UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA NO CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE METAIS DE TRANSIÇÃO.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1527
ex 2
INSTITUTO DE FÍSICA

SANDRA FERREIRA

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

TRABALHO FINANCIADO POR CNPq
SÃO PAULO
1989

SBI-IFUSP
305M810T1527

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ferreira, Sandra
Parametrização LMTO-ASA no cálculo de estrutura eletrônica de metais de transição. São Paulo, 1989.

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 Pessoa

Unitermos: 1.Materiais amorfos; 2.Propriedades eletrônicas; 3.Metais de transição.

USP/IF/SBI - 03/89

Aos meus pais, Américo e Antonietta

"Colecione impressões agradáveis, limpas, lindas, leves. Refugie-se nelas quando lhe ferver a cabeça."

P.C Vasconcelos Jr.

AGRADEÇO

à Sonia por ser uma orientadora que realmente se fez presente em cada etapa do desenvolvimento desse trabalho;

à Helena pelo acompanhamento diário, e principalmente por todas as discussões extremamente úteis na elaboração deste trabalho;

ao Jaime por toda a atenção e paciência dispensadas na época do meu ingresso ao grupo, durante os meus primeiros contatos com a teoria e com os programas de cálculo de estrutura eletrônica, e pelo acompanhamento diário no desenrolar desse trabalho;

ao Pascoal por me familiarizar com os "micros", e por todo o seu apoio e amizade;

ao grupo do Prof. Andersen, do Instituto Max Planck, pelos programas LMTO-ASA e de inversão direta;

aos meus pais, Américo e Antonietta, e ao meu irmão Fernando, por todo o apoio, carinho e paciência, com que tive a felicidade de contar nos momentos de desânimo. Ao Fernando, ainda, um agradecimento especial pela ilustração do texto;

à Gina, pela estética e forma final do texto.

ÍNDICE

RESUMO..... i

ABSTRACT..... ii

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO II - MÉTODO LMTO-ASA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NO FORMALISMO TRADICIONAL..... 4

II.1 - MÉTODOS LINEARES..... 4

II.2 - O MÉTODO LMTO-ASA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NO FORMALISMO TRADICIONAL. 16

CAPÍTULO III - FORMALISMO LMTO-ASA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NA BASE CANÔNICA..... 33

CAPÍTULO IV - FORMALISMO GERAL LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA.. 49

IV.1 - O FORMALISMO GERAL LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA PARTICULARIZADO PARA AS BASES ORTOGONAIS E MAIS LOCALIZADAS..... 49

IV.2 - RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DAS BASES LOCALIZADA E ORTOGONAL..... 58

CAPÍTULO V - PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA-TIGHT-BINDING E CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA..... 67

V.1 - PARAMETRIZAÇÃO DA HAMILTONIANA..... 67

V.2 - O MÉTODO DE RECORRÊNCIA..... 75

CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 83

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES..... 124

APÊNDICES

A. PROPRIEDADES DE $|\varphi(E)>$, $|\dot{\varphi}(E)>$, $|\varphi>$ e $|\dot{\varphi}>$..... 127

B. PROVA DA RELAÇÃO: $w_+ = w_- - \Gamma^{1/2}\Delta^{1/2}$..... 132

C. DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE $w(\dot{\varphi}^a, \varphi)$ E $W(K,J)$..... 138

D. VERIFICAÇÃO DE QUE OS PARÂMETROS Q_{ort}, Δ_{ort} E C_{ort} SÃO IGUAIS, RESPECTIVAMENTE, AOS PARÂMETROS Q, Δ E C..... 141

REFERÊNCIAS..... 148

RESUMO

Nesse trabalho, introduzimos o formalismo LMTO-ASA-tight-binding como um guia para a parametrização da Hamiltoniana de espaço direto, a ser usada no contexto de cálculos de estrutura eletrônica de metais amorfos, para os quais cálculos em espaço k não podem ser aplicados.

Para avaliar o procedimento implementado no espaço direto, comparamos os resultados obtidos para Mo e MoRu cristalinos usando esse procedimento, com outros resultados mais exatos, obtidos através de cálculos no espaço k. Essas comparações mostram que o procedimento implementado no espaço direto é bastante preciso.

Através da comparação entre resultados hibridizados e não hibridizados de estrutura eletrônica para Mo bcc e compostos de MoRu fcc, podemos verificar a importância da hibridização s-p-d nos cálculos. Esses efeitos, bem como o efeito dos termos "onsite", incluídos de forma bastante exata na parametrização LMTO-ASA-tight-binding, não são, em geral, levados em conta nas parametrizações usuais. Isso explica, em parte, o sucesso desta parametrização.

Finalmente, aplicamos o procedimento aqui desenvolvido para obter a estrutura eletrônica do Mo amorfo, material com banda d larga e do Fe amorfo, material de banda d estreita. Os resultados foram comparados com cálculos existentes na literatura.

Verifica-se que a inclusão do termo "onsite" associado ao formalismo LMTO-ASA-tight-binding modifica significativamente a forma da banda, tornando-a mais larga e deslocando estados para a parte de mais baixa energia. Para materias de banda larga, como o Mo, esse deslocamento de estados torna a estrutura eletrônica de dois picos, usualmente tomada para o amorfo, bastante menos pronunciada.

ABSTRACT

In this work, we have introduced the LMTO-ASA-tight-binding formalism as a guide for parametrization of Hamiltonian matrix in real space, to be used in electronic struture calculations of amorphous metals, for which the k space calculations can't be used.

To evaluate the procedure implemented in real space, we have compared the results obtained for crystallines Mo and MoRu using this procedure with others more exact results obtained by k space calculations.

By comparation between hibridizated and un-hibridizated results of electronic structure for Mo bcc and MoRu fcc alloys, we could verify the importance of s-p-d hibridization in the calculations. In general, these effects, as well as the "onsite" term effects, aren't taken into account in usual parametrizations.

Finally, we have applied the procedure to obtain the electronic struture of amorphous Mo, a material which has a wide d-band, and the electronic structure of amorphous Fe, a material which has a narrow d-band. The results have been compared with calculations from literature.

We have verified that the inclusion of "onsite" term relative to LMTO-ASA formalism modifies the band form, making it more wide and moving states to lower energy region. For wide band materials as Mo, this displacement of states makes the two peaks electronic structure, usually obtained for amorphous materials, more smoth. calculations, generally move the states, increasing the lower energy peak, and making the two peaks electronic structure more smooth.

I. INTRODUÇÃO:

O cálculo da estrutura eletrônica dos materiais é de fundamental importância no estudo de suas características físicas, assim como seu comportamento diante de condições externas como campos, pressão, temperatura e outras.

Muito pode ser intuído de cálculos simples[1-9]. No entanto, para um grande número de casos, cálculos de estrutura eletrônica bastante precisos são necessários, quando desejamos um estudo mais completo do fenômeno e uma boa descrição das propriedades dos materiais.

Cálculos de estrutura eletrônica envolvem, em geral, procedimentos numéricos complicados, muitas vezes impraticáveis, no caso de sistemas muito complexos.

Para se solucionar esse problema, vêm sendo desenvolvidos métodos que procuram aliar a facilidade numérica à precisão dos resultados. Entre os principais estão os métodos lineares, como o LAPW[10-12] e LMTO[10,13,14].

No caso de materiais amorfos, porém, mesmo os métodos de primeiros princípios mais simples se tornam inviáveis quando implementados no espaço recíproco, uma vez que esses materiais não apresentam periodicidade. Assim, é muitas vezes conveniente o uso de métodos implementados no espaço direto.

Os métodos de espaço direto podem ser bastante eficientes para sistemas que possam ser expressos em termos de hamiltonianas "tight-binding". Nesse caso, não é necessário levar em conta interações entre vizinhos muito distantes, o que torna muito difícel um cálculo em espaço direto.

Sabe-se, porém, que bandas como s e p nos formalismos usuais não têm um comportamento do tipo "tight-binding"[15]. Dessa forma, é usual desprezar a contribuição dessas bandas.

Para ligas de metais de transição, onde a banda d é dominante, esse tipo de aproximação leva à obtenção de resultados qualitativamente bons. Porém, para se estudar certos efeitos, um cálculo qualitativo não é mais suficiente, podendo, inclusive, levar a interpretações totalmente errôneas do processo em estudo.

Usualmente, para se obter a hamiltoniana do sistema a ser utilizada no cálculo de espaço direto, utiliza-se uma parametrização.

Nas parametrizações mais comuns, a hamiltoniana do sistema é escrita em termos de parâmetros ajustados de maneira a reproduzir resultados de cálculos cristalinos obtidos por métodos de primeiros princípios[16]. A experiência mostra que esses parâmetros são usualmente transferíveis, permitindo um estudo qualitativo de sistemas mais complexos. No entanto, como o procedimento carece de uma base teórica sólida, torna-se difícel avaliar a precisão, a região de validade e o significado físico preciso dos parâmetros usados. É, principalmente, difícel justificar a aplicação de uma parametrização LCAO[15] para elétrons s e p. Como já mencionamos, é comum, nas parametrizações usuais, desprezar a contribuição das bandas s e p, e consequentemente, os efeitos de hibridização s-p-d.

Assim, é de grande interesse para o estudos de amorfos que se desenvolvam métodos cujos parâmetros deixem transparecer o seu significado físico, e que desta forma permitam considerar efeitos que antes, para facilitar os cálculos, não eram levados em conta.

Nesse sentido desenvolvemos, neste trabalho. uma parametrização baseada no método LMTO-ASA de primeiros princípios que permite um tratamento "tight-binding" mesmo de bandas s e p. Por ser essa parametrização baseada numa teoria, e não através de ajustes a resultados obtidos anteriormente por métodos de primeiros princípios, pode-se enxergar com clareza o significado físico dos parâmetros e obter resultados mais precisos. Além disso, sua simplicidade numérica e o suporte teórico do LMTO-ASA permite-nos levar em conta, de forma bastante realística, efeitos que não eram levados em conta em cálculos parametrizados usuais. Agora entendemos melhor a origem da transferabilidade dos parâmetros, porque podemos tratar de forma bastante exata as bandas s e p, no formalismo "tight-binding", facilitando o tratamento da hibridização s-p-d. Além disso, fica clara a necessidade da inclusão do termo "onsite", que aparece associado ao formalismo LMTO-ASA. Esse importante termo depende do arranjo local em torno de cada átomo e não pode ser obtido a partir de ajustes a bandas

cristalinas s e p, não aparecendo, portanto, nas parametrizações usuais.

Na nossa opinião, o LMTO-ASA-tight-binding explica a razão do relativo sucesso obtido por parametrizações através de ajustes LCAO a cálculos mais exatos. No entanto, devemos ter cuidado ao aplicar nossa intuição, uma vez que os termos da hamiltoniana LMTO-ASA tem um significado físico bastante diferente do formalismo LCAO usual.

No próximo capítulo, introduziremos o LMTO-ASA de primeiros princípios em sua forma tradicional, que foi a primeira desenvolvida por Andersen[13]. Embora essa forma seja mais simples, ela possui a desvantagem de não permitir mudanças de base para representações mais convenientes ao problema. Isso traz uma série de limitações que podem ser eliminadas através do formalismo LMTO-ASA mais moderno, aqui denominado formalismo geral[17,18].

No capítulo III, estudaremos o formalismo geral particularizado para a base usual, aqui denominada base canônica. No capítulo IV generalizaremos para uma base qualquer, destacando duas bases em especial: a base ortogonal e a base mais localizada ou "tight-binding", de grande importância para cálculos em espaço direto.

O capítulo V trata da parametrização LMTO-ASA e da obtensão da densidade de estados para materiais amorfos.

No capítulo VI mostraremos resultados obtidos para Mo bcc, compostos de MoRu, e finalmente para Mo e Fe amorfo, e no capítulo VII apresentaremos nossas conclusões.

II. MÉTODO LMTO-ASA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NO FORMALISMO TRADICIONAL

II.1. MÉTODOS LINEARES

O cálculo de estrutura eletrônica para um sólido consiste em resolver-se a equação de Schrödinger (eq.de Schr.) para um elétron no potencial médio dos outros elétrons e dos núcleos, determinando-se as funções de onda Ψ_J e as energias E_J para cada elétron.

$$\left[-\nabla^2 + V - E_J\right]\Psi_J = 0 \qquad (II.1.1)$$

O potencial V é inicialmente dado por uma superposição de potenciais atômicos.

Através das funções de onda Ψ_J, obtemos a densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_J |\Psi_J|^2 \qquad (II.1.2)$$

Substituindo-se a densidade eletrônica na equação de Poisson e adicionando-se as correções de correlação e troca, obtemos o potencial médio devido aos elétrons. Tomamos, então, um novo potencial, que será uma média ponderada do antigo e do potencial eletrônico. Esse processo será repetido até que o potencial final seja igual ao inicial, ou seja, até a autoconsistência.

Existem basicamente três tipos de métodos usados para a determinação da estrutura eletrônica de materiais: métodos baseados em ondas parciais, métodos com base fixa e métodos lineares.

Métodos com ondas parciais, como o APW[19] e o KKR[20], produzem bons resultados, mas não são fisicamente transparentes e

nem numericamente simples.

Métodos com base fixa, como o LCAO[15], necessitam de muitas funções de base para produzirem bons resultados. Se não forem usadas tantas funções de base, esses métodos possuem um cálculo computacional mais simples, mas os resultados obtidos são bem piores do que os obtidos pelos outros métodos.

Os métodos lineares, como o LMTO[13,14] e LAPW[10,12], combinam as vantagens dos dois procedimentos, produzindo resultados bastante bons com um cálculo computacional razoavelmente simples e mais transparente fisicamente do que os métodos de ondas parciais.

Antes de falarmos no LMTO-ASA, é importante darmos uma idéia geral de cada um dos três métodos, a fim de estabelecermos às diferenças, vantagens e desvantagens de cada um.

MÉTODOS USANDO BASE FIXA

Nos métodos de base fixa, as autofunções da eq. de Schr. são escritas como combinações lineares das funções de base independentes da energia, que aqui denominamos X_i:

$$\Psi_J = \sum_i X_i \; a_{iJ} \qquad \text{(II.1.3)}$$

Substituindo-se a expressão de Ψ_J na eq. de Schr. obtemos:

$$\left(-\nabla^2+V\right)\Psi_J = E_J$$

$$\sum_i \left(-\nabla^2+V\right) X_i \; a_{iJ} - E_J \sum_i X_i \; a_{iJ} = 0 \qquad \text{(II.1.4)}$$

Multiplicando-se escalarmente por X_j, obtemos:

$$\sum_i \langle X_j | \left[-\nabla^2+V\right] | X_i \rangle^{\infty} a_{iJ} - E_J \sum_i \langle X_j | X_i \rangle a_{iJ} = 0 \qquad (II.1.5)$$

onde a notação $\langle|\rangle^{\infty}$ significa uma integral sobre todo o espaço.

Fazendo-se J variar sobre todas as autofunções obtemos o sistema:

$$\sum_i \langle X_j | \left[-\nabla^2+V\right] | X_i \rangle^{\infty} a_{i1} - E_1 \sum_i \langle X_j | X_i \rangle a_{i1} = 0$$

$$\sum_i \langle X_j | \left[-\nabla^2+V\right] | X_i \rangle^{\infty} a_{i2} - E_2 \sum_i \langle X_j | X_i \rangle a_{i2} = 0$$

$$\sum_i \langle X_j | \left[-\nabla^2+V\right] | X_i \rangle^{\infty} a_{i3} - E_3 \sum_i \langle X_j | X_i \rangle a_{i3} = 0$$

que em notação vetorial tem a forma:

$$\left[H - EO\right] a = 0 \qquad (II.1.6)$$

onde H é a matriz Hamiltoniana dada por:

$$H_{j,i} = \langle X_j | \left[-\nabla^2+V\right] | X_i \rangle^{\infty} \qquad (II.1.7)$$

e O é a matriz de Overlap dada por:

$$O_{j,i} = \langle X_j | X_i \rangle . \qquad (II.1.8)$$

Aqui observamos a grande vantagem dos métodos de base fixa, que é o fato deles se resumirem na resolução de uma equação de autovalores, que geralmente pode ser resolvida por métodos números bastante simples.

A desvantagem é a necessidade de um número muito grande de funções de base para o sistema ser completo, o que resulta num grande número de integrais envolvendo orbitais e potenciais atômicos.

MÉTODOS USANDO ONDAS PARCIAIS

Como exemplo mais transparente dos métodos de ondas parciais, vamos estudar o caso em que o potencial no cristal é do tipo Muffin-Tin(MTO).

Sabe-se que num cristal o potencial é esfericamente simétrico na região próxima aos núcleos e é aproximadamente constante fora dessa região (fig.1a)[18]. Para resolver a eq. de Schr., nós assumimos que esse potencial pode ser aproximado pelo potencial Muffin-Tin (fig.1b) e dado pela equação abaixo:

$$V(r) = \sum_R \theta_R(r_R) V_R(r_R) + \theta_I V^I \qquad (II.1.9)$$

onde θ_R é 1 dentro da região próxima ao sítio R e zero fora dessa região, θ_I é 1 nas regiões entre os sítios e zero fora das pròximidades dos núcleos, V_I é um potencial constante, fora das proximidades dos núcleos, e $r_R = |\vec{r} - \vec{R}|$.

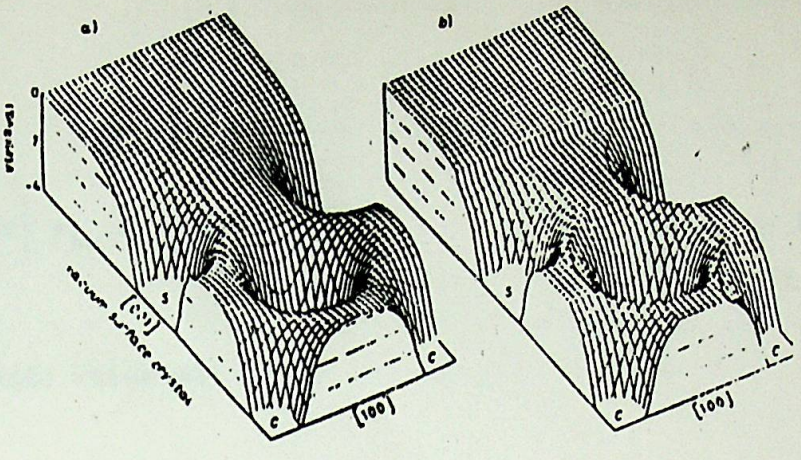


Fig 1.[18] *a) Exemplo de potencial no cristal*
b) Potencial Muffin-Tin

Para visualizar melhor o potencial Muffin-Tin consideremos o cristal preenchido com esferas de raio s centradas, cada uma, num sítio caracterizado pelo vetor R. Dentro de cada uma dessas esferas o potencial é esfericamente simétrico, e nas regiões entre as esferas, denominada interstício, o potencial é constante (fig.2).

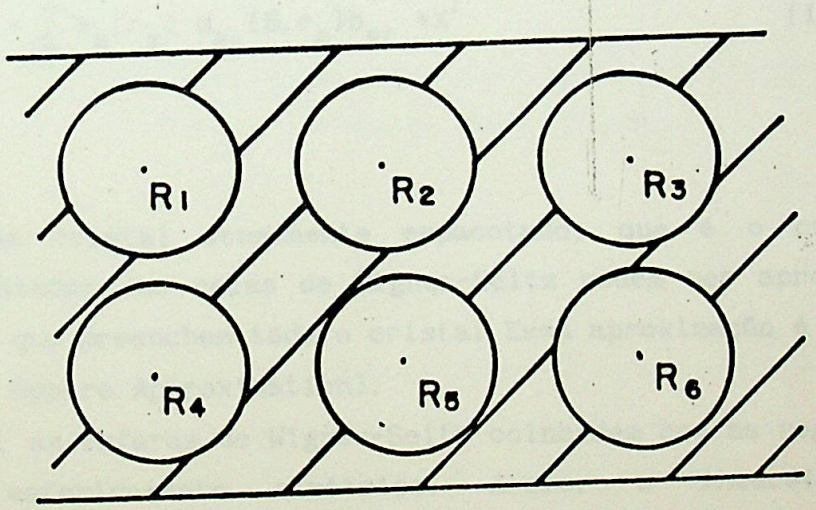


Fig.2 - Potencial Muffin-Tin.
Nas regiões próximas aos núcleos o potencial é esfericamente simétrico, e nas regiões hachuradas o potencial é constante.

Denominamos onda parcial $\varphi_{RL}(E,r_R)$, a solução radial da eq. de Schr dentro da esfera de raio R, com o potencial dado pelo potencial Muffin-Tin:

$$\left[-\nabla^2+V\right]\ \varphi_{RL}(E,r_R)=E\ \varphi_{RL}(E,r_R) \qquad \text{(II.1.10a)}$$

ou em notação vetorial:

$$\left[-\nabla^2+V\right]\ |\varphi(E)>=E|\varphi(E)> \qquad \text{(II.1.10b)}$$

onde $|\varphi(E)>$ é um vetor linha com componentes $\varphi_{RL}(E,r_R)$.

A solução da eq. de Schr. pode ser escrita em termos dessas ondas parciais mais uma solução no interstício, dada por X^I:

$$\Psi(E,r) = \sum_{RL} \theta_R(r_R)\ \varphi_{RL}(E,r_R)b_{RL} + X^I \qquad \text{(II.1.11)}$$

onde L ≡ lm.

Para um cristal densamente empacotado, que é o caso que desejamos estudar, as celas de Wigner-Seitz podem ser aproximadas por esferas que preenchem todo o cristal. Essa aproximação é chamada ASA (Atomic Sphere Approximation).

Na ASA, as esferas de Wigner-Seitz coincidem com as regiões de potencial esfericamente simétrico. Assim, o interstício é desprezado, ou seja, a solução da eq. de Schr. pode ser reescrita como:

$$\Psi(E,r)=\sum_{R} \theta_R(r_R)\ \varphi_{RL}(E,r_R)b_{RL} \qquad \text{(II.1.12)}$$

Através da resolução da eq. de Schr. dentro das esferas e das condições de continuidade das ondas parciais e suas derivadas

nos contornos dessas esferas, determina-se as energias E e os coeficientes b's.

Contudo, podemos ver que as ondas parciais têm uma dependência em energia. Dessa forma, ao contrário do que ocorre com os métodos de base fixa, as condições de contorno nas esferas nos levam a um sistema não linear em energia, do tipo:

$$M(E)b = 0 \qquad (II.1.13)$$

A resolução de um sistema não linear é muito mais complicada do que a de uma equação de autovalores do tipo (H- EO)a = 0 de mesma ordem, mas em contrapartida podem ser obtidas soluções arbitrariamente mais precisas para sólidos densamente empacotados, e geralmente são necessárias poucas ondas parciais para o sistema ser completo.

Após a discussão sobre os métodos de ondas parciais vamos, a seguir, falar em linhas gerais dos métodos lineares.

MÉTODOS LINEARES

Os métodos lineares empregam funções de base independentes da energia, mas obtidas a partir de ondas parciais. Assim, eles nos levam a uma hamiltoniana tipo base fixa, mas não são necessárias tantas funções de base para termos um sistema completo e os resultados são bem mais precisos. Portanto, os métodos lineares unem a simplicidade numérica dos métodos de base fixa à precisão dos resultados dos métodos de ondas parciais.

Como exemplo de métodos lineares, vamos estudar o LMTO-ASA[13,14,17,18,21]. No LMTO usa-se um sistema de base $|X^o>$ constituído por funções de base X^o_{RL} relacionadas ao orbital e ao sítio R.

A função de base X^o_{RL} é obtida considerando-se isolamente a esfera R. A parte de X^o_{RL} situada dentro da esfera R é chamada de

"cabeça" e a parte situada fora da esfera R é chamada "rabo" (fig.3)

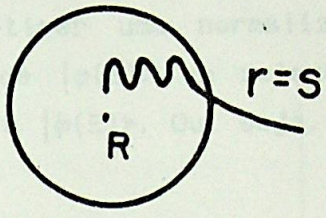


Fig.3 - Função de base X^{o}_{RL}

A cabeça de X^{o}_{RL} é definida como sendo uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r_R,)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R,)$, ou seja, ondas parciais e suas derivadas com relação à energia calculadas em torno de uma dada energia $E=E_\nu$.

$$\varphi_{RL}(r_R) = \varphi_{RL}(E_\nu, r_R) \qquad \text{(II.1.14a)}$$

$$\dot{\varphi}_{RL}(r_R) = \left.\frac{\partial \varphi_{RL}(E, r_R)}{\partial E}\right|_{E=E_\nu} \qquad \text{(II.1.15a)}$$

Ou em notação vetorial:

$$|\varphi(E,r)\rangle = |\varphi(E_\nu, r)\rangle \qquad \text{(II.1.14b)}$$

$$|\dot{\varphi}(r)\rangle = \frac{\partial}{\partial E}|\varphi(E,r)\rangle \Big|_{E=E_\nu} \qquad \text{(II.1.15b)}$$

No LMTO-ASA definimos ondas parciais normalizadas, ou seja:

$$\langle\varphi(E)|\varphi(E)\rangle = 1 \qquad \text{(II.1.16)}$$

Isto porque se $|\varphi(E)\rangle$tiver uma normalização dependente da energia, então a derivada de $|\varphi(E)\rangle$ em relação a energia é uma combinação linear de $|\varphi(E)\rangle$ e $|\dot{\varphi}(E)\rangle$. Ou, seja, se $|\varphi(E)\rangle$ tiver uma normalização I(E), então:

$$|\dot{\varphi}(E,r)\rangle = \frac{\partial}{\partial E} I(E)|\varphi(E,r)\rangle + I(E).\frac{\partial}{\partial E}|\varphi(E,r)\rangle \qquad \text{(II.1.17)}$$

que é uma combinação linear de $|\varphi(E)\rangle$ e $|\dot{\varphi}(E)\rangle$.

