korringa, Physica (Wtrecht), 13, 392 (1947); W. Kohn and J. Rostocker, Phys.Rev. 94, 1111 (1954).*

(15) *O.K. Andersen, Solid State Commum.13, 133 (1973).*

(16) *H.L. Skriver, The LMTO Method (Berlin, 1984).*

(17) *R. Haydock, in "Solid State Physics", vol. 35, ed. H. Enrenreich, F. Seitz and D. Turnball (Academic Press, NY, 1980); R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly, J.Phys. C8, 2591 (1975).*

(18) *O.K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel, "Highlights Condensed Matter Theory", edited by F. Bassani, F. Funi and M.P. Tosi (north Holland, Amsterdam, 1985); O.K. Andersen, O. Jepsen, Phys.Rev.Lett 53), 2571 (1984).*

(19) *D. Riegel et al., Phys. Rev. Lett. 62, 316 (1989); K.D. Gross, D. Riegel and R. Zeller, Phys. Rev. Lett. 65, 3044 (1990).*

(20) *Y. Yoshida et al., Phys. Rev. Lett. 61, 195 (1988); R. Sielemann and Y. Yoshida, Hyp. Int. 68, 119 (1991).*

(21) *J. Kapoor et al., Europhys. Lett. 24, 299 (1993).*

(22) *S. Frota-Pessôa, L.A. de Mello, H.M. Petrilli and A.B. Klautau, Phys.Rev.Lett. 71, 4206 (1993).*

(23) *M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys. 87, 457 (1927).*

(24) *P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964).*

(25) *W. Kohon, L.J. Shan, Phys.Rev. 140, A1133 (1965).*

(26) *J.C. Slater, Phys.Rev. 51, 151 (1937).*

(27) *N.W. Ashcroft and N.D. Mermim, "Solid State Physics"(Holt, Rinchart and Winston, 1976).*

(28) *O.K. Andersen, Phys.Rev. B12, 3060 (1975).*

(29) *Jaime Duarte Jr., "Método Autoconsistente de Primeiros Princípios Spin Polarizado de Espaço Direto", Tese de Doutorado - IFUSP (1991).*

(30) *U. von Barth and L. Hedin, J.Phys. C5, 1629 (1972).*

(31) *L.A. de Mello, H.M. Petrilli e S. Frota-Pessôa, J. Phys. Condens. Matter 2, 135 (1990).*

(32) *S. Ferreira - "Estudo de Vacâncias em Cu e Al", Tese de Doutorado - IFUSP (1993).*

(33) *P.R. Peduto -"Cálculo Autoconsistente de Estrutura Eletrônica no Espaço Direto", Dissertação de Mestrado - IFUSP (1990).*

(34) *O.K. Andersen, "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. Phariseau and W.M. Temmerman (Plenun Publis. Corporation, 1984).*

(35) *S. Ferreira, "Parametrização LMTO-ASA no Cálculo de Estrutura Eletrônica de Metais de Transição", Dissertação de Mestrado - IFUSP (1989).*

(36) *M. Methfessel and J. Kübler, J.Phys.F12, 141 (1982).*

(37) *N. Beer and D.G. Pettifor, "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. W. Temmermon and P. Phariseau, Plenum NY, 1984.*

(38) *B.T. Matthias et al., Phys. Rev. B 12, 542 (1960).*

(39) *E.C. Stoner, Proc. R. Soc. London A 165, 372 (1938).*

(40) *B. Coqblin and A. Blandin, Adv. Phys. 17, 282 (1968); A. Blandin and J. Friedel, J. Phys. Radium 20, 160 (1959).*

(41) *J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A 276, 238 (1963).*

(42) *O. Gunnarson, J. Phys. F: Metal Phys. 6, 587 (1976).*

(43) *J.P. Janak, Phys. Rev. B 16, 255 (1977).*

(44) *M.H. Cohen e F. Reif, Solid State Physics, ed. F. Seitz, D. Turnbull (New York, Ac. Press) 5, 322 (1957).*

(45) *H. Rechenberg, "Application de l'effect Mössbauer à l'étude des alliges fer-nickel du type invar". Tese de Doutoramento apresentada na Université Scientifique et Medicale de Grenoble (1973).*

(46) *P. Mohn and K. Schwarz, J. Phys. Cond. Matter 5, 5099 (1993).*

(47) *V.L. Moruzzi, J.T. Janak and A.R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metal", IBM Thomas I. Watson Research Center Yorktown Heights, New York.*

(48) *J.F. van Acker et al., Phys.Rev. B, 43, 12, 9558 (1991).*

(49) *H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B 48, 7148 (1993).*

(50) *A. Oswald, R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. 56, 13, 1419 (1986).*

(51) *T. Beuerle, K. Hummler, C. Elsässer and M. Fähnle, Phys. Rev. B 49, 8802 (1994).*

(52) *H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller and P.H. Dederichs, Progress of Theoretical Phys. Supplement 101, 11 (1990).*

(53) *H.M. Petrilli, S. Frota-Pessôa, a ser publicado.*

(54) *A. Metz, S. Frota-Pessôa, J. Kapoor, D. Riegel, W.D. Brewer and R. Zeller, Phys. Rev. Lett. 71, 3525 (1993).*