Dessa forma, para que não haja arbitrariedade, definimos:

$$\langle\varphi(E)|\varphi(E)\rangle = 1$$

A partir da definição acima, podemos mostrar que as ondas parciais e suas derivadas em relação à energia são ortogonais entre si, e aos estados do caroço (Apêndice A). Dessa forma, podemos escrever:

$$\langle\dot{\varphi}(E)|\varphi(E)\rangle = 0 \qquad \text{(II.1.18)}$$

Particularmente para o caso $E=E_{\nu}$, obtemos:

$$\langle\varphi(r)|\varphi(r)\rangle = 1 \qquad \text{(II.1.19)}$$

e $\quad \langle \dot{\varphi}(r) | \varphi(r) \rangle = 0 \qquad (II.1.20)$

Assim, sendo as funções $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$ ortogonais entre si e aos estados do caroço na esfera R, é conveniente tomarmos a "cabeça" da função de base X^{o}_{RL} como uma combinação linear dessas duas funções.

Essa combinação linear deve ser contínua e ter derivada contínua no contorno da esfera R com o "rabo" de X^{o}_{RL}, ou seja, deve ter a mesma derivada logarítmica que ele. A derivada logarítmica de uma função é definida como:

$$D\left\{f\right\}\Big|_s = s\,\frac{f'(s)}{f(s)} \qquad (II.1.21)$$

onde:

$$f'(s) = \left.\frac{\partial f}{\partial r}\right|_{r=s} \qquad (II.1.22)$$

O "rabo" de X^{o}_{RL}, por sua vez, é determinado resolvendo-se a eq. de Schr. fora da esfera R considerando-se o termo cinético muito pequeno, de forma a poder ser aproximado por zero.

Assim, dentro da esfera R, X^{o}_{RL} é dada por:

$$X^{o}_{RL} = \phi_{RL}(D) = \varphi_{RL} + w_{RL}(D)\,\dot{\varphi}_{RL} \qquad r<s \qquad (II.1.23)$$

Onde $w_{RL}(D)$ é um parâmetro que depende da derivada logarítmica de X^{o}_{RL} no contorno da esfera R e é tal que X^{o}_{RL} seja contínua nesse contorno.

A função de base X^{o}_{RL} pode ser melhorada ainda mais se substituírmos a parte do "rabo" que entra nas outras esferas por combinações lineares de φ e $\dot{\varphi}$ nessas esfera, mas mantendo os

comportamentos nos contornos, como exemplificamos na fig.4. Dessa forma, X^{o}_{RL} passa a ser ortogonal aos estados do caroço em todas as esfera do cristal.

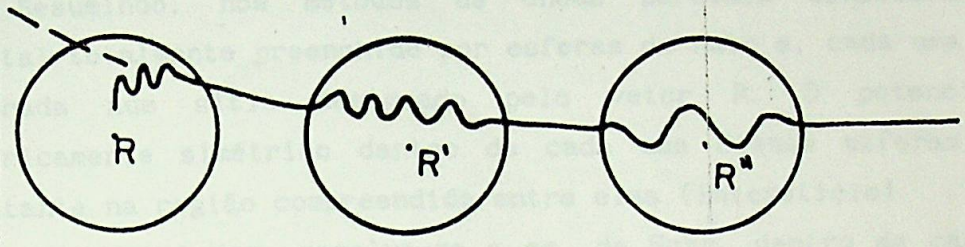


Fig. 4 - Função de base X^{o}_{RL} modificada.

Na aproximação da esfera atômica, desprezam-se os interstícios, e essa substituição se dá em todo o espaço. Assim, podemos representar X^{o}_{RL} em todo o espaço (não só apenas dentro da esfera R) como combinação linear de φ_{RL} e $\dot{\varphi}_{RL}$.

$$X^{o}_{RL} = \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}(r_{R'})\Omega_{R'L',RL} + \varphi_{R'L'}(r_{R'})\Pi_{R'L',RL} \qquad (II.1.24a)$$

$$|X^{o}\rangle = |\dot{\varphi}(r)\rangle\Omega + |\varphi(r)\rangle\Pi \qquad (II.1.24b)$$

onde Ω e Π dependem das condições de contorno nas esferas.

Assim, como nos métodos de ondas parciais, a base $|X^{o}\rangle$ depende das condições de contorno nas esferas de Wigner-Seitz.

Contudo, ao contrário desses métodos, a base $|X^{o}\rangle$ não depende da energia, e as autofunções da eq. de Schr. para o cristal podem ser escritos como:

$$\Psi_{J} = \sum_{I} X^{o}_{I}\, b_{I,J} \qquad I=RL$$

resultando numa eq. de autovalores do tipo:

$$(H^{\circ}-O^{\circ}E)b = 0$$

Resumindo, nos métodos de ondas parciais considera-se o cristal totalmente preenchido por esferas de raio s, cada uma delas centrada num sítio designado pelo vetor R. O potencial é esfericamente simétrico dentro de cada uma dessas esferas, e é constante na região compreendida entre elas (interstício).

Nesses métodos, resolve-se a eq. de Schr. dentro de cada uma dessas esferas para esse potencial. Essas soluções são chamadas ondas parciais e constituem a base na qual eu expando Ψ_J, que é a solução da eq. de Schr. para o cristal. As ondas parciais, contudo, não são as mesmas para cada autovalor E_J, ou seja, a base varia com a energia. Esses métodos são, em geral bastante precisos.

Nos métodos de base fixa os autoestados da eq. de Schr., dados por Ψ_J , são escritos em termos de uma base não dependente da energia. Isso resulta num problema de autovalores, que tem uma resolução númerica muito simples para um número pequeno de funções de base. Geralmente, porém, isso não ocorre, pois Ψ_J precisa ser expandido em termos de um número muito grande de funções de base para ser bem descrito. Esses métodos são, em geral menos precisos que os métodos de ondas parciais.

Nos métodos lineares, os autoestados da eq. de Schr. no cristal são expandidos numa base fixa, isto é, independente da energia. Essa base é, porém, obtida através de ondas parciais. Dessa forma recaímos num problema de autovalores, mas como a base aqui usada é bem melhor do que as que são geralmente utilizadas nos métodos de base fixa comum, são necessárias poucas funções de base para que Ψ_J seja bem descrito, o que resulta num problema número bastante simples. Esses métodos produzem resultados de razoável precisão.

Após essa breve introdução, passaremos, na próxima secção, ao estudo do LMTO-ASA de primeiros princípios no formalismo tradicional (ou usual).

II.2. O MÉTODO LMTO-ASA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NO FORMALISMO TRADICIONAL

Como vimos, o LMTO-ASA é um método linear descrito em termos de funções de base obtidas através de orbitais Muffin-Tin.

Havíamos explicado brevemente como isso é feito. Vamos ver, a seguir, em detalhe, como obter essas funções de base na ASA.

Para tanto, consideremos separadamente a esfera centrada no sítio R. Vamos tomar dentro dessa esfera um potencial esfericamente simétrico e fora dela um potencial constante. As soluções da eq. de Schr. para esse potencial são os orbitais Muffin-Tin relacionados à esfera R.

Como vimos, a solução radial da eq. de Schr. dentro da esfera R para o potencial Muffin-Tin é a onda parcial $\varphi_{RL}(E, r_R)$.

No LMTO-ASA é usual considerar que a energia cinética dos elétrons nos interstícios é muito pequena. Assim a eq. de Schr. para r>s é igual à eq. de Laplace, dada por:

$$\nabla^2 X^1_{RL} = 0 \qquad \text{(II.2.1)}$$

A solução para a equação acima que é regular no infinito é dada por:

$$X^1_{RL} = A \left[\frac{r_R}{a}\right]^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R) \qquad \text{onde } \vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R} \qquad \text{(II.2.2)}$$

onde estamos expressando r_R em unidades de a. Dessa forma, a é um parâmetro de escala. Podemos tomar qualquer parâmetro de escala, como o parâmetro da rede ou o raio de Wigner-Seitz. Geralmente toma-se o raio de Wigner-Seitz do material. O fator A é uma constante a ser determinada pelas condições de contorno na esfera.

Dessa forma, a parte radial do orbital Muffin-Tin pode ser escrita como:

$$\begin{cases} \varphi_{RL}(E, r_R) & , \quad r<s \qquad \text{(II.2.3a)} \\ A \left[\frac{r_R}{a}\right]^{-l-1} & \quad r>s \qquad \text{(II.2.3b)} \end{cases}$$

onde $\varphi_{RL}(E, r_R)$ é tal que seja contínua e diferenciável com $A \left[\frac{r_R}{a}\right]^{-l-1}$ para r=s, ou seja deve ter derivada logarítmica -l-1 para r=s.

Queremos escrever a solução da eq. de Schr. para o cristal, Ψ_J, em termos de uma base não dependente da energia relacionada a cada um dos sítios R e orbitais L, obtida em termos de orbitais Muffin-Tin definidos acima. Essas funções de base são denominadas X^o_{RL}.

$$\Psi_J = \sum_{RL} X^o_{RL} \; b_{RL,J} \qquad \text{(II.2.4)}$$

Vamos, em princípio definir X^o_{RL} como sendo igual ao orbital Muffin-Tin centrado na esfera R.

Mas definindo X^o_{RL} dessa forma, ela passa a ser dependente da energia, pois dentro da esfera R ela será dada por uma onda parcial.

Não queremos uma base dependente da energia, mas por outro lado, queremos que X^o_{RL} seja, dentro da esfera , ortogonal aos estados do caroço, para que Ψ_J não precise ser expressa em um conjunto muito grande de funções de base.

Uma boa escolha é substituir $\varphi_{RL}(E,r_R)$ dentro da esfera por uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$ (definidas para $E=E_\nu$), pois essas funções, como vimos, são ortogonais entre si e aos estados do caroço. Essa combinação linear deve cair exatamente sobre a função Muffin-Tin original no contorno r=s para que sejam mantidas as condições de contorno, ou seja, continuidade e diferenciabilidade para r=s (fig.3).

Assim, essa combinação linear dada pela função $\phi_{RL}(D)$ é definida em termos da derivada logaritmica desejada, podendo ser escrita na forma abaixo:

$$\phi_{RL}(D,r) = \varphi_{RL}(r) + w_{RL}(D)\,\dot{\varphi}_{RL}(r) \qquad \text{(II.2.4a)}$$

onde $w_{RL}(D)$ é tal que a função $\phi_{RL}(D)$ tenha derivada logaritmica D no contorno r=s.

Em notação vetorial:

$$|\phi(D,r)\rangle = |\varphi(r)\rangle + w_{RL}(D)\,|\dot{\varphi}(r)\rangle \qquad \text{(II.2.4b)}$$

Dessa forma, X^{o}_{RL} passa a ser dada por:

$$\begin{cases} \phi^{\ominus}_{RL} & r<s \qquad \text{(II.2.5a)} \\ A\left[\dfrac{r_R}{a}\right]^{-l-1} & r>s \qquad \text{(II.2.5b)} \end{cases}$$

onde

$$\phi^{-}_{RL} = \phi_{RL}(-1-1,r) = \varphi_{RL}(r) + w^{-}_{RL} \dot{\varphi}_{RL}(r) \qquad (II.2.6)$$

$$w^{-}_{RL} = w_{RL}(-1-1) \qquad (II.2.7)$$

A constante A é obtida pela condição de continuidade de X^{o}_{RL} no contorno r=s. Dessa forma, obtemos:

$$\begin{cases} \phi^{-}_{RL} & r<s \qquad (II.2.8a) \\ \Phi^{-}_{RL} \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1} \left[\frac{r_R}{a}\right]^{-l-1} & r>s \qquad (II.2.8b) \end{cases}$$

onde

$$\Phi^{-}_{RL} = \phi^{-}_{RL}(r=s). \qquad (II.2.9)$$

Assim, a função de base X^{o}_{RL} não depende mais da energia e é ortogonal aos estados do caroço dentro da esfera R. Mas vamos ver se podemos melhorá-la ainda mais.

Como podemos ver da definição acima, X^{o}_{RL} é um orbital relacionado a uma esfera isolada centrada em R, com a "cabeça", ou seja, a parte dentro da esfera, dada por ϕ^{-}_{RL} e o "rabo", que é a parte fora da esfera, dada por $\Phi^{-}_{RL} \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1} \left[\frac{r_R}{a}\right]^{-l-1}$.

Mas o cristal não é formado por uma única esfera. No ASA, inclusive, ele é totalmente preenchido por elas. Assim, quando considerarmos o cristal inteiro, o "rabo" de X^{o}_{RL} irá invadir as outras esferas.

Esse termo que entra nas outras esferas não é ortogonal aos estados do caroço nessas esferas. O conjunto $\{X^{o}_{RL}\}$, dessa forma, ainda não é muito bom e a expansão dos autoestados da eq. de Schr. em termos dessa base precisará de muitos termos X^{o}_{RL} para ser bem descrita.

Contudo, se substituirmos as partes de X^{o}_{RL} que entram nas outras esferas por uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$, de forma a satisfazer as mesmas condições de contorno nessas esferas, as funções X^{o}_{RL} ficariam ortogonais aos estados do caroço dentro das outras esferas R'. Dessa forma, os autoestados Ψ_J podem ser descritos em termos de um conjunto muito menor de funções de base X^{o}_{RL}.

Para fazer isso, vamos expandir o "rabo" de X^{o}_{RL}, que é uma função regular no infinito (e irregular na origem) em termos de funções regulares nas origens centradas nas outras esferas.

A expansão em cada sítio R' é dada por[21]:

$$\left[\frac{r_R}{a}\right]^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R) = -\sum_{L'} \left[\frac{r_R}{a}\right]^{l'} \frac{Y_{L'}(\hat{r}_{R'})}{2(2l'+1)} S^{o}_{R'L',RL} \qquad \text{(II.2.10)}$$

onde

$$S_{R'l'm'} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} g_{l'm',ml} \left|\frac{(\vec{R} - \vec{R}')}{a}\right|^{-l'-l-1} Y^{*}_{l'+l,m'-m}(\hat{\vec{R} - \vec{R}'}) \qquad \text{(II.2.11)}$$

e

$$g_{l'm',ml}=(-1)^{l+m+1}\left[\frac{(2l'+1)(2l+1)(l+l'+m'-m)!(l+l'-m'+m)!}{(2l'+2l+1)(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!}\right]^{1/2}$$

(II.2.12)

Vamos agora, dentro da filosofia já descrita aqui, substituir o termo $\left[\frac{r_R}{a}\right]^{l'}$ por uma combinação linear de φ_{RL} e $\dot{\varphi}_{RL}$ que tenha a mesma derivada logaritmica nos contornos das esferas (ver fig. 4). Como o termo vai com potencia l, vamos usar funções $\phi(D)$ para D=l.

Assim, a função de base LMTO-ASA fica da forma[15]:

$$\begin{cases} \phi^{-}_{RL} & r<s \qquad \text{(II.2.13a)} \\ -\sum_{R'L'} \dfrac{\phi^{+}_{R'L'}}{2(2l'+1)\Phi^{+}_{R'l'}} \left[\dfrac{s_{R'}}{a}\right]^{l} S_{R'L',RL} \left[\dfrac{a}{s_R}\right]^{-l-1} \Phi^{-}_{Rl} & r>s \qquad \text{(II.2.13b)} \end{cases}$$

onde

$$\phi^{+}_{R'L'} = \phi_{R'L'}(l,r) = \varphi_{R'L'}(r) + w^{+}_{R'L'}\ \dot{\varphi}_{RL}(r) \qquad \text{(II.2.14)}$$

$$w^{+}_{R'L'} = w_{RL}(l) \qquad \text{(II.2.15)}$$

$$\Phi^{+}_{R'L'} = \phi_{RL}(l,s) \qquad \text{(II.2.16)}$$

Finalmente, para simplificar a notação, vamos escolher trabalhar com parâmetros definidos por:

$$\Delta_{RL}^{1/2} \equiv \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1} \left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \Phi_{RL}^{-} \qquad \text{(II.2.17)}$$

$$\Gamma_{RL}^{1/2} \equiv 2(2l+1) \left[\frac{a}{s}\right]^{l} \left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \Phi_{RL}^{+} \equiv Q^{-1} \Delta_{RL}^{1/2} \qquad \text{(II.2.18)}$$

Dessa forma, X^{o}_{RL} passa a ser escrita por:

$$\begin{cases} \phi^{-}_{RL} & r<s \quad \text{(II.2.19a)} \\ -\sum_{R'L'} \phi^{+}_{R'L'} \; \Gamma^{-1/2}_{R'L'} \; S_{R'L',RL} \; \Delta^{1/2}_{RL} & r>s \quad \text{(II.2.19b)} \end{cases}$$

Em notação vetorial:

$$|X^{o}>^{\infty} = |\phi^{-}> - |\phi^{+}> \Gamma^{-1/2} S^{o} \Delta^{1/2} \qquad \text{(II.2.20)}$$

onde $S^{o}_{RL,RL}$ é nulo, como podemos notar a partir das equações (II.2.19a) e (II.2.19b), e a notação $|>^{\infty}$ representa que as componentes X^{o}_{RL} do vetor $|X^{o}>^{\infty}$ estão definidas em todo o espaço, estendendo-se para fora da esfera centrada em R.

Como estamos trabalhando nò ASA, onde o cristal é totalmente preenchido por esferas de Wigner-Seitz, os termos entre as esferas são desprezados, porque as regiões entre as esferas, ou seja, os interstícios, também o são.

Dessa forma, X^{o}_{RL} pode ser escrita em todo o espaço como combinação linear de $\varphi_{R'L'}$ e $\dot{\varphi}_{R'L'}$, onde R' e L' variam sobre todos os sítios e orbitais do cristal.

$$X^{o}_{RL} = \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}(r_{R'})\Omega_{R'L',RL} + \varphi_{R'L'}(r_{R'})\Pi_{R'L',RL} \qquad (II.2.21a)$$

Assim, o rabo do orbital Muffin-Tin (e inicialmente rabo da função de base), que foi inteiramente substituido por combinações lineares de φ e $\dot{\varphi}$, tem um papel muito importante, que é estabelecer o comportamento de X^{o}_{RL} tanto no contorno da esfera R, onde X^{o}_{RL} está centrada, como nos contornos das outras esferas que X^{o}_{RL} invade.

Resumindo, no LMTO-ASA, o orbital Muffin-Tin envelope foi totalmente substituido por combinações lineares de φ e $\dot{\varphi}$. A substituição da função envelope por combinações lineares de φ e $\dot{\varphi}$ preservando-se o comportamento nos contornos das esferas é chamada "augment".

Como aqui a função envelope só serviu para nos dar o comportamento nos contornos das esferas, podemos, ao invés de tomarmos orbitais Muffin-Tin como funções envelope, estendermos o rabo do orbital Muffin-Tin para dentro da esfera considerada. A divergência na origem não é relevante, uma vez que o valor no interior da esfera não é utilizado. Essa nova função envelope será usada no próximo capítulo, quando estudaremos o LMTO-ASA no formalismo geral. Por ora, vamos voltar a definição de X^{o}_{RL} como combinação linear de φ_{RL} e $\dot{\varphi}_{RL}$.

$$X^{o}_{RL} = \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}(r_{R'})\Omega_{R'L',RL} + \varphi_{R'L'}(r_{R'})\Pi_{R'L',RL}$$

Em notação vetorial temos:

$$|X^{o}\rangle^{\infty} = |\dot{\varphi}\rangle\Omega + |\varphi\rangle\Pi \qquad (II.2.21b)$$

Os valores de $\Omega_{R'L'}$ e $\Pi_{R'L'}$, podem ser escritos em termos de w^+, w^-, Φ^+ e Φ^-, e são tais que X^o_{RL} tenha os mesmos valores nos contornos das esferas que a função envelope.

Assim, para obter Ω e Π em termos de w^+, w^-, Φ^+ e Φ^-, vamos comparar as duas expressões de $|X^o>^\infty$, escritas, respectivamente, em cada um desses dois conjuntos de parâmetros (eqs. (II.2.20) e (II.2.21b)):

$$|X^o>^\infty = |\phi^-> - |\phi^+> \Gamma^{-1/2} S^o \Delta^{1/2}$$

$$|X^o>^\infty = |\dot{\varphi}>\Omega + |\varphi>\Pi$$

Usando as definições de $|\phi^->$ e $|\phi^+>$em termos de $|\dot{\varphi}>$ e $|\varphi>$ (eqs. (II.2.20b) e (II.2.14) podemos escrever:

$$|X^o>^\infty = |\varphi> + w^- |\dot{\varphi}> - (|\varphi> + w^+|\dot{\varphi}>) \Gamma^{-1/2} S^o \Delta^{1/2}$$

$$|X^o>^\infty = |\varphi> (1- \Gamma^{-1/2} S^o \Delta^{1/2}) + |\dot{\varphi}> (w^- - w^+ \Gamma^{-1/2} S^o \Delta^{1/2})$$

$$= |\dot{\varphi}>\Omega + |\varphi>\Pi$$

De onde obtemos finalmente:

$$\Pi = 1- \Gamma^{-1/2} S^o \Delta^{1/2} \qquad (II.2.22)$$

$$\Omega = w^- - w^+ \Gamma^{-1/2} S^o \Delta^{1/2} \qquad (II.2.23)$$

Com os valores de $\Omega_{R'L'}$ e $\Pi_{R'L'}$, podemos escrever a função de base X^o_{RL}. Tendo as funções de base, podemos finalmente obter os elementos da matriz H^o e O^o, que nos permitirão resolver o problema

de autovalores:

$$(H^{\circ} - E\, O^{\circ})b = 0 \qquad \text{(II.2.24)}$$

onde as matrizes H° e O° são definidas por:

$$H^{\circ} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|-\nabla^2 + V|X^{\circ}\rangle^{\infty} \qquad \text{(II.2.25)}$$

$$O^{\circ} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|X^{\circ}\rangle^{\infty} \qquad \text{(II.2.26)}$$

que podem ser escritos em termos de Ω e Π, que por sua vez estão escritos em termos de w^{+}, w^{-}, Φ^{+} e Φ^{-}.

Vamos então, usando usando a eq.(II.2.21b), que define $|X^{\circ}\rangle^{\infty}$ em termos de Ω e Π, escrever O° e H° em termos desses parâmetros.

$$O^{\circ} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|X^{\circ}\rangle^{\infty} = [\ \Pi^{+}\langle\varphi| + \Omega^{+}\langle\dot{\varphi}|\ ]\ [\ |\dot{\varphi}\rangle\Omega + |\varphi\rangle\Pi\ ]$$

$$= \Pi^{+}\,\Pi + \Omega^{+}\langle\dot{\varphi}|\dot{\varphi}\rangle\Omega$$

Como o termo $\langle\dot{\varphi}|\dot{\varphi}\rangle$ é muito pequeno[14], obtemos:

$$O^{\circ} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|X^{\circ}\rangle^{\infty} = \Pi^{+}\,\Pi \qquad \text{(II.2.27)}$$

Para H° obtemos:

$$H^{\circ} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|-\nabla^2 + V|X^{\circ}\rangle^{\infty} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|-\nabla^2 + V - E_{\nu}|X^{\circ}\rangle^{\infty} + {}^{\infty}\langle X^{\circ}|E_{\nu}|X^{\circ}\rangle^{\infty}$$

$$= {}^{\infty}\langle X^{\circ}|-\nabla^2 + V - E_{\nu}|\varphi\rangle\Pi + {}^{\infty}\langle X^{\circ}|-\nabla^2 + V - E_{\nu}|\dot{\varphi}\rangle\Omega + E_{\nu}O^{\circ}$$

$$= {}^{\infty}\langle X^{\circ}|\varphi\rangle\Omega + E_{\nu}\,\Pi^{+}\,\Pi$$

$$= \Pi^{+}\,\Omega + E_{\nu}\,\Pi^{+}\,\Pi$$

Ou seja:

$$H^{\circ} = {}^{\infty}\langle X^{\circ}|-\nabla^2 + V|X^{\circ}\rangle^{\infty} = \Pi^{+}\,\Omega + E_{\nu}\,\Pi^{+}\,\Pi \qquad \text{(II.2.28)}$$

Com os valores de H° e O°, podemos finalmente resolver o problema de autovalores $(H^{\circ} - E\,O^{\circ})b = 0$.

Assim, como nos métodos de base fixa, recaímos numa equação de autovalores. Mas como nos métodos de ondas parciais, as funções de base são ortogonais aos estados do caroço nas esferas de Wigner-Seitz e são escritos em termos de derivadas logarítmicas nos contornos dessas esferas, havendo necessidade de um número pequeno de funções de onda para se descrever os autoestados da hamiltoniana.

Como vemos da expressão de O°, a base $|X^{\circ}\rangle^{\infty}$ não é ortogonal. Suponhamos agora que desejamos trabalhar com uma base ortogonal. Como veremos mais tarde ao calcularmos O^{ort}, uma base ortogonal pode ser gerada a partir de $|X^{\circ}\rangle^{\infty}$ pela transformação:

$$|X^{ort}\rangle^{\infty} = |X^{\circ}\rangle^{\infty}\Pi^{-1} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle\Omega\Pi^{-1} \qquad \text{(II.2.29)}$$

onde os termos X^{ort}_{RL} são dados por:

$$X^{ort}_{RL} = \sum_{R'L'} X^{o}_{R'L'} \; \Pi^{-1}_{R'L',RL} \qquad (II.2.30)$$

Notamos que nessa base, os termos X^{ort}_{RL} , que estão centrados em R, são uma combinação linear de termos $X^{o}_{R'L'}$, centrados não só na esfera R como também em todas as outras. Dessa forma, uma mudança de base feita em termos de $|X^{o}>^{\infty}$ está relacionada à maneira com que se toma essa combinação linear. Essa discussão será importante quando estudarmos o formalismo geral. Por ora, vamos voltar à expressão de $|X^{ort}_{RL}>^{\infty}$.

$$|X^{ort}>^{\infty} = |X^{o}>^{\infty}\Pi^{-1} = |\varphi> + |\dot{\varphi}>\Omega\Pi^{-1}$$

Nessa base, os valores de H^{ort} e O^{ort} são dados por:

$$O^{ort} = {}^{\infty}<X^{ort}|X^{ort}>^{\infty} = (\Pi^{-1})^{+}\,{}^{\infty}<X^{o}|X^{o}>^{\infty}\,\Pi^{-1} = (\Pi^{-1})^{+}\,O^{o}\,\Pi^{-1}$$

$$= (\Pi^{-1})^{+}\,(\Pi^{+}\,\Pi)\,\Pi^{-1} = (\Pi\,\Pi^{-1})^{+}\,(\Pi\,\Pi^{-1})$$

$$= 1 \qquad (II.2.31)$$

ou seja, a base $|X^{ort}>^{\infty}$ é ortogonal e

$$H^{ort} = {}^{\infty}<X^{ort}|-\nabla^2 + V|X^{ort}>^{\infty} = (\Pi^{-1})^{+}\,{}^{\infty}<X^{o}|-\nabla^2 + V|X^{o}>^{\infty}\,\Pi^{-1}$$

$$= (\Pi^{-1})^{+}\,H^{o}\,\Pi^{-1}$$

$$= (\Pi^{-1})^{+}\,(\Pi^{+}\Omega + E_{\nu}\,\Pi^{+}\,\Pi)\,\Pi^{-1}$$

$$= \Omega\,\Pi^{-1} + E_{\nu} \qquad (II.2.32)$$

Dessa forma, o termo $\Omega\,\Pi^{-1}$, que denominamos h^{ort}, é dado por:

$$h^{ort} \equiv \Omega\,\Pi^{-1} = H^{ort} - E_\nu \qquad \text{(II.2.33)}$$

Assim, a expressão de $|X^{ort}\rangle^{\infty}$ pode ser escrita como:

$$|X^{ort}\rangle^{\infty} = |X^{o}\rangle^{\infty}\Pi^{-1} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle\Omega\Pi^{-1} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h^{ort} \qquad \text{(II.2.34)}$$

Comparando as duas expressões acima, vemos que $|X^{ort}\rangle^{\infty}$ tem uma expressão do tipo:

$$|X^{ort}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle(H^{ort} - E_\nu) \qquad \text{(II.2.35)}$$

Diagonalizando-se H^{ort}, ou seja, escrevendo-se a equação acima em termos de autovalores, obtemos:

$$|X^{ort}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle(E - E_\nu) \qquad \text{(II.2.36)}$$

Assim, $|X^{ort}\rangle^{\infty}$ é uma espansão em série de Taylor em 1ª ordem da onda parcial $|\varphi(E,r)\rangle$ em torno de $E=E_\nu$. Vemos portanto que, o LMTO-ASA na base ortogonal é uma espécie de expansão em 1ª ordem do do método de ondas parciais.

Por último, a exemplo do que fizemos na base $|X^{o}\rangle^{\infty}$, vamos calcular a hamiltoniana ortogonal em termos de parâmetros w^{+}, w^{-}, Φ^{+} e Φ^{-}.

Como vimos (eq. (II.2.32)), H^{ort} é escrita em termos de Π e Ω através das expressão:

$$H^{ort} = = \Omega\ \Pi^{-1} + E_{\nu}$$

onde Π e Ω são dados por:

$$\Pi = 1 - \Gamma^{-1/2}\ S^{o}\ \Delta^{1/2}$$

$$\Omega = w^{-} - w^{+}\ \Gamma^{-1/2}\ S^{o}\ \Delta^{1/2}$$

Da expressão de Π, obtemos Π^{-1}:

$$\Pi = 1 - \Gamma^{-1/2}\ S^{o}\ \Delta^{1/2} = \Gamma^{-1/2}\ \Gamma^{1/2}\ \Delta^{-1/2}\Delta^{1/2} - \Gamma^{-1/2}\ S^{o}\ \Delta^{1/2}$$

$$= \Gamma^{-1/2}\ (\Gamma^{1/2}\ \Delta^{-1/2} - S^{o})\ \Delta^{1/2} = \Gamma^{-1/2}\ (Q^{-1}\Delta^{1/2}\Delta^{-1/2} - S^{o})\ \Delta^{1/2}$$

$$= \Gamma^{-1/2}\ (Q^{-1} - S^{o})\ \Delta^{1/2} \qquad \text{(II.2.37)}$$

$$\Pi^{-1} = \Delta^{1/2}\ (Q^{-1} - S^{o})^{-1}\ \Gamma^{+1/2}$$

Tendo calculado Π, vamos calcular Ω eliminando-se o termo w^{+}. A relação entre os termos w^{-} e w^{+} (Apêndice B) é dada por:

$$w^{+} = w^{-} - \Gamma^{1/2}\ \Delta^{1/2} \qquad \text{(B.6)}$$

Substituindo-se na expressão de Ω e usando-se a relação entre Δ e Γ (eq. (II.2.18), obtemos:

$$\Omega = w^- - w^+ \Gamma^{1/2} S^\circ \Delta^{1/2} = w^- - \left(w^- - \Gamma^{1/2} \Delta^{1/2}\right) \Gamma^{-1/2} S^\circ \Delta^{1/2}$$

$$= w^- \left(1 - \Gamma^{-1/2} S^\circ \Delta^{1/2}\right) + \Gamma^{1/2} \Delta^{1/2} \Gamma^{-1/2} S^\circ \Delta^{1/2}$$

$$= w^- \left(\Delta^{-1/2} - \Gamma^{-1/2} S^\circ\right)\Delta^{1/2} + \left(Q^{-1}\Delta^{1/2}\right)\Delta^{1/2} \left(\Delta^{-1/2}Q\right) S^\circ \Delta^{1/2}$$

$$= w^- \Gamma^{-1/2}\left(\Gamma^{1/2} \Delta^{-1/2} - S^\circ\right) \Delta^{1/2} + Q^{-1} \Delta^{1/2} Q S^\circ \Delta^{1/2}$$

$$= w^- \Gamma^{-1/2}\left(Q^{-1} - S^\circ\right) \Delta^{1/2} + \Delta^{1/2} S^\circ \Delta^{1/2}$$

$$\Omega = w^- \Gamma^{-1/2}\left(Q^{-1} - S^\circ\right) \Delta^{1/2} + \Delta^{1/2} S^\circ \Delta^{1/2} \qquad \text{(II.2.38)}$$

Das expressões de Π^{-1} e Ω determinadas acima, obtemos para $h^{ort} = \Omega\Pi^{-1}$:

$$h^{ort} = \Omega\Pi^{-1} = \left[w^-\Gamma^{-1/2}\left(Q^{-1}-S^\circ\right)\Delta^{1/2} + \Delta^{1/2}S^\circ\Delta^{1/2}\right]\left[\bar{\Delta}^{1/2}\left(Q^{-1}-S^\circ\right)^{-1}\Gamma^{+1/2}\right]$$

$$= w^- + \Delta^{1/2} S^\circ (Q^{-1} - S^\circ)^{-1} \Gamma^{1/2}$$

$$= w^- + \Delta^{1/2} S^\circ (1 - QS^\circ)^{-1} Q \Gamma^{1/2}$$

$$= w^- + \Delta^{1/2} S^\circ (1 - QS^\circ)^{-1} \Delta^{1/2} \qquad \text{(II.2.39)}$$

Definindo:

$$S^{ort} = S^\circ (1 - QS^\circ)^{-1} \qquad \text{(II.2.40)}$$

obtemos:

$$h=\Omega\Pi^{-1} = w^{-} + \Delta^{1/2}\, S^{ort}\, \Delta^{1/2} \qquad (II.2.41)$$

Substituindo-se na expressão de H^{ort} (eq. (II.2.32)), obtemos:

$$H^{ort} = \Omega\, \Pi^{-1} + E_{\nu} = w^{-} + \Delta^{1/2}\, S^{ort}\, \Delta^{1/2} + E\nu \qquad (II.2.42)$$

Definindo-se

$$C = w^{-} + E_{\nu} \qquad (II.2.43)$$

obtemos:

$$H^{ort} = C + \Delta^{1/2}\, S^{ort}\, \Delta^{1/2} \qquad (II.2.44)$$

A partir do valor de H^{ort} dado acima e de $O^{ort} = 1$, podemos finalmente resolver a equação de autovalores $(H^{ort} - E\, O^{ort})b = 0$, determinando, assim a estrutura eletrônica do cristal.

O conjunto de parâmetros w^{+}, w^{-} Φ^{+}e Φ^{-} , com o qual podem ser escritos o novo conjunto Δ, Γ, Q, podem ser determinados por autoconsistência do potencial. Esses dois conjunto de parâmetros encontram-se tabelados na literatura para diversos materiais[14,18,21], e eles não dependem da estrutura, apenas do raio de Wigner-Seitz, do material.

Notamos, porém, que na base ortogonal a Hamiltoniana não se separa em parte estrutural (independente do material) e parâmetros de potencial, uma vez que S^{ort} depende de Q.

Assim como introduzimos a base ortogonal a partir de $|X^{o}>^{\infty}$, pode ser interessante introduzir outras bases, por exemplo, uma mais localizada, a qual facilitaria os cálculos em espaço direto.

Com o formalismo desenvolvido até agora, no entanto, fica muito difícil definir uma nova base a nosso critério, por exemplo, não sabemos como transformar $|X^{o}>^{\infty}$ para obtermos uma base mais localizada.

Por isso, seria interessante escrever o LMTO-ASA em um formalismo que permitisse definir uma base a nosso critério, a partir da base $|X^{o}>^{\infty}$. Para tanto, esse novo formalismo precisaria ter uma representação padrão em qualquer base.

Nesse sentido, foi desenvolvido por Andersen o formalismo geral[17,18], que estudaremos nos próximos capítulos.

No capítulo III, estudaremos o formalismo geral na base $|X^{o}>^{\infty}$, que é chamada base canônica, e no capítulo IV, generalizaremos o formalismo para o caso de uma base qualquer.

III. FORMALISMO LMTO-ASA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS NA BASE CANÔNICA

Como vimos no capítulo anterior, o orbital Muffin-Tin, que serviu apenas para obter as condições de contorno nas esferas, é chamado de função envelope. A substituição da função envelope por combinações lineares de φ e $\dot{\varphi}$ dentro das esferas preservando as derivadas logarítmicas nos contornos, nos valores estabelecidos pela função envelope é chamado "augment".

Dessa forma X^{o}_{RL} pode ser definida no espaço inteiro como combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$, onde os termos dessa combinação linear, $\Omega_{R'L',RL}$ e $\Pi_{R'L',RL}$, são determinadas pelas condições de contorno nas esferas, estabelecidas pela função envelope.

Se a função envelope serve apenas para estabelecer o comportamento de X^{o}_{RL} nos contornos das esferas, podemos tomar como função envelope o próprio "rabo" do orbital Muffin-Tin, definido por uma parte radial proporcional a r^{-l-1}, ao invés do próprio orbital Muffin-Tin, já que essas duas funções têm exatamente o mesmo comportamento nos contornos das esfera, como esquematizamos na fig. 5. A divergência na origem não desempenhará nenhum papel, pois será substituída pela combinação linear apropriada de φ e $\dot{\varphi}$.

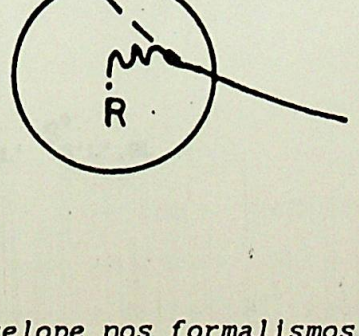


Fig.5 - Funções envelope nos formalismos tradicional e geral. A linha continua representa o orbital Muffin-Tin, função envelope do formalismo tradicional. A linha tracejada representa a solução irregular da eq. de Laplace, função envelope no formalismo geral.

Assim, no formalismo geral, escolhemos a nova função envelope relacionada à esfera R, como sendo dada, dentro e fora da esfera, pelas soluções irregulares (na origem) da equação de Laplace:

$$K_{RL}^{\infty} = \left(\frac{r_R}{a}\right)^{-l-1} Y_L(r_R) \qquad \text{(III.1)}$$

O "rabo" da função envelope K_{RL}^{∞}, a exemplo do que fizemos no capítulo anterior, pode ser escrito como uma expansão em termos de soluções regulares centradas nas outras esferas, ou seja:

$$K_{RL} = -\sum_{R'} \left(\frac{r_{R'}}{a}\right)^{l'} \frac{Y'(r_{R'})}{2(2l'+1)} S^{o}_{R'L',RL} \qquad \text{para } r>s \qquad \text{(III.2a)}$$

$$K_{RL} = -\sum_{R'} J_{R'L'}(r_{R'})\, S^{o}_{R'L',RL} \qquad \text{para } r>s \qquad \text{(III.2b)}$$

Assim, podemos escrever a função envelope da seguinte forma:

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}\, S^{o}_{R'L',RL} \qquad \text{(III.3a)}$$

onde $S^{o}_{RL,RL}=0$

Na equação acima, o primeiro termo à direita está centrado em RL, e o segundo representa uma expansão nas demais esferas. Em notação vetorial podemos escrever:

$$|K\rangle^{\infty} = |K\rangle - |J\rangle S \qquad \text{(III.3b)}$$

onde $|K\rangle^{\infty}$ é um vetor linha definido em todo o espaço, com componentes K_{RL}^{∞}, e $|K\rangle$ e $|J\rangle$ têm componentes K_{RL} e J_{RL}, respectivamente, que são zero fora da esfera R.

Vamos agora substituir a função envelope dentro da esfera pela combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ apropriada, de forma a preservar as derivadas logarítmicas nos contornos.

Já que vamos relacionar $|X^{o}\rangle^{\infty}$ com $|K\rangle^{\infty}$, convém expressar X_{RL}^{∞} em termos de funções centradas em RL e de expansões em outras esferas de forma análoga à K_{RL}^{∞}, ou seja:

$$X_{RL}^{o\,\infty} = \varphi_{RL} + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}^{o}\, h_{R'L',RL}^{o} \qquad \text{(III.4a)}$$

onde

$$\dot{\varphi}_{R'L'}^{o} = \dot{\varphi}_{RL} + \varphi_{RL}\, o_{RL}^{o} \qquad \text{(III.5a)}$$

Note que $\dot{\varphi}_{R'L'}^{o}$ contém um termo proporcional a $\varphi_{R'L'}$. A importância desse termo depende do valor de o_{RL}^{o}.

O primeiro termo da expressão de $X_{RL}^{o\,\infty}$ está relacionado com RL e o segundo representa uma expansão nas outras esferas mais um termo em RL, quando R'L'=RL, pois não podemos dizer que $h_{RL,RL}^{o}$ é nulo, embora sejamos tentados a isso, já que na expressão de K_{RL}^{∞} o termo equivalente, $S_{RL,RL}^{o}$, é nulo. Contudo, visto que o valor de $h_{R'L',RL}^{o}$ será determinado através do "augment" (inclusive para R'L' = RL), não podemos, em princípio, fazer essa restrição.

Em notação vetorial, as expressões acima ficam:

$$|X^{o}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^{o}\rangle\, h^{o} \qquad \text{(III.4b)}$$

onde

$$|\dot{\varphi}^{o}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\, o^{o} \qquad \text{(III.5b)}$$

Aqui introduzimos uma nova notação para $|X^{o}\rangle^{\infty}$ em termos de parâmetros o^{o} e h^{o}. Esses parâmetros cumprem o mesmo papel de Π e Ω no capítulo anterior, ou seja, fazer com que $|X^{o}\rangle^{\infty}$ obedeça as condições de contorno estabelecidas pela função envelope. Só que agora, a função de base $|X^{o}\rangle^{\infty}$ está escrita numa forma análoga a $|K\rangle^{\infty}$, o que facilita o "augment".

Como veremos, a definição de $|X^{o}\rangle^{\infty}$ em termos de o^{o} e h^{o} nos dá a base usual para o formalismo LMTO-ASA na representação mais geral, enquanto que a definição de $|X^{o}\rangle^{\infty}$ em termos de Ω e Π foi usada, originalmente no formalismo tradicional.

É muito importante observar, porém, que embora as representações sejam diferentes, o valor de $|X^{o}\rangle^{\infty}$ é exatamente igual nos dois formalismos. Para exemplificar isso, vamos mostrar como relacionar as duas notações, obtendo Π e Ω em função de h^{o} e o^{o}.

$$|X^{o}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^{o}\rangle\, h^{o} = |\varphi\rangle + (|\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\, o^{o})h^{o} = |\varphi\rangle(1+o^{o}h^{o}) + |\dot{\varphi}\rangle h^{o}$$

$$= |\varphi\rangle\Pi + |\dot{\varphi}\rangle\Omega$$

Dessa forma, obtemos para Π e Ω as expressões:

$$\Pi = 1+o^{o}h^{o} \qquad \text{(III.6a)}$$

$$\Omega = h^{o} \qquad \text{(III.6b)}$$

Ou seja, um conjunto de parâmetros pode ser escrito em termo do outro. e $|X^{o}\rangle^{\infty}$ pode ser escrita em termos de qualquer um desses dois conjuntos.

Obtendo os parâmetros o° e h° através do "augment" de $|X^\circ\rangle^\infty$ com a função envelope $|K\rangle^\infty$, podemos escrever as matrizes H° e O° em função desses parâmetros, a exemplo do que fizemos no capítulo anterior, onde escrevemos H° e O° em função de Π e Ω. Com isso, podemos escrever, em termos de h° e o°, a equação de autovalores $(H^\circ - E_J O^\circ)b_J = 0$, que nos permite determinar a estrutura eletrônica do cristal.

Vamos verificar as expressões de H° e O° em termos de o° e h°. Para tanto vamos fazer uso das seguintes propriedades de φ e $\dot{\varphi}$ determidas no Apêndice A.

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1 \tag{A.5}$$

$$\langle\varphi|\dot{\varphi}\rangle = 0 \tag{A.6}$$

$$\left(-\nabla^2+V-E_\nu\right)|\varphi\rangle = 0 \tag{A.7}$$

$$\left(-\nabla^2+V-E_\nu\right)|\dot{\varphi}\rangle = |\varphi\rangle \tag{A.8}$$

Sabemos que (eqs. (II.2.25) e (II.2.26)) H° e O° são dados por:

$$H^\circ = {}^\infty\langle X^\circ|-\nabla^2+V|X^\circ\rangle^\infty$$

$$O^\circ = {}^\infty\langle X^\circ|X^\circ\rangle^\infty$$

Vamos começar determinando O°.
Como vimos, (eqs. (III.4b) e (III.5b) $|X^\circ\rangle^\infty$ é dada por:

$$|X_O\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^\circ\rangle\, h^\circ \text{ onde } |\dot{\varphi}_O\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\, o^\circ$$

Ou seja:

$$O^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | X^\circ \rangle^{\infty} = \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \dot{\varphi}^\circ \rangle\, h^\circ + h^{\circ +} \langle \dot{\varphi}^\circ | \varphi \rangle + h^{\circ +} \langle \dot{\varphi}^\circ | \dot{\varphi}^\circ \rangle h^\circ$$

$$O^\circ = 1 + \langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle\, h^\circ + \langle \varphi | \varphi \rangle o^\circ h^\circ + h^{\circ +} \langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle + h^{\circ +} o^{\circ +} \langle \varphi | \varphi \rangle + h^{\circ +} \langle \dot{\varphi}^\circ | \dot{\varphi}^\circ \rangle h^\circ$$

$$O^\circ = 1 + o^\circ h^\circ + (o^\circ h^\circ)^+ + h^{\circ +} o^{\circ +}\, o^\circ h^\circ$$

$$O^\circ = 1 + o^\circ h^\circ + (o^\circ h^\circ)^+ + (o^\circ h^\circ)^+\, o^\circ h^\circ \qquad \text{(III.7)}$$

Onde usamos:

$$\langle \dot{\varphi}^\circ | \dot{\varphi}^\circ \rangle = o^{\circ +} \langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle + o^{\circ +} \langle \varphi | \varphi \rangle o^\circ + \langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle + \langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle o^\circ$$

$$= o^{\circ +}\, o^\circ + \langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle = o^{\circ +}\, o^\circ \qquad \text{(III.8)}$$

Pois o termo $\langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle$ é pequeno[14].

Vamos agora obter H°.

Como vimos, H° é dado por:

$$H^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V | X^\circ \rangle^{\infty}$$

$$H^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V - E_\nu | X^\circ \rangle^{\infty} + {}^{\infty}\langle X^\circ | E_\nu | X^\circ \rangle^{\infty}$$

$$H^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V - E_\nu | \varphi \rangle + {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V - E_\nu | \dot{\varphi}^\circ \rangle\, h^\circ + E_\nu O^\circ$$

$$H^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V - E_\nu | \dot{\varphi}^\circ \rangle\, h^\circ + E_\nu O^\circ$$

$$H^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V - E\nu | \dot{\varphi} \rangle h^\circ + {}^{\infty}\langle X^\circ | -\nabla^2 + V - E_\nu | \varphi \rangle o^\circ h^\circ + E_\nu O^\circ$$

$$H^\circ = {}^{\infty}\langle X^\circ | \varphi \rangle h^\circ + E_\nu O^\circ$$

$$H^\circ = \langle \varphi | \varphi \rangle h^\circ + h^{\circ +} \langle \dot{\varphi}^\circ | \varphi \rangle h^\circ + E_\nu O^\circ$$

$$H^\circ = h^\circ + h^{\circ +} \langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle h^\circ + h^{\circ +} o^{\circ +} \langle \varphi | \varphi \rangle h^\circ + E_\nu O^\circ$$

$$H^\circ = h^\circ + h^{\circ +} o^{\circ +} h^\circ + E_\nu O^\circ \qquad \text{(III.9)}$$

Ou seja, O° e H° são expressos em termos dos parâmetros o° e h° através das relações:

$$O^\circ = 1 + o^\circ h^\circ + (o^\circ h^\circ)^+ + (o^\circ h^\circ)^+ o^\circ h^\circ$$

$$H^\circ = h^\circ + h^{\circ +} o^{\circ +} h^\circ + E_\nu O^\circ$$

Vemos portanto que O° e H° podem ser obtidos em termos de o° e h° . Vamos agora usar as condições de contornos na esferas para determinar o° e h°.

A expressão que conecta uma função f(r) a uma combinação linear de duas funções a(r) e b(r) de tal forma que essas funções caiam uma sobre a outra no contorno r=s é:

$$f(r) \longrightarrow [a(r)W(f,b) - b(r)W(f,a)]\, W(a,b)^{-1} \qquad \text{(III.10)}$$

onde W(a,b) é o Wronskiano de a e b calculado em r=s, definido por:

$$W(a,b) = s^2[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)] \quad \text{ou} \qquad \text{(III.11a)}$$

$$W(a,b) = s\ a(s)\ b(s)\ [D\{b\}-D\{a\}] \qquad \text{(III.11b)}$$

Para determinarmos o valor de h°, vamos comparar as espressões (III.3a) e (III.4a):

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}\ S^{\circ}_{R'L',RL} \qquad \text{onde } S^{\circ}_{RL,RL} = 0$$

$$X^{\circ}_{RL}{}^{\infty} = \varphi_{RL} + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}\ h^{\circ}_{R'L',RL}$$

definições da função envelope e função de base, respectivamente.

Das expressões acima, vemos que como $X^{\circ\infty}_{RL}$ é escrita em termos de φ_{RL} e $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$, a forma mais natural de se "aumentar" a função envelope K_{RL}^{∞} é em termos de φ_{RL} e $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$ também. Para tanto vamos "aumentar" separadamente os termos K_{RL} e $-J_{R'L'}$.

Tomando-se $f(r) = -J_{R'L'}$, $a(r)=\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$, $b(r)=\varphi_{R'L'}$, obtemos:

$$-J_{R'L'} \longrightarrow \frac{\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}\ W(-J_{R'L'},\varphi_{R'L'}) - \varphi_{R'L'}\ W(-J_{R'L'},\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'})}{W(\dot{\varphi}^{\circ}_{RL},\varphi_{RL})}$$

Comparando-se as expressões da função envelope K_{RL}^{∞} e da função de base $X^{\circ\infty}_{RL}$, vemos que tanto $-J_{R'L'}$ como $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$ estão centradas em R'L'. Dessa forma, é interessante "aumentarmos" $-J_{R'L'}$ apenas em termos de $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$, ou seja, consideramros que essas duas funções tenham as mesma derivada logarítmica nos contornos. Mas isso é equivalente a tomarmos $W(-J_{R'L'},\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}) = 0$ na expressão acima, como podemos ver a partir da definição do wronskiano de duas funções.

Além disso $W(\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'},\varphi_{R'L'}) = 1$ (ver Apêndice C)

Ou seja:

$$J_{R'L'} \longrightarrow \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'},\ W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'}) \qquad \text{(III.11)}$$

Vamos agora "aumentar" K_{RL}.

Tomando-se $f(r) = K_{RL}$, $a(r)=\dot{\varphi}^{\circ}_{RL}$, $b(r)=\varphi_{RL}$ na eq. (III.10), obtemos:

$$K_{RL} \longrightarrow \frac{\dot{\varphi}^{\circ}_{RL}\ W(K_{RL},\varphi_{RL}) - \varphi_{RL}\ W(K_{RL},\dot{\varphi}^{\circ}_{RL})}{W(\dot{\varphi}^{\circ}_{RL},\varphi_{RL})}$$

Como $W(\dot{\varphi}_{RL},\varphi_{RL})=1$ (apêndice C) então:

$$K_{RL} \longrightarrow \dot{\varphi}^{\circ}_{RL}\ W(K_{RL},\varphi_{RL}) - \varphi_{RL}\ W(K_{RL},\dot{\varphi}^{\circ}_{RL}) \qquad \text{(III.12)}$$

Mas como vimos a função envelope é definida como:

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}\ S^{\circ}_{R'L',RL}$$

Comparando as com as expressões (III.11) e (III.12) acima, vemos que a função envelope K^{∞}_{RL}, quando "aumentada", está relacionada com $\dot{\varphi}^{\circ}_{RL}$ e φ_{RL} do seguinte modo:

$$K_{RL}^{\infty} \longrightarrow \dot{\varphi}^{\circ}_{RL} W(K_{RL},\varphi_{RL}) - \varphi_{RL} W(K_{RL},\dot{\varphi}^{\circ}_{RL}) - \sum_{R'L'} \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'} W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'}) S^{\circ}_{R'L',RL}$$

(III.13)

Comparando-se a expressão acima com a definição da função de base $X^{o}_{RL}{}^{\infty}$, verificamos que $X^{o}_{RL}{}^{\infty}$ é a própria função envelope "aumentada", a menos de uma constante, dada por $-\frac{1}{W(K_{RL},\dot{\varphi}^{o}_{RL})}$

Assim, obtemos que a relação entre $X^{o}_{RL}{}^{\infty}$ e $K_{RL}{}^{\infty}$ é dada por:

$$X^{o}_{RL}{}^{\infty} = -\frac{1}{W(K_{RL},\dot{\varphi}^{o}_{RL})} K_{RL}{}^{\infty} \qquad \text{(III.14)}$$

Ou seja:

$$X^{o}_{RL}{}^{\infty} = \varphi_{RL} - \dot{\varphi}^{o}_{RL} \left(\frac{W(K_{RL},\varphi_{RL})}{W(K_{RL},\dot{\varphi}^{o}_{RL})} + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}^{o}_{R'L'} W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'}) S^{o}_{R'L',RL} \right) \frac{1}{W(K_{RL},\dot{\varphi}^{o}_{RL})}$$

(III.15)

Essa expressão pode ser escrita de um modo mais elegante.

No apêndice C mostramos que $W(K_{RL},J_{RL}) = \frac{a}{2}$, e como foi visto, (eq. III.11) J_{RL} é "aumentada" do seguinte modo:

$$J_{RL} \rightarrow \dot{\varphi}^{o}_{RL} W(J_{RL},\varphi_{RL})$$

Dessas duas expressões obtemos:

$$W(K_{RL},J_{RL}) = W[K_{RL},\dot{\varphi}^{o}_{RL} W(J_{RL},\varphi_{RL})] = W(K_{RL},\dot{\varphi}^{o}_{RL})\, W(J_{RL},\varphi_{RL}) = \frac{a}{2}$$

ou

$$\frac{1}{W(K_{RK}, \dot{\varphi}^{\circ}_{RL})} = \frac{2}{a} W(J_{RL}, \varphi_{RL}) \qquad \text{(III.16)}$$

Substituindo-se a equação acima na expressão de $X^{\circ}_{RL}{}^{\infty}$, obtemos:

$$X^{\circ}_{RL}{}^{\infty} = \varphi_{RL} - \dot{\varphi}^{\circ}_{RL} \frac{W(K_{RL}, \varphi_{RL})}{W(K_{RL}, \dot{\varphi}^{\circ}_{RL})} + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'} W(J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}) S^{\circ}_{R'L', RL} W(J_{RL}, \varphi_{RL}) \frac{2}{a}$$

(III.17a)

Em notação vetorial:

$$|X^{\circ}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^{\circ}\rangle \left[- \frac{W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi}^{\circ})} + \sqrt{\frac{2}{a}} W(J, \varphi) S^{\circ} W(J, \varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \right] \qquad \text{(III.18)}$$

onde $W(K,\varphi)$, $W(K,\dot{\varphi}^{\circ})$ e $W(J,\varphi)$ são matrizes diagonais cujos elementos diagonais são dados por $W(K_{R'L'}, \varphi_{R'L'})$, $W(K_{R'L'}, \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'})$ e $W(J_{R'L'}, \varphi_{R'L'})$ respectivamente, e R' e L' variam sobre todos os sítios e orbitais do cristal.

Comparando com $|X^{\circ}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^{\circ}\rangle\, h^{\circ}$, obtemos:

$$h^{\circ} = \left[- \frac{W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi}^{\circ})} + \sqrt{\frac{2}{a}} W(J, \varphi) S^{\circ} W(J, \varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \right] \qquad \text{(III.18)}$$

Tendo determinado h°, vamos determinar o°.

Como vimos, as funções $-J_{R'L'}$ podem ser "aumentadas" em termos de $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$ através da relação (III.11):

$$J_{R'L'} \longrightarrow \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'},\ W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'})$$

Por outro lado, $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$ é definida pela expressão (III.5a):

$$\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'} = \dot{\varphi}_{RL} + \varphi_{RL}\ o^{\circ}_{RL}$$

ou seja, $J_{R'L'}$ está relacionada com $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$ que por sua vez está relacionada com $\dot{\varphi}_{RL}$ e φ_{RL}.

Assim, vamos "aumentar" $J_{R'L'}$ em termos de uma combinação linear de $\dot{\varphi}_{RL}$ e φ_{RL}.

Assim, na expressão (III.10), tomando-se $f(r)=J_{R'L'}$, $a(r)=\varphi_{R'L'}$ e $b(r)=\dot{\varphi}_{R'L'}$, obtemos:

$$J_{R'L'} \longrightarrow \frac{\varphi_{RL}\ W(J_{R'L'},\dot{\varphi}_{RL}) - \varphi_{R'L'}\ W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'})}{W(\varphi_{R'L'},\dot{\varphi}_{R'L'})}$$

Como $W(\dot{\varphi}_{R'L'},\varphi_{R'L'})=1$, então a expressão acima fica:

$$J_{R'L'} \longrightarrow \varphi_{RL}\ W(J_{R'L'},\dot{\varphi}_{RL}) - \dot{\varphi}_{R'L'}\ W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'}) \qquad \text{(III.19)}$$

Comparando-se a expressão acima com a relação (III.11):

$$J_{R'L'} \longrightarrow W(J_{R'L'},\varphi_{R'L'})\ \dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$$

Obtemos para $\dot{\varphi}^{\circ}_{R'L'}$ a sequinte expressão:

$$\dot{\varphi}^{o}_{R'L'} = \dot{\varphi}_{R'L'} - \varphi_{R'L'} \frac{W(J_{R'L'}, \dot{\varphi}_{R'L'})}{W(J_{R'L'}, \varphi_{R'L'})} \qquad \text{(III.20)}$$

Que comparada com a definição de $\dot{\varphi}o_{R'L'}$ (eq. (III.5a), nos dá:

$$\dot{\varphi}^{o}_{R'L'} = \dot{\varphi}_{R'L'} - \varphi_{R'L'} \frac{W(J_{R'L'}, \dot{\varphi}_{R'L'})}{W(J_{R'L'}, \varphi_{R'L'})} = \dot{\varphi}_{R'L'} + \varphi_{R'L'}\, o^{o}_{R'L'} \qquad \text{(III.21a)}$$

Em notação vetorial temos:

$$|\dot{\varphi}^{o}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle - |\varphi\rangle \frac{W(J,\varphi)}{W(J,\varphi)} = |\varphi^{\cdot}\rangle + |\varphi\rangle\, o^{o} \qquad \text{(III.21b)}$$

Da expressão acima, obtemos finalmente o valor de o^{o}:

$$o^{o} = - \frac{W(J,\dot{\varphi})}{W(J,\varphi)} \qquad \text{(III.22)}$$

Em suma, através das condições de contorno nas esferas de Wigner-Seitz, obtivemos o formalismo LMTO-ASA expresso em termos dos seguintes parâmetros:

$$h^{o} = \left[- \frac{W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi}^{a})} + \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(J,\varphi)\, S^{o}\, W(J,\varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \right] \qquad \text{e} \qquad o^{o} = - \frac{W(J,\dot{\varphi})}{W(J,\varphi)}$$

Tendo h^{o} e o^{o} em função das condições de contorno no cristal, podemos escrever H^{o} e O^{o} em função desses parâmetros, o que

permite resolver o problema de autovalores

$$(H^{o} - E_J O^{o}) b_J = 0$$

obtendo assim os autovalores E_J e os autoestados $\Psi_J = \sum_{RL} X^{o}_{RL} b_{RL,J}$.

Como vimos (eqs. (III.7 e (III.8), H^{o} e O^{o} são dados por:

$$O^{o} = 1 + o^{o}h^{o} + (o^{o}h^{o})^{+} + oh^{o+}oh^{o} \qquad \text{onde} \quad p = \langle \dot{\varphi}^{o} | \dot{\varphi}^{o} \rangle = o^{o+}\, o^{o}$$

$$H^{o} = h^{o} + h^{o+}o^{o+}h^{o} + E_{\nu}O^{o}$$

Se os termos em $o^{o}h^{o}$ forem pequenos, então as expressões de H^{o} e O^{o} ficam:

$$O^{o} \simeq 1 \qquad \text{(III.23)}$$

$$H^{o} \simeq h^{o} + E_{\nu} \qquad \text{(III.24)}$$

ou seja, nesta aproximação a base fica ortogonal.

Dessa forma, vemos que o^{o} é um parâmetro relacionado com a ortogonalidade da base, ou seja , se ele é pequeno, a base é ortogonal. Contudo nada nos garante que o^{o} seja pequeno.

Substituindo-se a expressão de h^{o} (eq. (III.18) para H^{o}:

$$H^{o} \simeq E_{\nu} + \left[- \frac{W(K,\varphi)}{W(K,\varphi^{o})} + \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(J,\varphi)\, S^{o}\, W(J,\varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \right] = C^{o} + \Delta^{o\ 1/2}\, S^{o}\, \Delta^{o\ 1/2} \qquad \text{(III.25)}$$

onde

$$C^0 = E_\nu - \frac{W(K,\varphi)}{W(K,\varphi^0)} \qquad \text{(III.26)}$$

e $$\Delta^{0\ 1/2} = \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(J,\varphi) \qquad \text{(III.27)}$$

Com isso, podemos finalmente escrever a equação de autovalores: $(H^0 - E_J O^0)b_J = 0$
através da qual determina-se a estrutura eletrônica do material.

Como vimos, S^0 depende apenas da estrutura do material, ou seja, da distância entre os átomos dividida por um parâmetro de escala a, que por conveniência, escolhe-se como o raio de Wigner-Seitz do material.

Os parâmetros C^0 e Δ^0, são parâmetros de potencial, ou seja, não dependem da estrutura do material, apenas das condições de contorno na esfera e o raio de Wigner-Seitz do material.

Esses parâmetros podem ser determinados por autoconsistência do potencial, ou seja, para um potencial inicial, determinamos as ondas parciais e suas derivadas nas esferas para uma energia $E=E\nu$ (no nosso caso, E_ν é a energia para qual o primeiro momento da banda é nulo), e a partir delas determinamos os parâmetros C^0 e Δ^0, que por sua vez são usados para construir a hamiltoniana. Com a hamiltoniana determina-se a estrutura eletrônica, e com ela o potencial devido aos elétrons. O novo potencial será uma média ponderada do antigo e do novo e o procedimento é repetido até a autoconsistência.

Existem, porém, dois grandes problemas no cálculo de estrutura eletrônica no espaço direto através da expressão H^0 obtida para a aproximação $o^0 \cong 0$. Um deles é a própria aproximação que, em princípio, ninguém pode garantir que é boa. O segundo problema está no fato de S^0 ter um decaimento muito lento com a distância, (cai com $r^{-(2l+1)}$), principalmente para bandas s e p, tornando extremamente complicado o cálculo em espaço direto, que é o de nosso interesse.

Como foi ilustrado no capítulo anterior, quando obtivemos uma

base ortogonal, podemos usar transformações de base para obter funções de base mais apropriadas ao problema.

Ao usar métodos de espaço direto, ao invés de usar funções de base $|X^0\rangle^\infty$, vamos usar outras funções de base $|\bar{X}\rangle^\infty$ de maior conveniência.

No próximo capítulo, veremos como fazer mudanças de base dentro do formalismo LMTO-ASA geral e quais são as bases mais ulilizadas.

IV. FORMALISMO GERAL LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA

Nesse capítulo vamos verificar como fazer uma mudança de base, em princípio para uma base genérica, depois para o caso específico das bases mais localizada e da mais ortogonal.

Finalmente, vamos verificar as relações entre os parâmetros nas várias bases.

IV.1 O FORMALISMO GERAL LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA E PARTICULARIZADO PARA AS BASES ORTOGONAIS E MAIS LOCALIZADAS

No capítulo anterior, a função envelope K^{∞}_{RL} era dada, dentro da esfera centrada em R, pela função irregular K_{RL} e fora da esfera R, pela expansão $-\sum_{R'L'} J_{R'L'} S^{0}_{R'L',RL}$ (eq. (III.3a)) ou seja:

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'} S^{0}_{R'L',RL} \quad \text{onde } S^{0}_{RL,RL} = 0$$

ou $$|K\rangle^{\infty} = |K\rangle - |J\rangle S$$

Vamos definir agora uma nova função envelope relacionada a uma base genérica. Essa função, por facilidade, deve ter uma forma análoga à expressão da função envelope na base canônica.

Para tanto, lembramos que quando, no capítulo I, multiplicamos $|X^{0}\rangle^{\infty}$ por Π^{-1} para obter a base ortogonal, criamos novas funções de base X^{ort}_{RL} misturando as antigas funções $X^{0}_{R'L'}$, (eq. (II.2.30)) onde R'L' variavam sobre todos os sítios e orbitais do cristal.

Assim, a exemplo do que fizemos no capítulo I, podemos criar novas funções de base, as quais vamos denominar $\bar{X}_{RL}$, que são uma combinação linear de "rabos" e "cabeças" das antigas funções de base $X^{0}_{R'L'}$, onde R'L' variam sobre todos os sítios e orbitais do cristal, inclusive para R'L' = RL.

Dessa forma, para obter estas novas funções de base, vamos tomar funções envelope cuja expansão se dá não só sobre funções regulares $|J\rangle$, mas também sobre funções irregulares $|K\rangle$[14,18], ou seja:

$$|\bar{K}\rangle^{\infty} = |K\rangle - |\bar{J}\rangle\bar{S} \qquad \text{(IV.1.1)}$$

De forma análoga à expressão de $|K\rangle^{\infty}$, mas onde $|\bar{J}\rangle$ é agora definido como:

$$|\bar{J}\rangle = |J\rangle - |K\rangle\bar{Q} \qquad \text{(IV.1.2)}$$

O novo parâmetro introduzido, $\bar{Q}$, especifica o quanto de solução irregular é acrescentada na expansão em $\bar{S}$. É o parâmetro $\bar{Q}$ que define a base em questão, por exemplo, a base $|X^{o}\rangle^{\infty}$ é obtida tomando-se $\bar{Q}=0$.

Tendo definido a função envelope, passamos agora à definição da base $|\bar{X}\rangle$. Em analogia à definição da base $|X^{o}\rangle^{\infty}$ dada no capítulo anterior através das relações (III.4b) e (III.5b):

$$|X^{o\infty}\rangle = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^{o}\rangle H^{o}$$

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

definimos para $|\bar{X}\rangle^{\infty}$:

$$|\bar{X}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\bar{\varphi}}\rangle\,\bar{h} \qquad \text{(IV.1.3)}$$

onde $|\dot{\bar{\varphi}}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\,\bar{o}$ (IV.1.4)

Através do "augment" da função de base $|\bar{X}\rangle^{\infty}$ com a da função envelope $|\bar{K}\rangle^{\infty}$, vamos obter os parâmetros $\bar{o}, \bar{h}$ para um dado $\bar{Q}$. Com esses parâmetros vamos determinar $\bar{H}$ e $\bar{O}$, que nos permitem escrever a equação de autovalores: $(\bar{H} - E\bar{O})b = 0$.

Como a expressão para $|\bar{X}\rangle^{\infty}$ é análoga a $|X^{o}\rangle^{\infty}$, podemos aproveitar as expressões de H^{o} e O^{o} deduzidas anteriormente (eq.(III.7) e (III.8) tomando o cuidado de trocar o^{o} por $\bar{o}$ e h^{o} por $\bar{h}$.

Dessa forma, obtemos para $\bar{O}$:

$$\bar{O} = {}^{\infty}\langle\bar{X}|\bar{X}\rangle^{\infty} = 1 + \bar{o}\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^{+} + (\bar{o}\bar{h})^{+}\bar{o}\bar{h} \qquad \text{(IV.1.5)}$$

Para $\bar{H}$ obtemos:

$$\bar{H} = {}^{\infty}\langle\bar{X}|-\nabla^{2}+V|\bar{X}\rangle^{\infty} = \bar{h} + \bar{h}^{+}\bar{o}^{+}\bar{h} + E_{\nu}\bar{O} \qquad \text{(IV.1.6)}$$

Vemos, portanto, que também numa base genérica, se $\bar{o}$ é pequeno, $\bar{O} \simeq 1$, ou seja, o parâmetro $\bar{o}$ está relacionado à ortogonalidade da base.

Tendo determinado as expressões de $\bar{H}$ e $\bar{O}$ em termos de $\bar{o}$ e $\bar{h}$, vamos agora determinar as expressões desses parâmetros através do "augment" da função de base com a função envelope.

Por um processo prefeitamente análogo ao usado no capítulo anterior (eqs. (III.18), (III.22) e (III.16), obtemos:

$$\bar{h} = \left[\frac{-W(K,\varphi)_+}{W(K,\dot{\bar{\varphi}})} \quad \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(\bar{J},\varphi)\ \bar{S}\ W(\bar{J},\varphi) \left[\sqrt{\frac{2}{a}}\right] \right] \qquad \text{(IV.1.7)}$$

$$\bar{o} = \frac{W(\bar{J},\dot{\varphi})}{W(\bar{J},\varphi)} \qquad \text{(IV.1.8)}$$

$$W(K,\dot{\bar{\varphi}})W(\bar{J},\varphi) = \frac{a}{2} \qquad \text{(IV.1.9)}$$

Os elementos de $\bar{S}$ (matriz que aparece na expressão de $\bar{h}$), estão relacionados com os elementos de S°, relativa à base canônica.

Para obtermos a relação entre $\bar{S}$ numa base qualquer $|\bar{X}>^\infty$ e S° na base canônica $|X^\circ>^\infty$, vamos comparar a expressão que define a função envelope $|K>^\infty$ em termos de $|K>$ e $|J>$ (eq. (III.3b) com a que definição de $|\bar{J}>$ (eq. (IV.1.2):

$$|K>^\infty = |K> - |J>S^\circ$$

$$|\bar{J}> = |J> - |K>\bar{Q}$$

Isolando-se $|J>$ na expressão de $|\bar{J}>$, e substituindo-se na expressão $|K>^\infty$, podemos escrever $|K^\circ>^\infty$ em termos de $|\bar{J}>$ e $|K>$:

$$|K>^\infty = |K> - |J>S^\circ$$

$$|K>^\infty = |K> - [\,|\bar{J}> + |K>\bar{Q}\,]\ S^\circ$$

$$|K>^\infty = |K>(1 - \bar{Q}\ S^\circ) - |\bar{J}>\ S^\circ \qquad \text{(IV.1.10)}$$

Comparando-se a equação acima com a definição de $|\bar{K}\rangle^{\infty}$, (eq. (IV.1.1) obtemos a transformação que leva $|K\rangle^{\infty}$ a $|\bar{K}\rangle^{\infty}$:

$$|\bar{K}\rangle^{\infty} = |K\rangle - |\bar{J}\rangle\bar{S} = |K\rangle^{\infty}\,(1 - \bar{Q}\,S^{o})^{-1} = |K\rangle - |\bar{J}\rangle\,S^{o}(1 - Q^{-}S^{o})^{-1}$$

De onde concluímos que:

$$\bar{S} = S^{o}(1 - \bar{Q}\,S^{o})^{-1} \qquad \text{(IV.1.11)}$$

que é a relação entre $\bar{S}$ e S^{o}.

Vamos analisar agora a expressão de $\bar{o}$ (eq. (IV.1.8). Substituindo-se a definição de $\bar{J}$ (eq. (IV.1.2) nessa expressão, obtemos $\bar{o}$ em função de $\bar{Q}$:

$$\bar{o} = -\frac{W(\bar{J},\dot{\varphi})}{W(\bar{J},\varphi)} = -\frac{W(J,\dot{\varphi})-W(K,\dot{\varphi})\bar{Q}}{W(J,\varphi)-W(K,\varphi)\bar{Q}} \qquad \text{(IV.1.12)}$$

Observa-se, pela expressão acima, que os parâmetros $\bar{Q}$ e $\bar{o}$ estão relacionados, ou seja, definindo-se um o outro está automaticamente definido. Esses parâmetros indicam a base em que estamos trabalhando, por exemplo, para $\bar{Q} = 0$ recaímos na base canônica.

Podemos também escolher $\bar{Q}$ (ou $\bar{o}$) de modo que a base $|\bar{X}\rangle$ seja a mais localizada possível. Andersen e Jepsen[17] variaram $\bar{Q}$ de forma a obter esse tipo de base. Eles verificaram que os valores de $\bar{Q}$ que localizavam a base variam muito pouco em função do material, e estavam em torno dos valores:

$$Q^{loc}_{s} = 0.3485 \qquad \text{(IV.1.13a)}$$

$$Q^{loc}_{p} = 0.05303 \qquad \text{(IV.1.13b)}$$

$$Q^{loc}_{d} = 0.010714 \qquad \text{(IV.1.13c)}$$

Nessa base, os termos da matriz S^{loc} relativos a dois átomos diferentes, quando tomados em relação a um sistema de eixos x'y'z', onde z' está na direção dos dois átomos, têm um comportamento aproximadamente exponencial. Além disso, escolhendo os valores acima de Q^{loc} para qualquer material, verificamos que S^{loc}, que é dada por $S^{o}(1-Q^{loc}\ S^{o})^{-1}$, também é uma constante para todos os materiais, de mesma estrutura ou seja, assim como S^{o}, S^{loc} só depende da estrutura.

Para evitar trabalharmos com orbitais f, g, etc., escolhe-se Q^{loc} = 0 para l>2. A base assim definida, também chamada de "tight-binding", é de particular interesse para cálculos em espaço direto, pois leva em conta apenas interações entre vizinhos próximos.

Para a escolha $\bar{o}$ = 0, obtemos $\bar{O}$=1 (Eq. (IV.1.5)), ou seja, a base é ortogonal. Nesse caso, H^{ort} é dado por (ver eq. (IV.1.6)):

$$H^{ort} = h^{ort} + E_{\nu} \qquad \text{(IV.1.14)}$$

onde h^{ort} é dado por h calculado em $\bar{o}$ = 0.

Substituindo-se a expressão de h^{ort} (eq.(IV.1.7) para $\bar{o}$=0) na expressão acima, obtemos H^{ort}:

$$H^{ort} = h^{ort} + E_{\nu}$$

$$= E_{\nu} + \left[\frac{-W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(J^{ort},\varphi)\, S^{ort} W(J^{ort},\varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \right]$$

$$= C^{ort} + \Delta^{ort\ 1/2}\, S^{ort}\, \Delta^{ort\ 1/2} \qquad \text{(IV.1.15)}$$

onde $C^{ort} = E_{\nu} - \dfrac{W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi})}$ (IV.1.16)

e $\Delta^{ort\ 1/2} = \sqrt{\dfrac{2}{a}}\, W(J^{ort},\varphi)$ (IV.1.17)

e $W(k,\dot{\varphi}^{ort})W(J^{ort},\varphi) = \dfrac{a}{2}$ (IV.1.18)

Os parâmetros C^{ort}, Δ^{ort}, Q^{ort} são os mesmos parâmetros C, Δ e Q obtidos no capítulo anterior (ver Apêndice D) quando tratamos o formalismo tradicional, e que se encontram tabelados na literatura[18].

Como $Q^{ort} = Q$, então $S^{ort} = S^{o}(1 - QS^{o})^{-1}$, que é a mesma expressão obtida no capítulo I. Podemos ver que, ao contrário de S^{o} e S^{loc}, S^{ort} tem uma dependência em relação ao material que é devida ao parâmetro Q^{ort}, que neste caso, não é constante para todo material.

A função de base ortogonal , definida em termos de h^{ort} e $o^{ort} = 0$, é dada por:

$$|X^{ort}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^{ort}\rangle\, h^{ort}$$

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

$$|X^{ort}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle\, h^{ort} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle\,(H^{ort} - E_\nu) \qquad \text{(IV.1.19)}$$

ou seja, como já havíamos obtido no capítulo 1, na base ortogonal o LMTO-ASA equivale a uma expansão em série de Taylor em 1ª ordem em energia dos métodos de ondas parciais, para uma energia em torno de $E=E_\nu$.

Para uma escolha $\bar{o} \neq 0$, (ou $\bar{Q}$, de tal forma que $\bar{o} \neq 0$), devemos resolver a equação de autovalores $(\bar{H}-E\bar{O})\bar{b} = 0$. Substituindo-se as expressões de $\bar{H}$ e $\bar{O}$ em termos dos parâmetros $\bar{o}$ e $\bar{h}$ (eqs. (IV.1.5) e (IV.1.6)), obtemos:

$$(\bar{H}-E\bar{O})\bar{b} = 0$$

$$[(1 + \overline{oh})^{+}\,\bar{h} + E_\nu\bar{O} - E\bar{O}\,]\,\bar{b} = 0$$

$$[(1 + \overline{oh})^{+}\,\bar{h} - (E - E_\nu)\bar{O}\,]\,\bar{b} = 0$$

$$[(1 + \overline{oh})^{+}\,\bar{h} - (E - E_\nu)(1 + \overline{oh} + (\overline{oh})^{+} + (\overline{oh})^{+}\overline{oh})\,]\,\bar{b} = 0$$

Desprezando-se termos de 2ª ordem em $E-E_\nu$ na equação acima, obtemos:

$$[(\bar{h} + E_\nu - E\,]\,\bar{b} = 0$$

Que pode ser escrita como:

$$(\mathcal{H} - E\mathcal{O})\bar{b} = 0$$

onde $\mathcal{O} = 1$ (IV.1.20)

$$\mathcal{H} = \bar{h} + E_\nu \qquad \text{(IV.1.21)}$$

Substituindo-se a expressão de $\bar{h}$ (eq. (IV.1.7)) na expressão

de $\mathcal{H}$ acima, obtemos:

$$\mathcal{H} \propto \bar{h}+E_\nu=E_\nu + \left[\frac{-W(K,\varphi)+}{W(K,\dot{\bar{\varphi}})} \sqrt{\frac{2}{-}}_a W(\bar{J},\varphi)\ \bar{S}\ W(\bar{J},\varphi) \sqrt{\frac{2}{-}}_a \right] = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\ \bar{S}\ \bar{\Delta}^{1/2} \qquad \text{(IV.1.22)}$$

onde $\bar{C} = E_\nu + \dfrac{-W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\bar{\varphi}})}$ (IV.1.23)

e $\bar{\Delta}^{1/2} = \sqrt{\dfrac{2}{-}}_a W(\bar{J},\varphi)$ (IV.1.24)

e $W(k,\dot{\bar{\varphi}})W(\bar{J},\varphi) = \dfrac{a}{2}$ (IV.1.25)

A expressão acima é equivalente à obtida para a escolha $\bar{o} = 0$, que define a base ortogonal (ver eq. (IV.1.15)), só que no caso da base ortogonal não foi necessária nenhuma aproximação na equação de autovalores (H-EO) = 0.

Dessa forma, para quem trabalha em espaço recíproco, a melhor base para se trabalhar é a base ortogonal, pois nela pode-se usar a expressão para H cometendo-se o menor erro possível.

Quem trabalha em espaço direto, por outro lado, tem maior necessidade de uma base onde os elementos da matriz S relacionados a um dado sítio ,não envolvam vizinhos muito distantes desse sítio, o que é o caso da base mais localizada.

Como vamos trabalhar em espaço direto, vamos usar a base mais localizada. Como os parâmetros são bastante transferíveis, vamos evitar a autoconsistência no amorfo e usar parâmetros tabelados de metais puros. Os parâmetros tabelados[18] são dados para a base ortogonal.

Felizmente é bastante simples obter os parâmetros apropriados para a base "tight-binding" a partir dos tabelados. Assim, na próxima secção, veremos como os parâmetros de bases "tight-binding" e ortogonal se relacionam.

IV.2. RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DAS BASES LOCALIZADA E ORTOGONAL

Nessa secção vamos ver como se ralacionam os parâmetros das bases. Este estudo é importante porque nesse trabalho usamos parâmetros na base localizada obtidos a partir de parâmetros na base ortogonal, tabelados na literatura[18].

Como vamos trabalhar basicamente com três bases, a canônica, a ortogonal e a "tight-binding", vamos usar uma notação mais conveniente.

Os parâmetros com índice $\underline{0}$ são relativos à base canônica ($Q^0 = 0$, S^0, Δ^0, C^0, o^0, h^0, X^0), que é a mesma notação usada no capítulo III.

Os parâmetros da base ortogonal, que como vimos, são os mesmos obtidos pelo formalismo tradicional e que se encontram tabelados na literatura, são designados sem nenhum índice (Q, S, Δ, C, o = 0, h, X) para que sejam identificados com os parâmetros do formalismo tradicional.

Os parâmetros com barra, que até então eram utilizadas para designar uma base genérica, a partir de agora serão usados apenas para a base "tight-binding", Já que para o trabalho aqui desenvolvido não precisamos fazer uso de mais nenhuma outra base.

Vamos primeiramente verificar a relação entre $\bar{h}$, relativo à base "tight-binding", e h, relativo à base ortogonal. Com isso poderemos verificar a relação entre $\mathcal{H}$ e H. Vamos depois determinar a relação entre os parâmetros $\bar{C}, \bar{\Delta}, \bar{Q}$ e C, Δ, Q. Finalmente vamos obter a expressão de $\bar{o}$em termos de $\bar{Q}$ e de parâmetros relativos à base ortogonal.

Para obtermos $\bar{h}$ em função de h, vamos comparar a expressão de $|\bar{X}\rangle^{\infty}$ em termos de $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\bar{\varphi}}\rangle$, com a expressão de $|X\rangle^{\infty}$ em termos de $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$, obtidas na seção anterior (eqs. (IV.1.3) e (IV.1.19)):

$$|\bar{X}\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\bar{\varphi}}\rangle\bar{h} = |\varphi\rangle + (|\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\bar{o})\bar{h} = |\varphi\rangle(1+\bar{o}\bar{h}) + |\dot{\varphi}\rangle\bar{h}$$

$$|X\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h$$

Comparando as duas expressões acima, verificamos que a relação entre a base mais ortogonal e a base tight-binding é dada por:

$$|X\rangle^{\infty} = |\bar{X}\rangle^{\infty}(1+\bar{o}\bar{h})^{-1} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle\bar{h}(1+\bar{o}\bar{h})^{-1} \qquad (IV.2.1)$$

De onde conlui-se que:

$$h = \bar{h}(1+\bar{o}\bar{h})^{-1} \qquad (IV.2.2)$$

Ou seja, podemos escrever a hamiltoniana na base ortogonal em função de parâmetros na base "tight-binding"[18]:

$$H = h + E_{\nu} = \bar{h}(1+\bar{o}\bar{h})^{-1} + E_{\nu} = \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} + \ldots + E_{\nu} \qquad (IV.2.3)$$

Desprezando-se termos de 2ª ordem em $(E-E_{\nu})$, na expressão acima, obtemos $H = \mathcal{H} = \bar{h} + E_{\nu}$ (ver eq. IV.1.22), ou seja, $\mathcal{H}$ é a própria Hamiltoniana na base ortogonal, mas escrita em termos de parâmetros na base localizada e numa aproximação linear em $(E-E_{\nu})$.

Vamos agora verificar como se relacionam os parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ relativos à base "tight-binding" com os parâmetros C e Δ, relativos à base ortogonal.

Primeiramente, vamos relembrar as definições de $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ obtidas na secção anterior (eqs. (IV.1.23), (IV.1.24) e (IV.1.25).

$$\bar{C} = E_\nu \; \frac{-W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi})} = E_\nu - \frac{2}{a} W(K,\varphi)\, W(\bar{J},\varphi)$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\, W(\bar{J},\varphi) = -\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} W(K,\dot{\bar{\varphi}})^{-1}$$

onde $W(K,\dot{\bar{\varphi}})W(\bar{J},\varphi)=\frac{a}{2}$

Da definição de $\bar{C}$ obtemos:

$$\bar{C} - E_\nu = -\frac{2}{w} W(K,\varphi)\, W(\bar{J},\varphi) \qquad (IV.2.4)$$

Comparando-se com a definição de $\bar{\Delta}^{1/2}$ obtemos:

$$\bar{C} - E_\nu = \left[\frac{2}{a}\right]^{1/2} W(K,\varphi)\, \bar{\Delta}^{1/2}$$

(IV.2.5)

$$\frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}^{1/2}} = \left[\frac{2}{a}\right]^{1/2} W(K,\varphi)$$

Vamos fazer o cálculo análogo para a base ortogonal. Nessa bas·, C e $\Delta^{1/2}$ são dados por (eqs. (IV.1.16),(IV.1.17) e (IV.1.18):

$$C = E_\nu \; \frac{-W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi})} = E_\nu - \frac{2}{a} W(K,\varphi)\, W(J^{ort},\varphi)$$

$$\Delta^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\, W(J^{ort},\varphi) = -\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} W(K,\dot{\varphi})^{-1}$$

onde $W(K,\dot{\varphi})W(J^{ort},\varphi)=\frac{a}{2}$

Por analogia obtemos:

$$\frac{C - E_\nu}{\Delta^{1/2}} = \left[\frac{2}{a}\right]^{1/2} W(K,\varphi) \qquad (IV.2.6)$$

Comparando-se as expressões obtidas para as duas bases (eqs. (IV.2.5) e (IV.2.6), obtemos:

$$\frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}^{1/2}} = \frac{C - E_\nu}{\Delta^{1/2}} \qquad (IV.2.7)$$

ou $$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu} \qquad (IV.2.8)$$

Mas a equação acima possui duas variáveis (os parâmetros são conhecidos na base ortogonal). Precisamos então de mais uma equação para defini-las totalmente.

Para obter essa equação, vamos substituir a expressão que define $|\bar{J}>$ em termos de funções regulares $|J>$ e irregulares $|K>$ (eq. IV.1.2) na definição de $\bar{\Delta}^{1/2}$ (IV.1.24), obtemos:

$$\bar{\Delta}^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\, W(\bar{J},\varphi)$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\, [\, W(J,\varphi) - W(K,\varphi)\bar{Q}\,] \qquad (IV.2.9)$$

Para a base ortogonal, obtemos, por analogia:

$$\Delta^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}} \left[W(J,\varphi) - W(K,\varphi)Q \right] \qquad \text{(IV.2.10)}$$

Das duas equações acima, obtemos:

$$\bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(K,\varphi)\, (\bar{Q} - Q) \qquad \text{(IV.2.11)}$$

Mas como vimos (eq.(IV.2.7)):

$$\frac{C - E_\nu}{\Delta^{1/2}} = \left[\frac{2}{a}\right]^{1/2} W(K,\varphi)$$

Comparando as duas equações acima, obtemos:

$$\bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{a}}\, W(K,\varphi)\, (\bar{Q} - Q)$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = \frac{C - E_\nu}{\Delta^{1/2}}\, (\bar{Q} - Q)$$

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} - 1 = \frac{C - E_\nu}{\Delta}\, (\bar{Q} - Q)$$

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (Q - \bar{Q})\, \frac{C - E_\nu}{\Delta} \qquad \text{(IV.2.12)}$$

A expressão acima é a segunda equação relacionando os parâmetros relativos às bases ortogonal e "tight-binding".

Unindo as duas equações (eqs. (IV.2.8) e (IV.2.12)) , obtemos:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (Q - \bar{Q})\frac{C - E_\nu}{\Delta} = \frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu} \qquad \text{(IV.2.13)}$$

Finalmente, vamos obter a expressão de $\bar{o}$ em termos dos parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$.

Como vimos (eq. (IV.1.12)), $\bar{o}$ é dado por:

$$\bar{o} = - \frac{W(J,\dot{\varphi}) - W(K,\dot{\varphi})\bar{Q}}{W(J,\varphi) - W(K,\varphi)\bar{Q}}$$

Sabemos também (eq. (IV.1.2)) que J^{ort} é dado por:

$$|J^{ort}\rangle = |J\rangle - |K\rangle Q^{ort}$$

ou $$|J\rangle = |J^{ort}\rangle + |K\rangle Q^{ort}$$

Substituindo-se a equação acima na expressão de $\bar{o}$, obtemos:

$$\bar{o} = - \frac{W(J^{ort} + KQ^{ort},\dot{\varphi}) - W(K,\dot{\varphi})\bar{Q}}{W(J^{ort} + KQ^{ort},\varphi) - W(K,\varphi)\bar{Q}}$$

Como $W(J^{ort},\dot{\varphi}) = 0$ (pode ser obtido por analogia a $W(J,\varphi^\circ)=0$, usada na obtenção da eq. (III.10), temos:

$$\bar{o} = \frac{W(K,\dot{\varphi})(Q - \bar{Q})}{W(J,\varphi)+W(K,\varphi)(Q - \bar{Q})}$$

(IV.2.14)

$$= \frac{W(K,\dot{\varphi})\ W(J,\varphi)\ (Q - \bar{Q})}{W(J,\varphi)^2+W(K,\varphi)\ W(J,\varphi)\ (Q - \bar{Q})}$$

Podemos usar na expressão acima as definições de C e Δ e a relação entre os Wronskianos $W(J,\varphi)$ e $W(K,\dot{\varphi})$, (eqs. (IV.1.16), (IV.1.17) e (IV.1.18):

$$C = E_\nu - \frac{2}{a} W(K,\varphi)\ W(J^{ort},\varphi)$$

$$\Delta^{1/2} = -\sqrt{\frac{2}{a}}\ W(J^{ort},\varphi)$$

$$W(K,\dot{\varphi})W(J^{ort},\varphi) = \frac{a}{2}$$

Assim, a expressão de $\bar{o}$ fica:

$$\bar{o} = \frac{a/2\ (Q - \bar{Q})}{\Delta\ a/2 + (C - E_\nu)\ (a/2)\ (Q-\bar{Q})}$$

$$\bar{o} = \frac{(Q - \bar{Q})}{(C - E_\nu)\ (Q-\bar{Q}) - \Delta} \qquad \text{(IV.2.15)}$$

Da equação acima podemos encontrar duas expressões

equivalentes para $\bar{o}$, que podem ser usadas de acordo com a nossa conveniência.

A primeira é obtida invertendo-se a expressão acima:

$$\frac{1}{\bar{o}} = C - E_\nu - \frac{\Delta}{Q - \bar{Q}} \qquad \text{(IV.2.16)}$$

Ou então podemos escrever:

$$\bar{o} = \frac{Q - \bar{Q}}{(C - E_\nu)(Q - \bar{Q}) - \Delta}$$

$$= \frac{-(Q - \bar{Q})}{\Delta \left[\dfrac{1 - (C - E_\nu)(Q - \bar{Q})}{\Delta}\right]}$$

Usando-se, na equação acima a lei de transformação (IV.2.13):

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (Q - \bar{Q})\frac{C - E_\nu}{\Delta} = \frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu}$$

Otemos:

$$\bar{o} = \frac{-(Q - \bar{Q})}{\Delta \dfrac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}}} \quad \Longrightarrow \quad \bar{o} = \frac{-(Q - \bar{Q})}{\Delta^{1/2}\,\bar{\Delta}^{1/2}} \qquad \text{(IV.2.17)}$$

que é a segunda forma de se expressar $\bar{o}$.

As expressões para $\bar{\Delta}$ e $\bar{C}$ são úteis para se escrever a hamiltoniana na base "tight-binding", tendo os parâmetros tabelados na base ortogonal.

No próximo capítulo veremos como escrever a hamiltoniana na base localizada para amorfos e ligas cristalinas através de parâmetros C's e Δ's tabelados na base ortogonal para sistemas cristalinos puros[14,18], e, a partir da hamiltoniana, veremos finalmente como calcular a estrutura eletrônica para esses materiais.

V. PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA-TIGHT-BINDING E CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

V.1. PARAMETRIZAÇÃO DA HAMILTONIANA

No capítulo anterior estudamos o formalismo LMTO-ASA na base "tight-binding". Para $E \approx E_\nu$, como vimos na eq. IV.1.22, podemos escrever:

$$\mathcal{H} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\,\bar{S}\,\bar{\Delta}^{1/2}$$

Onde a matriz $\bar{S}$ é dada pela eq.(IV.1.11):

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

O parâmetro $\bar{Q}$ depende do orbital (s, p e d). O valor que favorece uma maior localização não muda muito e é escolhido como sendo uma constante para qualquer material. Com essa escolha, $\bar{S}$ é uma constante de estrutura.

Num cálculo LMTO-ASA-tight-binding de espaço recíproco, os parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ são funções do potencial, e podem ser obtidos autoconsistentemente.

Contudo, como estamos trabalhando em espaço direto, um cálculo autoconsistente preciso, embora possível, não está ainda bem desenvolvido. Assim, o que fazemos é usar um método parametrizado, onde determinamos $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ através dos parâmetros C.Δ e Q relativos à base ortogonal, que podem ser obtidos a partir de programas LMTO-ASA usuais de espaço recíproco, como o que temos implementado na USP, e que se encontram também tabelados na literatura para diversos materiais[18].

Vimos, no capítulo anterior, que os parâmetros $\bar{C}, \bar{\Delta}$ e C, Δ se relacionam através da expressão abaixo (eq. IV.2.12):

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = 1 - (Q-\bar{Q})\,\frac{\bar{C}-E_\nu}{\Delta} = \frac{\bar{C}-E_\nu}{C-E_\nu}$$

Contudo, os parâmetros na base ortogonal estão tabelados para sistemas cristalinos puros, e o nosso interesse é estudar não só materiais cristalinos puros, mas também ligas cristalinas e materiais amorfos puros.

Assim, antes de transportarmos os parâmetros para a base "tight-binding", temos que corrigi-los para o estudo em questão.

A seguir, vamos escrever a hamiltoniana para os três casos que desejamos estudar: sistemas cristalinos puros, ligas cristalinas e materiais amorfos puros. Em cada um desses casos, serão feitas as devidas correções nos parâmetros (se for necessária alguma correção).

MATERIAIS CRISTALINOS PUROS

Para materias cristalinos puros, tudo o que precisamos fazer é tomar um aglomerado no qual o raio de Wigner-Seitz seja igual àquele para o qual os parâmetros foram tabelados. Depois é só transportar os parâmetros para a base localizada através da relação:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = 1 - (Q-\bar{Q})\,\frac{\bar{C}-E_\nu}{\Delta} = \frac{\bar{C}-E_\nu}{C-E_\nu}$$

Nesse caso, não é necessário fazer nenhuma correção, pois o material para qual os parâmetros foram tabelados é igual ao

que estamos estudando na base "tight-binding".

Tendo obtido os parâmetros de potencial, resta-nos obter as constantes de estrutura $\bar{S}$, para podermos calcular a Hamiltoniana $\bar{H}$.

Os termos "on-site" de $\bar{S}$, ou seja os termos que relacionam o mesmo sítio estão tabelados para estruturas cristalinas mais comuns[14,18], como fcc, bcc e cúbica simples. Os termos que relacionam sítios diferentes podem ser calculados através da expressão:

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

Como vimos, observou-se que para um par de átomos quaisquer do cristal, $\bar{S}$ projetada na direção dos dois átomos, tem um comportamento aproximadamente exponencial[17,22], ou seja:

$$\bar{S}_{ll'm} = A\, e^{-\lambda d/n} \qquad (V.1.1)$$

onde d é a distância entre os átomos na escala a, e A e λ são tabelados. Os valores de l e l' são referentes a cada um dos átomos e m=m'.

Essas constantes de estrutura projetadas podem ser transportadas para o sistema xyz comum a todo o cristal através do procedimento descrito por Slater-Koster[15].

Assim, com $\bar{C}$, $\bar{\Delta}$ e $\bar{S}$, podemos finalmente escrever a hamiltoniana parametrizada:

$$\mathcal{H} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\,\bar{S}\,\bar{\Delta}^{1/2}$$

de onde podemos, como veremos na secção 2, calcular a densidade de estados.

Nesse caso, os termos da hamiltoniana serão dados por:

$$\mathcal{H}_{il m, jl' m'} = \bar{C}_{il}\,\delta_{il,jl'} + \bar{\Delta}^{1/2}_{il}\;\bar{S}_{ll'm}(d_{ij})\;\delta_{m,m'}\;\bar{\Delta}^{1/2}_{jl'} \qquad (V.1.2)$$

onde i e j são índices de sítio e lm e l'm' são índices de orbital relacionados ao sítio i e ao sítio j, respectivamente.

Vamos considerar isoladamente a dependência da expressão acima em relação a i e j.

$$\mathcal{H}_{i,j} = \bar{C}_i\,\delta_{i,j'} + \bar{\Delta}^{1/2}_{i}\;\bar{S}(d_{ij})\;\bar{\Delta}^{1/2}_{j} \qquad (V.1.3)$$

Da expressão acima, verificamos que para ligas cristalinas, os parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ não são os mesmos para todo o cristal. Eles dependem do tipo de átomo que está no sítio i e no sítio j.

Vamos considerar, por exemplo, uma liga binária. Então os átomos da liga podem ser átomos do elemento 1 ou átomos do elemento 2. Novamente, vamos tomar para cada um dos elementos da liga o mesmo raio de Wigner-Seitz para os quais temos os parâmetros tabelados[18]. Esperamos que esta escolha seja razoável, mas se desejarmos estudar ligas onde os raios de Wigner-Seitz dos elementos sejam ligeiramente diferentes daqueles tabelados para os elementos puros, podemos fazer uso de um programa LMTO-ASA de primeiros princípios que temos implementado na USP, que nos foi cedido pelo prof. Michael Methfessel, com o qual podemos calcular os parâmetros para os novos raios de Wigner-Seitz. Uma outra alternativa seria usar uma tabela do Varenna[18] que nos dá a variação dos parâmetros para pequenas mudanças nos raios de Wigner-Seitz dos elementos.

No entanto, para tratar a liga, devemos usar uma escala comum aos dois elementos. Neste caso, a escala natural é o raio de Wigner-Seitz médio da liga. Assim, identificamos o parâmetro a, que aparece em S°, usado para obter $\bar{S}$, e que aparece na fórmula de interpolação, como o raio de Wigner-Seitz médio da liga.

Assim, antes de obter $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ através de C e Δ para os dois elementos da liga, temos que converter os parâmetros para a escala comum. Lembremos que Δ e Q, como vimos no capítulo I, depende de um parâmetro de escala "a" da seguinte forma (eqs. II.2.17 e II.2.18):

$$\Delta^{1/2} = \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1}\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2}\Phi^{-} = (a)^{-l-1/2}\left[\frac{1}{s}\right]^{-l-1}\left[\frac{1}{2}\right]^{1/2}\Phi^{-}$$

$$Q = \frac{1}{2l+1}\left[\frac{a}{s}\right]^{-2l-1}\frac{\Phi^{+}}{\Phi^{-}}$$

Os parâmetros tabelados e os obtidos a partir de cálculos cristalinos para os elementos puros tomam esse parâmetro "a" como o raio de Wigner-Seitz do elemento, ou seja, $a = s_1$ para o elemento 1 e $a = s_2$ para o elemento 2.

O raio de Wigner-Seitz médio é definido como aquele que nos dá o volume médio da cela de Wigner-Seitz da liga. Ou seja, consideremos que na célula unitária do cristal haja n_1 átomos do elemento 1 e n_2 átomos do elemento 2. Dessa forma o raio de Wigner-Seitz médio da liga é dado por:

$$\frac{4\pi s_m^3}{3} = \frac{n_1 \frac{4\pi s_1^3}{3} + n_2 \frac{4\pi s_2^3}{3}}{n_1 + n_2}$$

$$s_m = \left[\frac{n_1 s_1^3 + n_2 s_2^3}{n_1 + n_2}\right]^{1/3} \qquad (V.1.4)$$

Observando as equações (II.2.17) e (II.2.18), verificamos que para transportar $\Delta^{1/2}$ para a escala $a = s_m$ basta multiplicar $\Delta^{1/2}$ por $s_m^{l+1/2}$ e dividir por $s_1^{l+1/2}$ ou $s_2^{l+1/2}$, no caso do elemento 1 ou do elemento 2, respectivamente, e para transportar Q para a escala $a = s_m$ devemos multiplicá-lo s_m^{2l+1} e dividi-lo por s_1^{2l+1} ou s_2^{2l+1}, conforme o caso.

Ou seja, na escala $a = s_m$ temos:

$$\Delta^{1/2}_{(1)} = \Delta^{1/2}_{(1)\text{tabelado}} \left[\frac{s_m}{s_1}\right]^{(l+1/2)} \qquad \text{para o elemento 1}$$

(V.1.5a)

$$\Delta^{1/2}_{(2)} = \Delta^{1/2}_{(2)\text{tabelado}} \left[\frac{s_m}{s_2}\right]^{(l+1/2)} \qquad \text{para o elemento 2}$$

(V.1.5b)

$$Q(1) = Q(1)_{\text{tabelado}} \left[\frac{s_m}{s_1}\right]^{(2l+1)} \qquad \text{para o elemento 1}$$

(V.1.6a)

$$Q(2) = Q(2)_{\text{tabelado}} \left[\frac{s_m}{s_2}\right]^{(2l+1)} \qquad \text{para o elemento 2}$$

(V.1.6b)

Feito isso, e só transportar os parâmetros corrigidos para a base mais localizada.

As constantes de estrutura são calculadas como no caso dos

sistemas cristalinos puros, pois $\bar{S}(d_{ij})$ não depende do tipo de átomo que está no sítio i e j, apenas da distância entre eles e do parâmetro de escala, que neste caso, é dado por $a = s_m$.

Assim, os termos que relacionam sítios diferentes são calculados através das constantes de estrutura projetadas tomando-se $a = s_m$ e os termos "on-site" são tabelados para as estruturas mais comuns, como fcc, bcc, e cúbica simples[18].

Dessa forma, podemos escrever a hamiltoniana:

$$P = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\,\bar{S}\,\bar{\Delta}^{1/2}$$

com a qual pode-se calcular a estrutura eletrônica da liga.

MATERIAIS AMORFOS PUROS

Nos nossos estudos, usamos um aglomerado com o mesmo raio de Wigner-Seitz para o qual foram tabelados os parâmetros na base ortogonal. Essa escolha é feita tendo-se em vista que, como os sistemas amorfos puros são, em geral, instáveis, não se encontra na literatura valores muito precisos para os raios de Wigner-Seitz desses materiais determinados experimentalmente. Contudo, como sabemos que os materiais amorfos, são, em geral, densamente empacotados, consideramos razoável tomarmos para os aglomerados amorfos os mesmos valores de raios de Wigner-Seitz de redes cristalinas que possuem uma fração de empacotamento grande, como fcc, bcc, etc. Se desejarmos, contudo, usar raios de Wigner-Seitz ligeiramente diferentes do tabelado, podemos calcular novos parâmetros para esses novos raios através do programa LMTO-ASA de primeiros princípios que nos foi cedido pelo professor Michael S. Methfessel. Com com esse programa calculamos os parâmetros para o material cristalino de mesmo raio de Wigner-Seitz que o sistema amorfo em estudo e usamos para parametrizar a hamiltoniana do amorfo. Podemos também usar a tabela do Varenna[18] que nos dá a variação de parâmetros para pequenas variações no raio de Wigner-Seitz. Novamente, esses parâmetros foram obtidos para materiais cristalinos, e não são autoconsitentes para o sistema

amorfo, onde, em princípio, $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ variam de sítio a sítio. No entanto, como veremos, a premissa da parametrização aqui desenvolvida é que esses parâmetros são bastante transferíveis. Isso é confirmado, principalmente com relação aos valores de Δ, por cálculos em binários cristalinos, onde os átomos considerados têm arranjos locais distintos.

Assim, tendo os parâmetros na base ortogonal, é só transportá-los para a base mais localizada através da eq (IV.2.12).

Os termos de $\bar{S}$ que relacionam sítios diferentes podem ser determinados como nos casos anteriores, ou seja, através das constantes de estrutura projetadas.

Os termos "on-site" de $\bar{S}$ que são tabelados para redes cristalinas, no caso de amorfos devem ser calculados para cada estrutura em particular. Isso pode ser feito através da relação:

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

Multiplicando a equação acima por $(1-\bar{Q}S^0)$ obtemos:

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

$$\bar{S} = S^0 + \bar{S}\ \bar{Q}\ S^0$$

Tomando-se na relação acima, os termos que relacionam um sítio a ele próprio, obtemos:

$$\bar{S}_{1,1} = S^0_{1,1} + \bar{S}_{1j}\ \bar{Q}\ S^0_{j1} \qquad (V.1.7)$$

$$\bar{S}_{1,1} = \bar{S}_{1j}\ \bar{Q}\ S^0_{j1}$$

pois S^0 não tem termos "onsite" ($S^0_{11} = 0$). Os termos $\bar{S}_{1,j}$ já foram determinados pelas constantes de estrutura projetadas e $S^0_{1,j}$ projetadas são tabeladas.

Embora $S^0_{1,j}$ tenha um decaimento lento, ele está multiplicado

por $\bar{S}_{i,j}$ que decai exponencialmente e portanto domina o termo $S^0_{i,j}$. Assim, só precisamos levar em conta a interação de vizinhos próximos.

Podemos também calcular os termos $\bar{S}_{i,j}$ através da relação:

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

Nesse trabalho, calculamos $\bar{S}_{i,j}$ das duas maneiras: através da exponencial projetada e através da inversão direta da matriz $(1-\bar{Q}S^0)$. Dessa forma, podemos verificar o quanto a aproximação exponencial é boa.

Tendo calculado as constantes de estrutura $\bar{S}$ e os parâmetros de potencial $\bar{\Delta}$ e $\bar{C}$ podemos escrever a hamiltoniana parametrizada $\bar{H}$:

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

com a qual podemos calcular a estrutura eletrônica para materiais amorfos puros. A generalização para amorfos binários pode ser feita segundo os mesmos argumentos usados no caso de ligas cristalinas. No entanto, neste trabalho, não abordaremos binários amorfos.

Na próxima secção veremos como obter a estrutura eletrônica através da hamiltoniana parametrizada.

V.2. O MÉTODO DE RECORRÊNCIA

Na secção anterior, mostramos como se obtém uma hamiltoniana parametrizada segundo a teoria LMTO-ASA-tight-binding.

A hamiltoniana assim obtida é uma matriz esparsa 9N×9N, onde N é o número de átomos do aglomerado.

Para o cálculo de densidade de estados a partir de uma matriz esparsa de grande dimensão, existe um método, denominado método de recorrência[23-26], que permite uma grande simplificação dos cálculos. Esse método consiste numa mudança de base, de tal forma

que na nova base $\{|u_n\rangle\}$ a hamiltoniana seja representada por uma matriz tridiagonal, com mostramos abaixo:

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

(V.2.1.)

Para se obter os valores $\{a_n, b_n\}$ primeiro escolhemos arbitrariamente o orbital inicial $|u_0\rangle$. A escolha conveniente é tomar $|u_0\rangle = |\bar{X}_{R_0 L_0}\rangle$, onde $R_0 L_0$ é o orbital de base associado ao sítio e ao valor de L em que quero calcular a densidade de estados local.

Tomamos:

$$a_0 = \langle u_0|H|u_0\rangle = \langle \bar{X}_{R_0 L_0}|H|\bar{X}_{R_0 L_0}\rangle \qquad (V.2.2)$$

Através de $|u_0\rangle$ e $|a_0\rangle$ podemos obter os demais valores de a_n e b_n através das relações de recorrência, impondo que o confunto u_n é ortogonal e $|u_{-1}\rangle = 0$:

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = (H-a_n)|u_n\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle \qquad (V.2.3)$$

$$\langle u_m|H|u_n\rangle = b_{n+1}\,\delta_{m,n} + b_n\,\delta_{m,n-1} + a_n\,\delta_{m,n} \qquad (V.2.4)$$

Dessa forma, obtemos para b_1:

$$b_1|u_1\rangle = (H-a_o)|u_0\rangle + b_0|u_{-1}\rangle = (H-a_o)|u_0\rangle \qquad (V.2.5)$$

onde usamos $b_0 = 0$ e $|u_{-1}\rangle = 0$ (V.2.6)

Da expressão acima podemos calcular b_1:

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

$$b_1^2\langle u_1|u_1\rangle = \langle u_0|(H-a_0)(H-a_0)|u_0\rangle \qquad (V.2.7)$$

$$b_1 = \{\langle u_0|(H-a_0)(H-a_0)|u_0\rangle\}^{1/2}$$

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

$$b_1|u_1\rangle = (H-a_o)|u_0\rangle$$

$$|u_1\rangle = \frac{1}{b_1}(H-a_o)|u_0\rangle \qquad (V.2.8)$$

Com os valores de a_0, b_1, e $|u_1\rangle$, podemos obter a_1, b_2 e $|u_2\rangle$, e com eles podemos obter os valores de a_2, b_3 e $|u_3\rangle$, e assim por diante. Para um n genérico, obtemos:

$$a_n = \langle u_n|H|u_n\rangle \qquad (V.2.9)$$

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

$$\text{e } |u_{n+1}\rangle = \frac{(H-a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}} \qquad (V.2.10)$$

A transformação termina quando para uma dado N, $b_{n+1} = 0$.

Da relação acima, observamos que os orbitais $|u_n\rangle$ são obtidos a partir de aplicações sucessivas de H a $|u_0\rangle$. Como $|\bar{X}_{R_0 L_0}\rangle$ é uma função localizada, $|u_0\rangle = |\bar{X}_{R_0 L_0}\rangle$ é uma função localizada também. Com aplicações sucessivas de H aos orbitais $|u_0\rangle$, vão aparecendo, na expressão de $|u_{n+1}\rangle$, contribuições de funções de base centradas nos outros sítios. Como esses orbitais são normalizados, a medida que estas funções de base centradas em outros sítios vão aparecendo na expressão de $|u_{n+1}\rangle$, vai diminuindo a importância de $|\bar{X}_{R_0 L_0}\rangle$ nessa expressão. Dessa forma, para n grande, o orbital $|u_{n+1}\rangle$ já não é mais localizado em R_0, tendo pouca importância num cálculo de densidade de estados local nesse sítio. Assim, não nos interessam termos que estejam relacionados a vizinhos muito distantes de R_0. Nos nossos cálculos, retemos termos até N=10 para orbitais s e p e N=20 para orbitais d, a cadeia é cortada arbitrariamente para N dessa ordem.

No entanto, ao cortarmos a cadeia arbitrariamente teremos uma densidade de estados discreta. Mais tarde veremos como considerar a contribuição dos termos com n>N, tornando a densidade a densidade contínua e, portanto, apropriada para simular sistemas reais.

Agora vamos estudar como obter a densidade de estados a partir da Hamiltoniana tridiagonalizada.

O cálculo da densidade de estados local para o orbital $|u_0\rangle$ é dado por:

$$n_0(E) = \frac{-1}{\pi} \, Im\{G_0(E)\} \qquad (V.2.12)$$

onde $G_0(E)$ tem a forma:

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E-H)^{-1} | u_0 \rangle \qquad (V.2.13)$$

Por sua vez, a matriz $(E-H)^{-1}$ é dada por:

$$(E-H)^{-1} = \begin{bmatrix} E-a_o & -b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & E-a_1 & -b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & E-a_2 & -b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & -b_3 & E-a_3 & \cdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix}^{-1} \qquad (V.2.14)$$

Como sabemos, o elemento da matriz inversa é dado pela razão entre o cofator desse elemento e o determinante da matriz com as n primeiras linha e colunas suprimidas, ou seja:

$$D_n = \begin{vmatrix} E-a_n & -b_{n+1} & 0 & 0 & \cdots \\ -b_{n+1} & E-a_{n+1} & -b_{n+2} & 0 & \cdots \\ 0 & -b_{n+2} & E-a_{n+2} & -b_{n+3} & \cdots \\ 0 & 0 & -b_{n+3} & E-a_{n+3} & \cdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} =$$

$$= (E-a_n) \begin{vmatrix} E-a_{n+1} & -b_{n+2} & 0 & \cdots \\ -b_{n+2} & E-a_{n+2} & -b_{n+3} & \cdots \\ 0 & -b_{n+3} & E-a_{n+3} & \cdots \\ & \vdots & \vdots & \end{vmatrix}$$

$$+ b_{n+1} \begin{vmatrix} -b_{n+1} & -b_{n+2} & 0 & \cdots \\ 0 & E-a_{n+2} & -b_{n+3} & \cdots \\ 0 & -b_{n+3} & E-a_{n+3} & \cdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

$$= (E-a_n)\, D_{n+1} - b_{n+1}^2\, D_{n+2} \qquad (V.2.15)$$

Assim a expressão de $G_0(E)$ (eq. IV.13) em função de D_n fica:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)}$$

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

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

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

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

Ou seja:

$$G_0(E) = \cfrac{1}{(E-a_0) - b_1^2 \cfrac{1}{(E-a_1) - b_2^2 \cfrac{1}{(E-a_2) - b_3^2 \cfrac{1}{(E-a_3) - b_4^2 \cfrac{}{}}}}} \qquad \text{(V.2.16)}$$

Essa fração é denominada fração continuada. Ela pode acabar num certo ponto ou continuar infinitamente, gerando no primeiro caso um espectro discreto, e no segundo um espectro contínuo.

No caso de espectro contínuo, a fração continuada pode ser escrita do seguinte modo:

$$\text{Go E)} = \cfrac{1}{(E-a_0) - b_1^2 \cfrac{1}{(E-a_1) - b_2^2 \cfrac{1}{\ddots \; (E-a_{N-1}) - b_N^2 \cfrac{1}{(E-a_N) - t(E)}}}} \qquad \text{(V.2.17)}$$

Onde t(E), chamado terminador da fração continuada, representa a contribuição dos termos com n>N. Continuando a fração através de termos a_N e b_N constantes para n>N, num procedimento descrito por Beer - Pettifor[27], obtemos:

$$t(E) = \frac{b_N^2}{E-a_N-t(E)} \qquad \text{(V.2.18)}$$

O que resulta na equação de segundo grau:

$$t(E) = \frac{1}{2}\left| (E-a_N) \pm \sqrt{(E-a_N)^2 - 4b_N^2} \right| \qquad (V.2.19)$$

A expressão acima, quando substituida na fração continuada, gera um espectro contínuo para $n_0(E)$ compreendido no intervalo:

$$a_N - 2b_N < E < a_N + 2b_N$$

Para o cálculo de densidade de estados total, calcula-se a densidade de estados para todos os orbitais de um dado sítio e soma-se as contribuições de cada um deles. Para o caso dos amorfos, toma-se a densidade média para vários sítios, geralmente em torno de dez.

Calculando-se a densidade de estados dessa forama, estudaremos no próximo capítulo, a estrutura eletrônica de Mo bcc, como controle para ter uma idéia da precisão dos nossos cálculos, ede ligas cristalinas de MoRu fcc, para estudarmos a parametrização.

Finalmente estudaremos os amorfos puros α-Mo e α-Fe. Estes materiais foram escolhidos para contrastar a densidade de estados de materiais de banda d larga e estreita.

VI. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo deste trabalho é o estudo de estrutura eletrônica de materiais amorfos. Aqui apresentamos resultados para α-Mo e α-Fe, um material de banda larga e um de banda estreita, respectivamente, obtidos através da parametrização LMTO-ASA-tight-binding, aqui desenvolvida.

Porém, antes de entrarmos no estudo de sistemas amorfos, é conveniente verificarmos se a nova parametrização reproduz com um grau de eficiência satisfatório os resultados obtidos na literatura através de métodos de primeiros princípios, e se ela apresenta vantagens significativas em relação às demais parametrizações existentes.

Contudo, isso não pode ser feito através do estudo de materiais amorfos, já que na literatura não há, basicamente, resultados para cálculos autoconsistentes com esse tipo de material.

Por outro lado, existem, na literatura, muitos resultados para materiais cristalinos, obtidos através de métodos de primeiros princípios.

Assim, vamos começar nosso estudo apresentando resultados para materiais cristalinos, obtidos através da parametrização LMTO-ASA. Esses resultados serão comparados com os da literatura, a fim de testarmos a validade da parametrização.

Com esse objetivo, mostraremos resultados obtidos para Mo bcc na secção 1. e para ligas cristalinas de MoRu na secção 2.

Finalmente, na secção 3, obteremos resultados para α-Fe e α-Mo.

VI.1. RESULTADOS OBTIDOS PARA Mo bcc ATRAVÉS DA PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA-TIGHT-BINDING.

Nesta secção mostramos resultados obtidos para um material cristalino puro, no caso o Mo bcc. Uma das vantagens de se trabalhar com um material cristalino puro é não precisarmos nos preocupar com a posição relativa das bandas dos diferentes

componentes, como no caso de ligas.

Dessa forma, torna-se muito mais fácil estudarmos isoladamente os efeitos de hibridização s-p-d e compararmos os resultados parametrizados via LMTO-ASA com outros, obtidos através de parametrizações diferentes e através de métodos de primeiros princípios.

Nesta secção, mostraremos resultados para cálculos de densidade de estados em Mo bcc obtidos através de três métodos: Parametrização Harrison[1], Parametrização LMTO-ASA. e Método LMTO-ASA de primeiros princípios[13,14,18,21].

Na parametrização Harrison[1], os termos de "hopping" da hamiltoniana são escritos em termos de integrais moleculares relativas à cada par de átomos do cristal e dos cossenos diretores dos eixos que unem os átomos de cada um desses pares. As integrais moleculares são tomadas como parâmetros que podem ser ajustados de forma a reproduzir resultados por outros métodos mais precisos. Os parâmetros assim obtidos podem ser transportados para cálculos com materiais amorfos assumindo-se que as integrais moleculares têm um comportamento com a distância dado por r^{-2l-1}. Esse comportamento com a distância da integrais moleculares vem da analogia com o LMTO-ASA original. Nessa parametrização, despreza-se, em geral, a contribuição das bandas s e p, já que as integrais moleculares relativas a essas bandas têm um decaimento muito lento com a distância, tornando um cálculo em espaço direto extremamente complicado. Nessa parametrização, também não se leva em conta o termo "onsite", já que esse termo, como vimos no estudo da parametrização LMTO-ASA, depende do arranjo local em torno de cada átomo, não sendo transferível de um material para outro, tendo, portanto, que ser calculado particularmente para cada caso em estudo.

Na parametrização Harrison[1] as integrais moleculares são tomadas da forma:

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{m d^5} \qquad \text{(VI.1.1)}$$

Onde d é a distância, r_d é tabelado para cada material e η_{ddm} são constantes dadas por[1]:

$$\eta_{dd\sigma} = -16.2 \qquad \text{(VI.1.2a)}$$

$$\eta_{dd\pi} = 8.75 \qquad \text{(VI.1.2b)}$$

$$\eta_{dd\delta} = 0 \qquad \text{(VI.1.2c)}$$

E $\hbar^2/m$ é uma constante, dada por:

$$\frac{\hbar^2}{m} = 7.62 \text{ eV } \text{Å}^2 \qquad \text{(VI.1.3)}$$

Dada a Hamiltoniana nesta parametrização, a densidade de estados pode ser calculada como no caso da parametrização LMTO-ASA, ou seja, tridiagonalizando-se a matriz hamiltoniana através do método de recorrência. A ocupação da banda é obtida integrando-se a densidade de estados da banda d não hibridizada e somando-se com a ocupação da banda s. Harrison sugere que a banda s seja tratada como uma banda de életron livre usando uma dada massa efetiva m_s^*, cujo centro da banda está a uma distância E_d abaixo do centro da banda d. Os parâmetros E_d e m_s^* podem ser obtidos através de grandezas tabeladas para cada material[1]. Nesse modelo temos:

$$n_s(E) = \frac{2}{3\pi}\left[\frac{2m_s^* r_o^2}{\hbar^2}\right][E + E_d + E_o]^{1/2} \qquad \text{(VI.1.4)}$$

Onde E_o é o centro da banda d, e m_s^* é dada por[1]:

$$m_s^* = \frac{m}{\left[1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_o^3}\right]} \qquad \text{(VI.1.5)}$$

Para o Mo, os valores de r_d, r_o e E_d são dados por[1]:

$$r_d = 1.2 \qquad \text{(VI.1.6a)}$$

$$r_o = 1.55 \qquad \text{(VI.1.6b)}$$

$$E_d = 7.12 \qquad \text{(VI.1.6c)}$$

Escolhemos a banda d centrada no zero, ou seja E_o igual a zero. Usando este modelo podemos, integrando $n_s(E)$ e $n_d(E)$ até a energia de Fermi, obter as ocupações n_s e n_d.

$$n_s = 0.62 \qquad \text{(VI.1.7a)}$$

$$n_d = 2.38 \qquad \text{(VI.1.7b)}$$

A energia de Fermi é determinada de maneira a termos uma ocupação total igual à valência do material. Para efeito de comparação dos diferentes métodos, em todos os nossos gráficos as escalas de energia foram transladadas de forma a terem a energia de Fermi como zero.

Na parametrização LMTO-ASA, usamos os parâmetros C, Δ e Q tabelados no Varenna[18], que são obtidos autoconsistentemente através do LMTO-ASA de primeiros princípios. Infelizmente, esses cálculos autoconsistentes incluem orbitais f, além do que são levados em conta efeitos relativísticos, enquanto que aqui desejamos realizar cálculos não relativísticos e com orbitais s-p-d, apenas. Como vimos, os parâmetros C, Δ e Q são relativos a base ortogonal e podem ser transportados para a base "tight-binding" através da relação (IV.2.12). Para o Mo, os parâmetros do Varenna[18] na base ortogonal são dados na tabela 1. Esses parâmetros transportados para a base "tight-binding" estão na tabela 2.

Tabela 1 - Parâmetros na base ortogonal para o Ho

l	Q	C	$A^{1/2}$	Ev
0	0.4453	-0.163	0.4278	-0.358
1	0.1319	0.883	0.4349	-0.208
2	0.0212	-0.028	0.1958	-0.240

Tabela 2 - Parâmetros na base localizada para o Ho 6S

l	C	C	$A^{1/2}$
0	0.2685	-0.1861	0.1818
1	0.08663	0.3104	0.2005
2	0.0110714	-0.0384	0.0763

Como visto no capítulo anterior, a localização de orbitais pode ser dada a partir da localização usando o método de Boys. A energia é calculada integrando o hamiltoniano sobre todos os elétrons, usando como densidade a soma das densidades de todos os orbitais e usando para o potencial de Coulomb o valor obtido da solução da equação de Poisson. Como resultado obtivemos os parâmetros listados nas tabelas 1 e 2 os valores obtidos da energia, bem como a energia de Koopmans e a energia de ionização do Hólmio e também a energia de ligação dos elétrons.

Com relação ao potencial de troca-correlação usado no cálculo relativístico e não-relativístico, o mais usado é, de longe, o potencial de Slater-Gáspar, também conhecido como $X\alpha$. Este potencial foi proposto por Slater em 1951 como uma aproximação para o potencial de troca de Hartree-Fock. Ele é dado por

$$V_{X\alpha}(r) = -6\alpha\left(\frac{3\rho(r)}{8\pi}\right)^{1/3}$$

onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica e α é um parâmetro que pode ser ajustado para cada átomo. Para $\alpha = 1$ temos o potencial de troca de Dirac. Para $\alpha = 2/3$ temos o potencial de troca de Slater. Para $\alpha = 0.7$ temos o potencial de troca de Gáspar. Para $\alpha = 0$ temos o potencial de Thomas-Fermi. Para $\alpha = 0.5$ temos o potencial de troca de Kohn-Sham. Para $\alpha = 0.75$ temos o potencial de troca de Hartree-Fock. Para $\alpha = 1.0$ temos o potencial de troca de Dirac

mais apropriados a nossos objetivos, podemos calcular, para efeito de comparação, a densidade de estados e qualquer outra grandeza que desejarmos diretamente no espaço dos k.

Até agora, em cálculos de espaço direto com o LMTO-ASA, tem sido usada uma constante de estrutura $\bar{S}$ calculada através da fórmula de interpolação (eq. V.1.1)[22]:

$$S_{ll'm} = A\, e^{-\lambda d/a}$$

Onde os valores de A e λ encontram-se tabelados[21] e estão reproduzidos na tabela 3, d é distância entre os sítios e a é o raio de Wigner-Seitz do material, no caso s_{Mo}, é dado por[18]:

$$s_{Mo} = 1.5828\ \text{Å} \qquad \text{(VI.1.8)}$$

Tabela 3[22] - *Parâmetros para a Fórmula de Interpolação para a matriz de estrutura na base "tight-binding".*

$\bar{S}$	A	λ
ssσ	-187.7	3.293
spσ	371.7	3.301
ppσ	791	3.331
sdσ	-575	3.440
pdσ	-1422	3.535
ddσ	-3685	3.905
ppπ	-359.9	3.935
pdπ	837	3.965
ddπ	1997	3.998
ddδ	-844	4.708

Os termos "onsite" de $\bar{S}$ projetada, como vimos, encontram-se tabelados[18] para estruturas cristalinas mais comuns. Nas estruturas mais simples, a matriz "onsite" 9x9 é diagonal. Na tabela 4, mostramos esses valores diagonais para estruturas fcc bcc

e sc.

Tabela 4 - Termos "onsite" da matriz de estrutura $\bar{S}$

L=L'	fcc	bcc	sc
s	3.053	3.093	3.724
p_x	2.742	2.787	3.713
p_y	2.742	2.787	3.713
p_z	2.742	2.787	3.713
d_{3z^2-1}	1.674	1.299	5.888
$d_{x^2-y^2}$	1.674	1.299	5.888
d_{yz}	2.366	2.710	1.423
d_{xz}	2.366	2.710	1.423
d_{xy}	2.366	2.710	1.423

No entanto, o mais correto é calcular $\bar{S}$ diretamente através da fórmula (eq. IV.1.11):

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

que denominamos inversão direta.

Recentemente, nos foi cedido, pelo grupo do prof. Andersen, do Instituto Max-Planck, um programa que permite calcular as constantes de estrutura $\bar{S}$ diretamente a partir da fórmula de inversão direta. Assim, vamos apresentar resultados LMTO-ASA-tight-binding obtidos dessas duas maneiras:

i) através da fórmula de interpolação e

ii) através de inversão direta.

Isso nos permite verificar o quão boa é fórmula de interpolação.

Após essa breve introdução, vamos começar nosso estudo de estrutura eletrônica de Mo bcc comparando resultados não hibridizados obtidos com as parametrizações Harrison[1] e LMTO-ASA. Em ambos os casos os estados d de diferentes simetrias têm o mesmo centro de banda, isto é, o termo "onsite" é desprezado.

No gráfico 1 mostramos, em linha contínua, a densidade de estados para a banda d não hibridizada do Mo bcc obtida através da parametrização LMTO-ASA, desprezando-se o termo "onsite" na parametrização. No mesmo gráfico, mostramos, em linha tracejada, a densidade de estados para a banda d não hibridizada obtida através dos parâmetros do Harrison[1]. Podemos ver que os resultados para as duas parametrizações são bastante próximos. Chamamos a atenção para o fato de que a ocupação s usada no modelo do Harrison[1] difere da ocupação s-p tabelada no Varenna[18]. No mesmo gráfico, está assinalado onde deveria estar a energia de Fermi da banda obtida através da parametrização Harrison se, ao invés de usarmos a representação de banda livre para os elétrons s, usássemos a ocupação do Varenna. Podemos verificar que o uso da ocupação do Varenna deslocaria a banda do Harrison para cima, piorando a concordância. Assim, ao fazermos uso da parametrização do Harrison, obtida a partir de ajuste a bandas cristalinas, não devemos usar uma ocupação s-p mais exata, sob pena de piorar o "fit".

No gráfico 2 mostramos a banda d hibridizada obtida através da parametrização LMTO-ASA, com a inclusão do termo "onsite" na parametrização.

Comparando os gráficos 1 e 2, verificamos que a inclusão da hibridização e do termo "onsite" nos cálculos alarga a banda e desloca a ocupação para o fundo da mesma. Em consequência, ocorre uma diminuição na altura dos picos. Por exemplo, temos um pico em torno de -0.15 Ry que tem sua altura reduzida de 15 para 10 (átomo spin Ry)$^{-1}$ quando acresentamos o "onsite" e a hibridização nos cálculos.

Vamos agora comparar as densidades de estados para bandas s-p-d hibridizadas obtidas através da parametrização LMTO-ASA com a inclusão do termo "onsite" obtida através de um cálculo em espaço direto e através de um cálculo mais preciso, o LMTO-ASA

autoconsistente de primeiros princípios, que é feito em espaço recíproco e fornece os parâmetros Δ, Q e C na base ortogonal.

Notamos que, uma vez que não incluímos níveis f e fazemos um cálculo não relativístico, os parâmetros de potencial obtidos são um pouco diferentes dos tabelados no Varenna[18]. Embora as diferenças não sejam significativas, a fim de avaliarmos da melhor maneira possível nossos resultados obtidos através de cálculos em espaço direto, fizemos cálculos usando diretamente os parâmetros obtidos através do LMTO-ASA autoconsistente. Os valores desses parâmetros na base ortogonal estão na tabela 5, e na base "tight-binding", estão na tabela 6.

Tabela 5 - Parâmetros na base ortogonal para o Mo bcc obtidos através do cálculo de primeiros princípios

l	Q	C	$\Delta^{1/2}$	Eν
0	0.4385	-0.1089	0.4123	-0.306
1	0.12435	0.8434	0.4016	-0.171
2	0.017624	-0.0263	0.1700	-0.201

Tabela 6 - Parâmetros na base localizada para o Mo bcc obtidos através do cálculo de primeiros princípios

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}$
0	0.3485	-0.1296	0.3692
1	0.05303	0.3884	0.2215
2	0.010714	-0.0335	0.1629

No gráfico 3, mostramos, em linha contínua, a densidade de estados s-p-d para o Mo bcc obtida através da Parametrização LMTO-ASA incluindo-se hibridização, "onsite", e usando-se a fórmula de interpolação para o cálculo da estrutura eletrônica e os parâmetros da tabela 6. Em linha tracejada, mostramos a densidade

GRÁFICO 1 - MO BCC - BANDA D NÃO HIBRIDIZADA

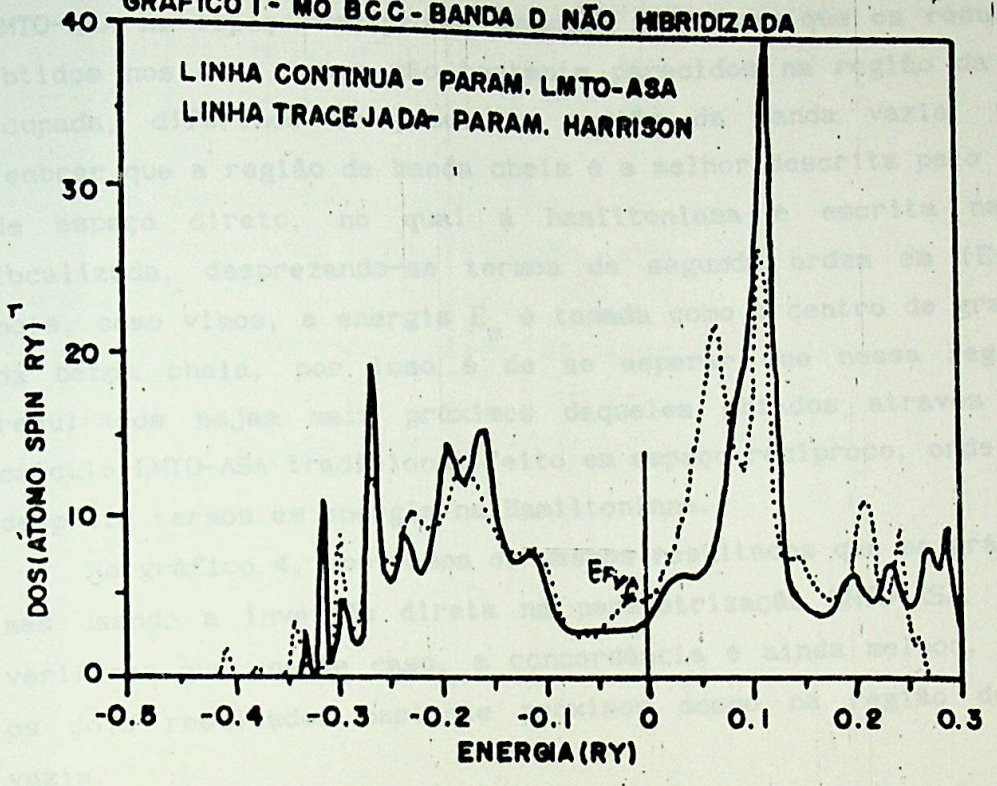
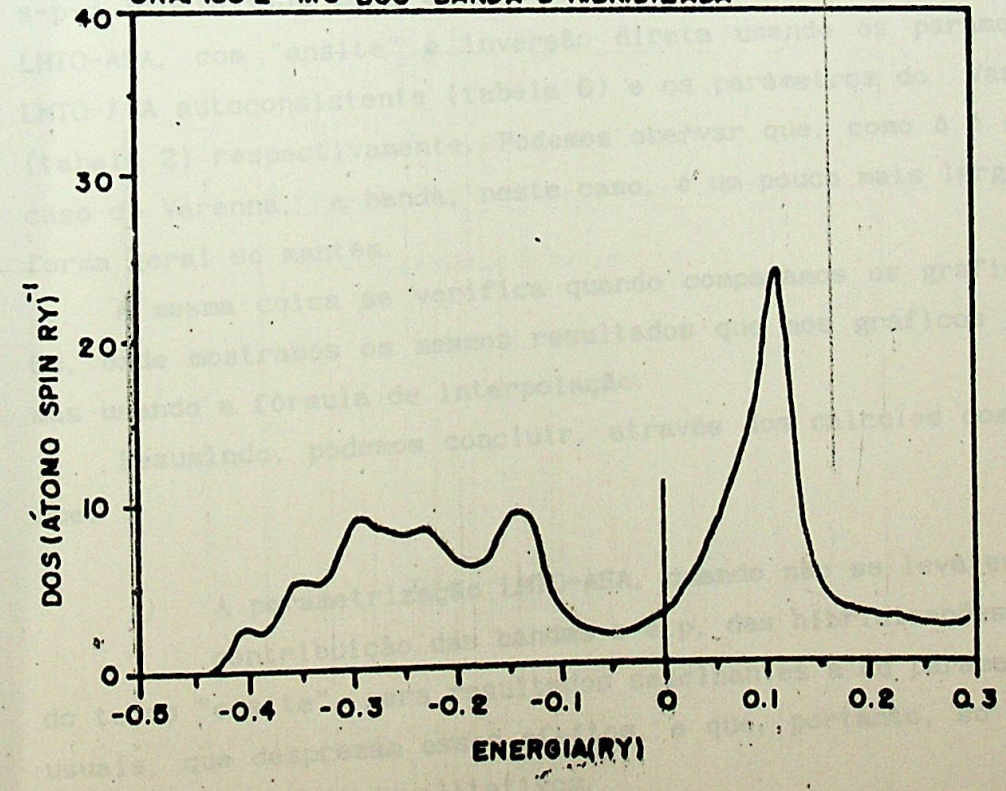


GRAFICO 2 - MO BCC - BANDA D HIBRIDIZADA



de estados s-p-d do Mo que obtemos autoconistentemente através do LMTO-ASA no espaço recíproco. Podemos verificar que os resultados obtidos nos dois casos são bastante parecidos na região da banda ocupada, diferindo um pouco na região da banda vazia. Convém lembrar que a região de banda cheia é a melhor descrita pelo método de espaço direto, no qual a hamiltoniana é escrita na base localizada, desprezando-se termos de segunda ordem em $(E-E_\nu)$, pois, como vimos, a energia E_ν é tomada como o centro de gravidade da banda cheia, por isso é de se esperar que nessa região os resultados sejam mais próximos daqueles obtidos através de um cálculo LMTO-ASA tradicional feito em espaço recíproco, onde não se despreza termos em energia na Hamiltoniana.

No gráfico 4, mostramos os mesmos resultados que no gráfico 3, mas usando a inversão direta na parametrização LMTO-ASA. Podemos verificar que, neste caso, a concordância é ainda melhor, ficando os dois resultados bastante próximos mesmo na região de banda vazia.

Para avaliar a sensibilidade dos resultados aos parâmetros de potencial, nos gráfico 5a e 5b mostramos a densidade de estados s-p-d hibridizada para o Mo bcc obtida através da parametrização LMTO-ASA, com "onsite" e inversão direta usando os parâmetros do LMTO-ASA autoconsistente (tabela 6) e os parâmetros do Varenna[18] (tabela 2) respectivamente. Podemos obervar que, como Δ é maior no caso do Varenna, a banda, neste caso, é um pouco mais larga, mas a forma geral se mantém.

A mesma coisa se verifica quando comparamos os gráficos 6a e 6b, onde mostramos os mesmos resultados que nos gráficos 5a e 5b, mas usando a fórmula de interpolação.

Resumindo, podemos concluir, através dos cálculos com Mo bcc, que:

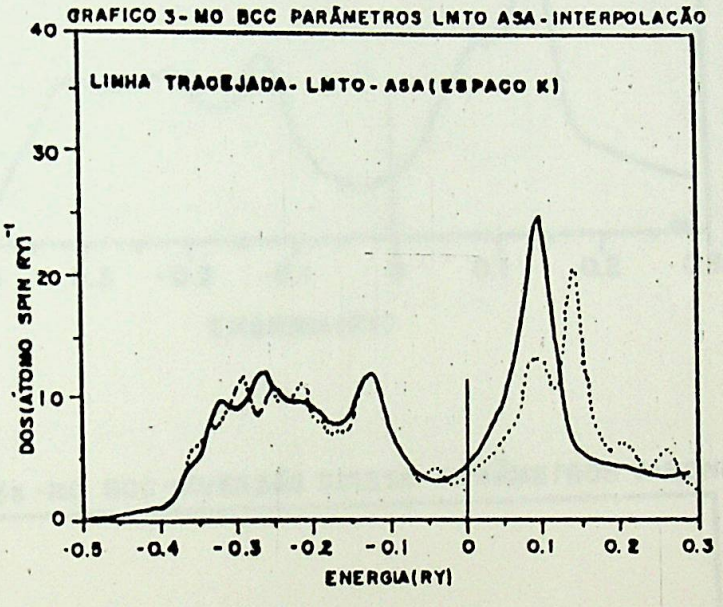
i) A parametrização LMTO-ASA, quando não se leva em conta a contribuição das bandas s e p, das hibridizações s-p-d e do termo "onsite", gera resultados semelhantes a de parametrizações usuais, que desprezam esses efeitos, e que, portanto, só nos podem oferecer resultados qualitativos.

ii) A a hibridização s-p-d e o termo "onsite" deslocam a ocupação para o fundo da banda, alargando-a.

iii) Os resultados obtidos quando se leva em conta a hibridização e o "onsite" são muito mais próximos daqueles obtidos autoconsistentemente, num cálculo em espaço recíproco.

iv) A sensibilidade aos parâmetros de potencial não é exagerada, o que torna esses parâmetros bastante transferíveis.

Na próxima secção, estudaremos, as ligas cristalinas



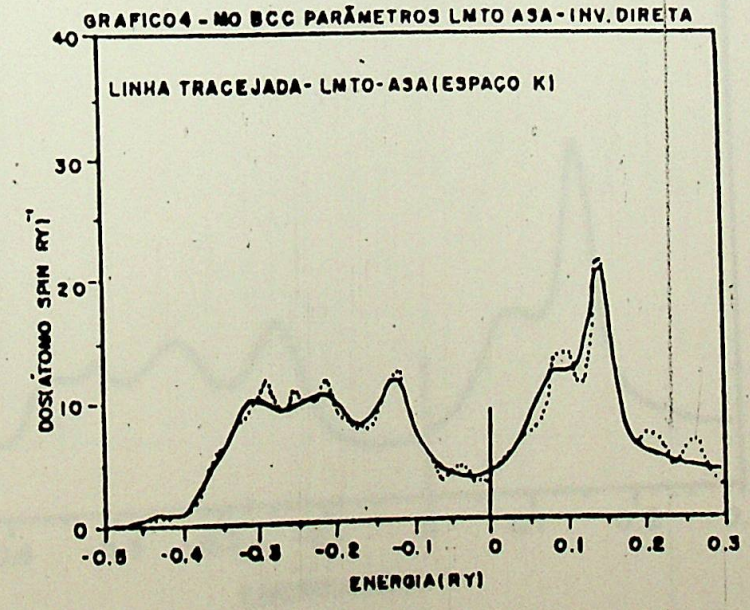


GRÁFICO5a-MO BCC- INVERSÃO DIRETA- PARÂMETROS LMTO-ASA

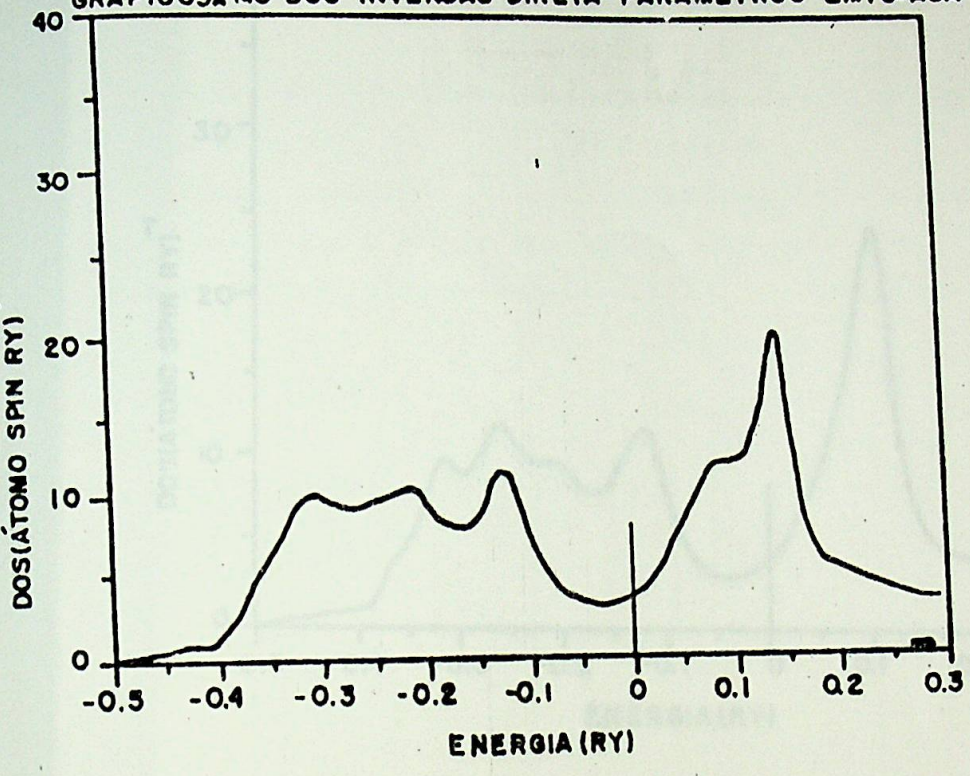
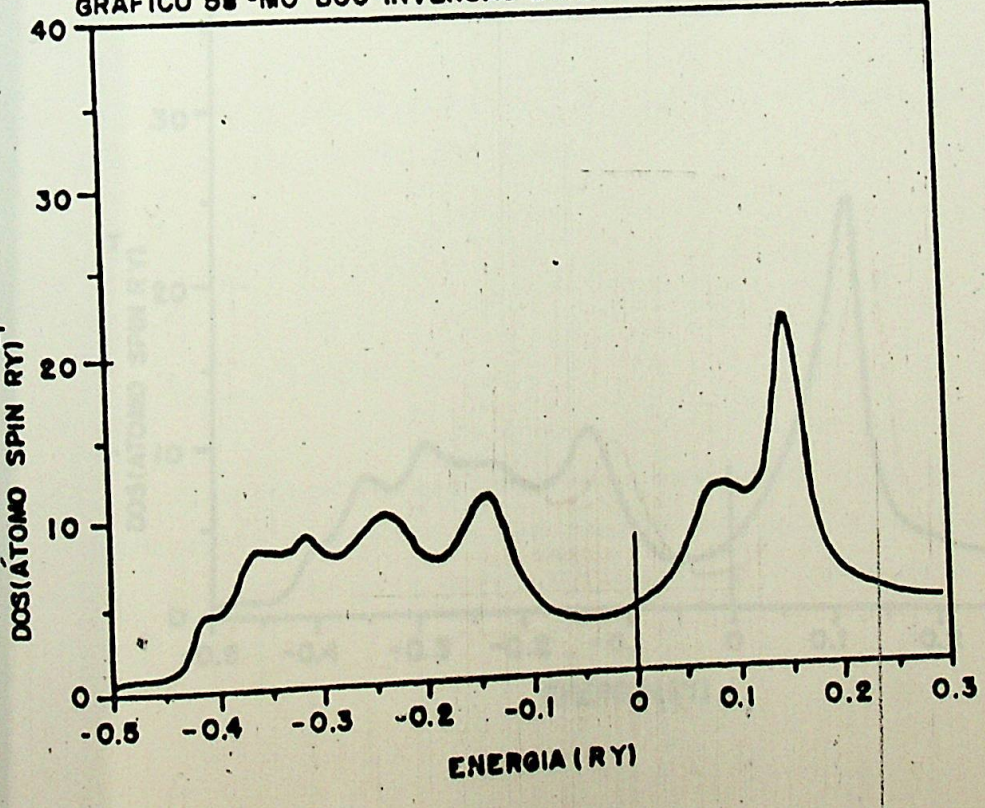
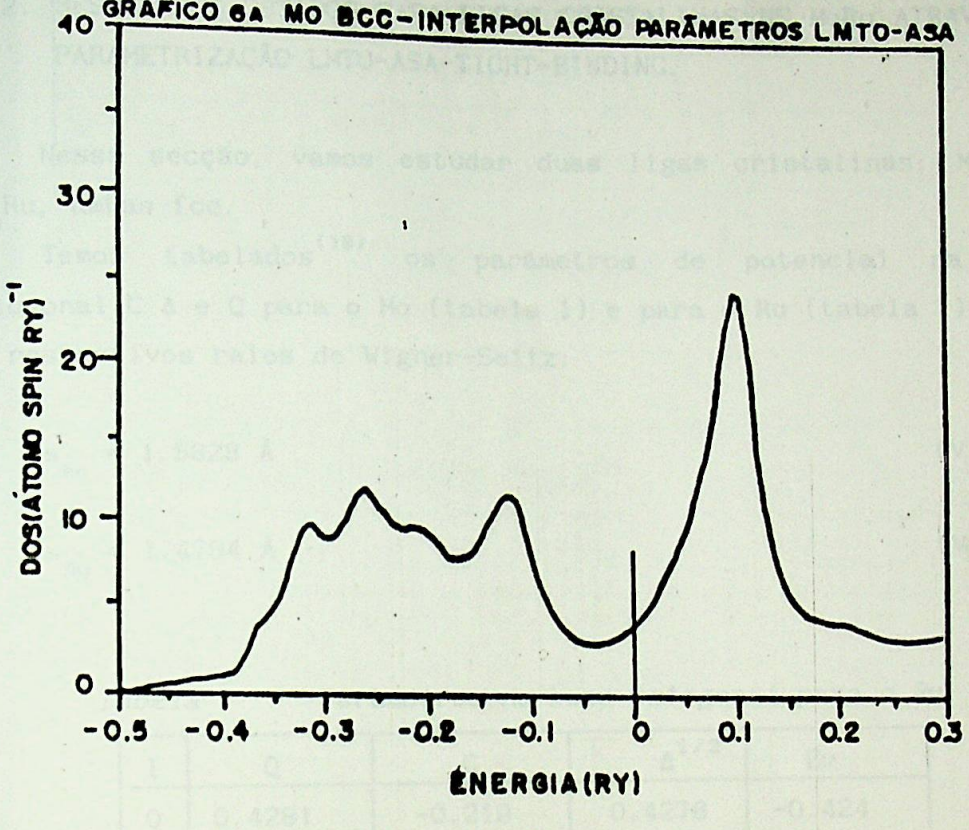
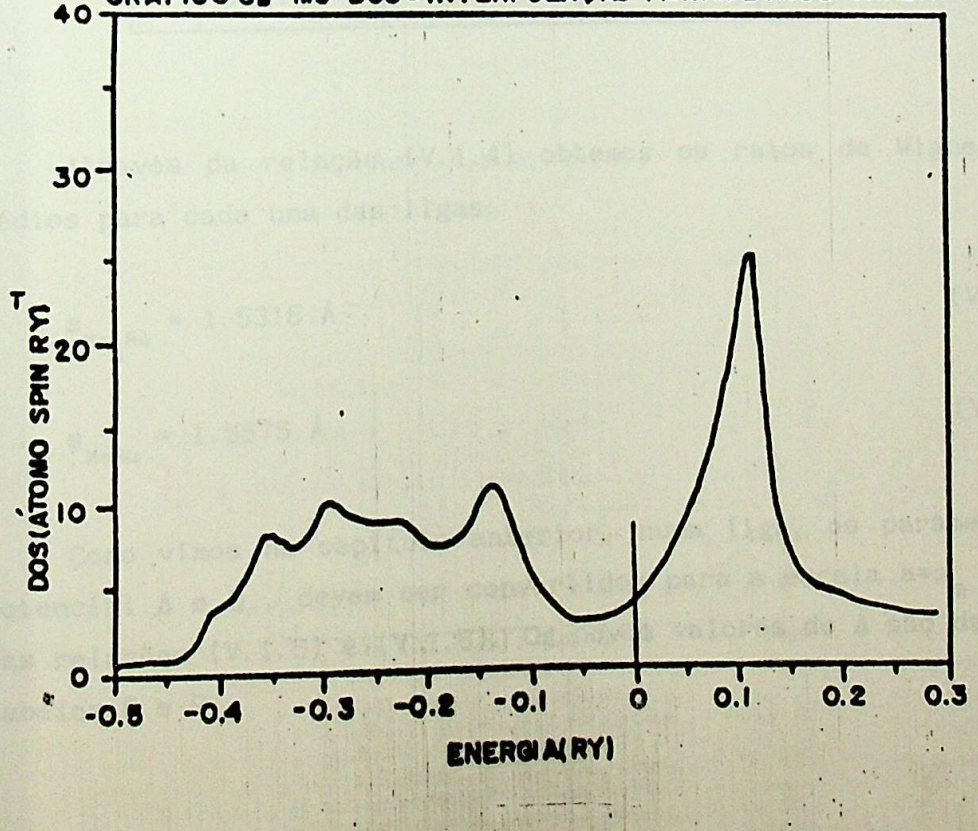


GRÁFICO 5a -MO BCC-INVERSÃO DIRETA- PARÂMETROS VARENNA




GRÁFICO 6A MO BCC-INTERPOLAÇÃO PARÂMETROS LMTO-ASA
40
30
20
10
0
DOS(ÁTOMO SPIN RY)⁻¹
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0
0.1
0.2
0.3
ENERGIA(RY)


GRÁFICO 6B MO BCC-INTERPOLAÇÃO PARÂMETROS VARENNA
40
30
20
10
0
DOS(ÁTOMO SPIN RY)⁻¹
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0
0.1
0.2
0.3
ENERGIA(RY)

VI.2. RESULTADOS OBTIDOS PARA LIGAS CRISTALINAS DE MoRu ATRAVÉS DA PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA-TIGHT-BINDING.

Nessa secção, vamos estudar duas ligas cristalinas: MoRu e Mo_3Ru, ambas fcc.

Temos tabelados[18] os parâmetros de potencial na base ortogonal C Δ e Q para o Mo (tabela 1) e para o Ru (tabela 7), para os respectivos raios de Wigner-Seitz:

$$s_{Mo} = 1.5828 \text{ Å} \qquad \text{(VI.1.9)}$$

$$s_{Ru} = 1.4764 \text{ Å} \qquad \text{(VI.2.1)}$$

Tabela 7 - Parâmetros na base ortogonal para o Ru

l	Q	C	$\Delta^{1/2}$	Eν
0	0.4281	-0.219	0.4278	-0.424
1	0.1156	0.883	0.4349	-0.277
2	0.0118	-0.17	0.1959	-0.277

Através da relação (V.1.4) obtemos os raios de Wigner-Seitz médios para cada uma das ligas:

$$s_{Mo_3Ru} = 1.5315 \text{ Å} \qquad \text{(VI.2.2)}$$

$$s_{MoRu} = 1.5575 \text{ Å} \qquad \text{(VI.2.3)}$$

Como vimos no capítulo anterior, numa liga, os parâmetros de potencial Δ e Q , devem ser convertidos para a escala $a=s_m$ através das relações (V.1.5) e (V.1.6). Os novos valores de Δ são dados nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Parâmetros Δ e Q do Mo convertidos para os raios de Wigner-Seitz das duas ligas.

l	$\Delta^{1/2}[s_{Mo_3Ru}]$	$\Delta^{1/2}[s_{MoRu}]$	$Q[s_{Mo_3Ru}]$	$Q[s_{MoRu}]$
0	0.4244	0.4208	0.4209	0.4139
1	0.4245	0.4139	0.1257	0.1194
2	0.1882	0.1803	0.9196	0.0180

Tabela 9 - Parâmetros Δ e Q do Ru convertidos para os raios de Wigner-Seitz das duas ligas.

l	$\Delta^{1/2}[s_{Mo_3Ru}]$	$\Delta^{1/2}[s_{MoRu}]$	$Q[s_{Mo_3Ru}]$	$Q[s_{MoRu}]$
0	0.4394	0.4357	0.4278	0.4516
1	0.4712	0.4594	0.4348	0.1253
2	0.2239	0.2147	0.1959	0.0154

Finalmente, usando a eq. (IV.2.12), podemos obter os parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ relativos à base "tight-binding", através dos valores de C, Δ, Q e $\bar{Q}$ (dado pelas relações IV.1.13).

Esses resultados são apresentados nas tabelas abaixo, para cada um dos elementos em cada uma das ligas.

Tabela 10 - Parâmetros na base localizada para o Mo em Mo_3Ru

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.3485	-0.1819	0.3811
1	0.05303	0.3645	0.2215
2	0.010714	-0.0393	0.1747

Tabela 11 - Parâmetros na base localizada para o Ru em Mo_3Ru

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.3485	-0.2344	0.3904
1	0.05303	0.4359	0.2414
2	0.010714	-0.1696	0.1445

Tabela 12 - Parâmetros na base localizada para o Mo em MoRu

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.3485	-0.1833	0.3818
1	0.05303	0.3444	0.2201
2	0.010714	-0.0406	0.1822

Tabela 13 - Parâmetros na base localizada para o Ru em MoRu

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.3485	-0.2360	0.3901
1	0.05303	0.4097	0.2314
2	0.010714	-0.1701	0.1504

Os termos "onsite" de $\bar{S}$ projetada, como vimos, encontram-se tabelados[18] para estruturas cristalinas mais comuns (tabela 4).

Os termos de $\bar{S}$ projetada que relacionam sítios distintos são dados através da fórmula de interpolação (eq.V.1.2), usando os parâmetros da tabela 3. e onde a é o raio de Wigner-Seitz do material, dado pelo raio de Wigner-Seitz médio, no caso s_{MoRu} para MoRu e s_{Mo_3Ru} para Mo_3Ru.

Com isso, podemos escrever a matriz hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\,\bar{S}\,\bar{\Delta}^{1/2}$$

Com a matriz hamiltoniana dada acima, podemos, finalmente, calcular a estrutura eletrônica para cada uma das duas ligas.

Sabe-se, a partir de resultados obtidos através de cálculos de primeiros princípios, que a transferência de carga em ligas de metais de transição, desde que seja respeitado o tamanho do átomo, é, em geral, muito pequena. Em ligas de MoRu fcc, por exemplo, os valores obtidos nos cálculos feitos por Moruzzi[28] dessas transferências de carga são da ordem de 0.05 Ry. Esses valores,

nesses cálculos, são obtidos autoconsistentemente através do seguinte processo: calculada a estrutura eletrônica da liga numa primeira interação, ocupam-se os estados de mais baixa energia distribuindo-se a carga eletrônica no cristal. Essa distribuição de carga nos dá o potencial devido aos elétrons. Esse potencial, mais o potencial atômico, mais o potencial de correlação e troca, nos dão o novo potencial a ser usado no interação seguinte. Contudo, no tratamento parametrizado aqui desenvolvido, não há como obter a transferência de carga autoconsistentemente. Uma saída, neste caso, seria tomarmos, nos nossos cálculos, a transferência de carga obtida através de métodos de primeiros princípios, e ajustarmos os centros das bandas dos elementos da liga de forma a termos essas transferências. Isso porém, limitar-nos-ia a estudar apenas materiais que já fossem anteriormente tratados através de métodos de primeiros princípios, enquanto que o nosso desejo é desenvolver uma parametrização que permita o estudo de materiais novos. Uma outra solução[5,29] seria ajustar os centros das bandas de forma a ter transferência de carga nula. Essa proposta é bastante razoável para ligas de metais de transição, pois como já mencionamos, nesses materiais a transferência de carga é muito pequena. Além disso, nesses materiais, a banda d é a mais ocupada. Sendo essa banda mais estreita que as bandas s e p, a densidade de estados na banda d é geralmente muito alta, mesmo no MoRu, metal de transição de banda larga, a densidade de estados é da ordem de

10 (átomo spin Ry)$^{-1}$ como esquematizamos na fig.6. Assim, um erro da ordem de 0.05 na ocupação equivale a um erro de 0.005 Ry na posição da energia de Fermi, como mostramos na mesma figura. Se na parametrização usarmos neutralidade aproximada de carga para ajustar a posição relativa das bandas dos diferentes componentes do binário, o erro cometido é dessa ordem e a aproximação é bastante boa.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1527
ex. 2
INSTITUTO DE FÍSICA

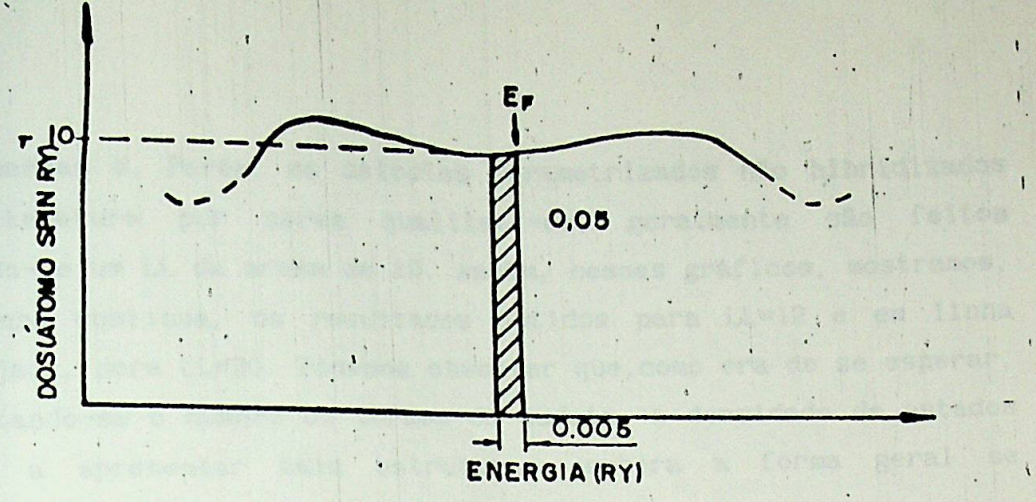


fig. 6 - Representação da densidade de estados em uma liga de metais de transição.
A área da região assinalada mostra o erro que cometemos ao assumirmos uma transferência de carga nula na liga. No eixo da energia, podemos ver o erro que isso provoca na posição da energia de Fermi.

No nosso procedimento calculamos a densidade de estados para cada elemto de uma liga preenchendo a banda com o número de elétrons de valência para o elemento. se as "energias de Fermi" assim obtidas forem diferentes, repetimos o cálculo deslcocando os centros da banda de um dos elementos, como um todo, na direção desejada e recalculamos a densidade de estados. O processo é repetido até que as "energias de Fermi" coincidam, dentro da tolerância estipulada.

Abaixo mostramos as densidades de estado convergidas para o Mo e o Ru nas ligas MoRu e Mo_3Ru.

Em todos os gráficos fizemos uma translação nas escalas de energia, de forma a tomarmos como zero a energia de Fermi.

No gráfico 7a e 7b, mostramos a densidade de estados d para um átomo de Mo e um de Ru, respectivamente numa liga de Mo_3Ru fcc, onde usamos a parametrização LMTO-ASA excluindo-se os termos "onsite" e a hibridização s-p-d na hamiltoniana. Normalmente os nossos cálculos hibridizados são feitos usando-se o método de recorrência com a cadeia cortada em LL=10 para bandas s e p e LL=20

para bandas d. Porém, os cálculos parametrizados não hibridizados da literatura por serem qualitativos, geralmente são feitos tomando-se um LL da ordem de 10. Assim, nesses gráficos, mostramos, em linha contínua, os resultados obtidos para LL=12 e em linha tracejada, para LL=20. Podemos observar que, como era de se esperar, aumentando-se o número de termos da cadeia, a densidade de estados passa a apresentar mais estruturas, embora a forma geral se mantenha.

Nos gráficos 8a e 8b, mostramos a densidade de estados total (bandas s-p-d) do Mo e do Ru , respectivamente, em Mo_3Ru, obtida através da parametrização LMTO-ASA incluindo-se os termos "onsite" e de hibridização na hamiltoniana. Verificamos que, como nos resultados obtidos para Mo bcc, a inclusão da hibridização s-p-d e dos termos "onsite" na parametrização deslocam os estados para o fundo da banda, alargando-a e suavizando a sua forma. Podemos ver que tanto para o Mo como para o Ru, aparece um pico em torno de -0.35 Ry que não existia nos resultados não hibridizados. Esses estados que aparecem no fundo da banda para os dois elementos foram deslocados de regiões de energias mais altas, como podemos ver no caso do Mo, que no resultado não hibridizado possuia um pico em torno de 0.15 Ry com uma altura de 15 (átomo spin Ry)$^{-1}$ que, ao introduzirmos as hibridizações, passa a ter uma altura em torno de 10.5 (átomo spin Ry)$^{-1}$, e é deslocado para uma energia em torno de 0.2 Ry. Para o Ru, vemos que no resultado não hibridizado, existia um vale por volta de 0 Ry com uma profundidade em torno de 7.5 (átomo spin Ry)$^{-1}$, que ao introduzirmos as hibridizações é deslocado para uma energia em torno de 0.1 Ry, e com sua profundidade reduzida para 0.5 Ry. Vemos também no caso do Ru, que o pico que havia em torno de -0.15 Ry no cálculo não hibridizado é ligeiramente diminuido quando acrescentamos as hibridizações, e é deslocado para -0.1 Ry.

Nos gráficos 9a e 9b, mostramos a densidade de estados s-p-d obtidas autoconsistentemente por Moruzzi[28], usando o método ASW, semelhante ao LMTO. Chamamos a atenção de que nossos cálculos usaram parâmetros obtidos a partir de cálculos LMTO-ASA para os metais puros e meutralidade aproximada de carga, sendo totalmente

independentes dos apresentados por Moruzzi. No entanto, comparando-se os gráficos 8 e 9, verificamos que a concordância entre os dois resultados é razoavelmente boa. O mesmo não ocorre quando comparamos os gráficos 9 com os gráficos 7, onde não são levados em conta os efeitos de hibridização nem os termos "onsite" na parametrização. Como os gráficos 7 apresentam resultados do tipo obtidos através de parametrizações usuais, que não levam em conta a contribuição destes termos. podemos verificar a grande vantagem da parametrização LMTO-ASA-tight-binding, que nos permite obter resultados muito mais precisos, como os dos gráficos 9.

Tendo verificado que a parametrização LMTO-ASA apresenta bons resultados, e notado os efeitos da hibridização s-p-d e da inclusão do termo "onsite" na parametrização para a liga Mo_3Ru, vamos agora verificar se esses resultados se repetem para a liga MoRu.

Para tanto, mostramos, nos gráficos 10a e 10b, a densidade de estados da banda d não hibridizada para o Mo e para o Ru, respectivamente, na liga MoRu fcc, obtidas através da parametrização LMTO-ASA. Nesses cálculos, excluímos o termo "onsite" na parametrização.

Nos gráficos 11a e 11b, mostramos a densidade de estados s-p-d para Mo e Ru em MoRu fcc, calculada através da parametrização LMTO-ASA, considerando-se as hibridizações e incluindo-se a termo "onsite" na parametrização. Comparando-se os gráficos 10 e 11, vemos que, como no caso do Mo_3Ru, a inclusão das bandas s e p, hibridização s-p-d, e do termo "onsite" na parametrização desloca a ocupação para o fundo da banda, tanto no caso do Mo como o do Ru, o que resulta no aparecimento de um pico em torno de -0.35 Ry nos dois gráficos. Estes estados foram deslocados de regiões de energia mais alta, no caso do Mo, havia um pico em torno de 0.2 Ry no resultado não hibridizado, com uma altura de cêrca de 14 (átomo spin Ry)$^{-1}$ que no resultado hibridizado é reduzido a uma altura em torno de 12 (átomo spin Ry)$^{-1}$, havendo também um pico em torno de 0.15 Ry que desaparece no cálculo hibridizado. No caso do Ru, a exemplo do que aconteceu nos resultados para Mo_3Ru, o vale que aparece em torno de 0 Ry para o cálculo não hibridizado e que tem uma profundidade de cêrca de 5 (átomo spin Ry)$^{-1}$ passa, ao

GRÁFICO 7A MO EM MORU BANDA D N. HIB.

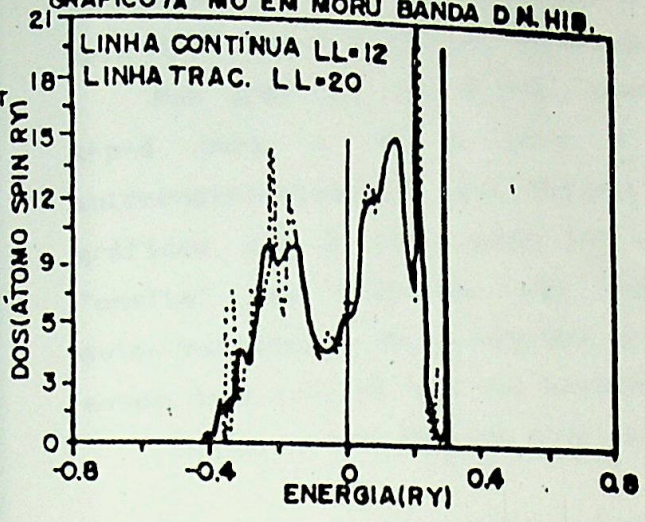


GRÁFICO 7B RU EM MORU BANDA D N. HIB.

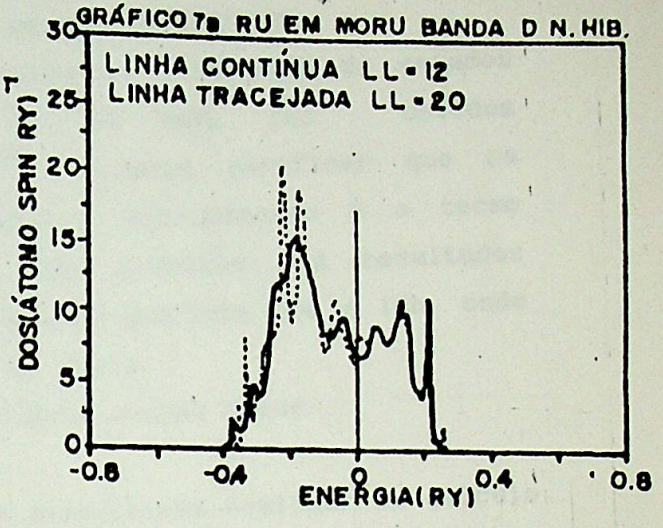


GRÁFICO 8A MO EM MORU BANDAS S P D HIB.

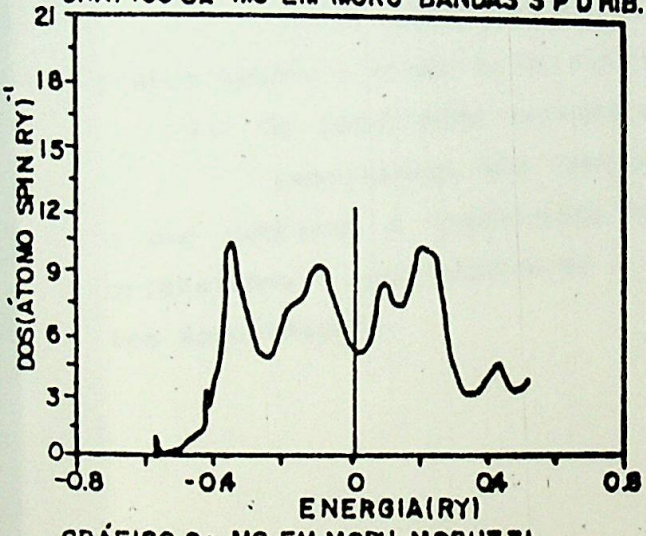


GRÁFICO 8B RU EM MORU BANDAS S P D HIB.

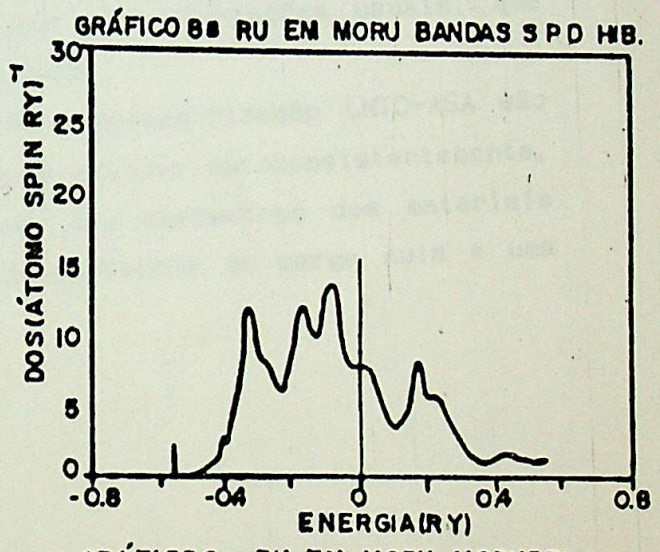


GRÁFICO 9A MO EM MORU MORUZZI

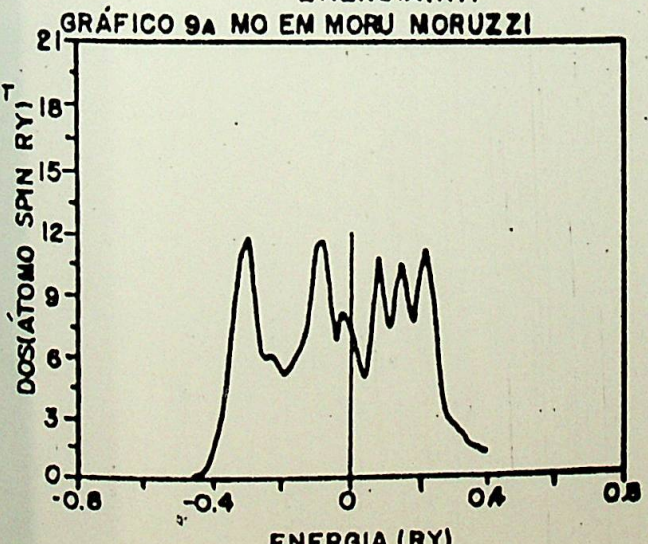
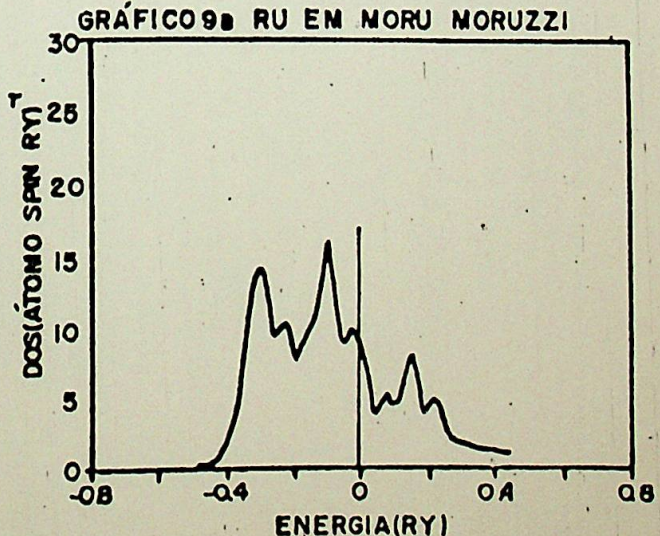


GRÁFICO 9B RU EM MORU MORUZZI



acrescentarmos as hibridizações, a uma profundidade de 0.25 (átomo spin Ry)$^{-1}$, sendo deslocado para uma energia de 0.15 Ry.

Nos gráficos 12a e 12b, mostramos as densidades de estados s-p-d para o Mo e para o Ru em MoRu fcc obtidos autoconsistentemente por Moruzzi[28]. Podemos verificar que os gráficos 11a e 11b, onde incluímos a hibridização e o termo "onsite" nos cálculos, são bem mais próximos dos resultados autoconsistentes da literatura do que os gráficos 10a e 10b, onde esses dois efeitos não são levados em conta.

Assim, o que podemos concluir nesta secção é que:

i) A parametrização LMTO-ASA permite-nos realizar um cálculo muito mais preciso do que parametrizações usuais, que tratam apenas a banda d não hibridizada.

ii) Os resultados obtidos com a parametrização LMTO-ASA são semelhantes aos resultados obtidos autoconsistentemente, o que confirma a transferibilidade dos parâmetros dos materiais cristalinos e que considerar a transferência de carga nula é uma boa aproximação.

GRÁFICO 10A MO EM MO_3RU BANDA D N. HIB.

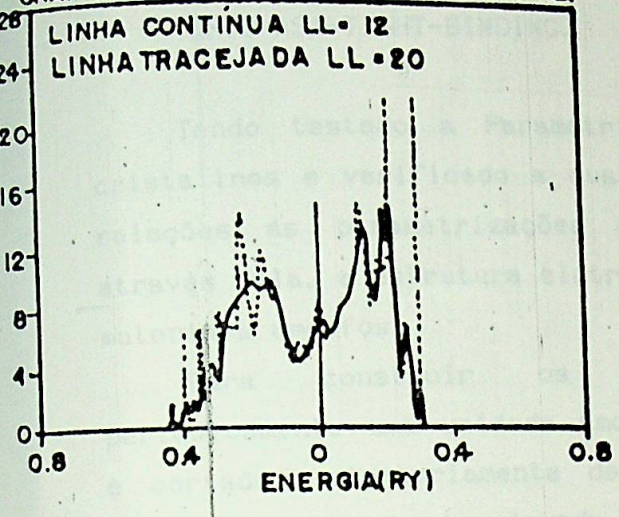


GRÁFICO 10B RU EM MO_3RU BANDA D N.HIB.

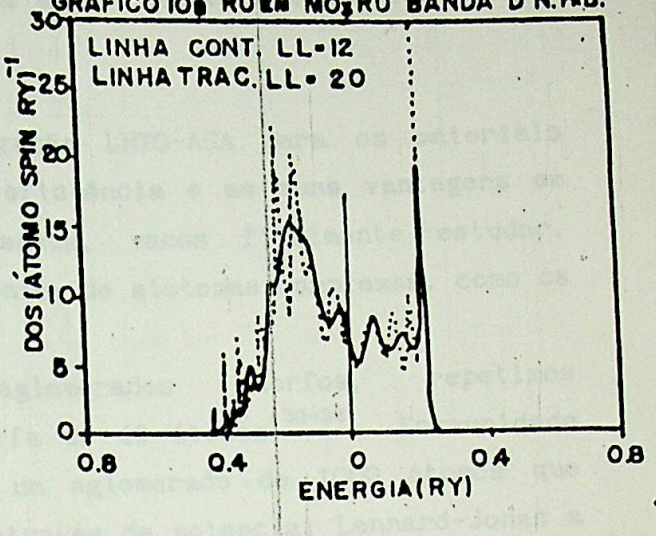


GRÁFICO 11A MO EM MO_3RU BANDAS S P D HIB.

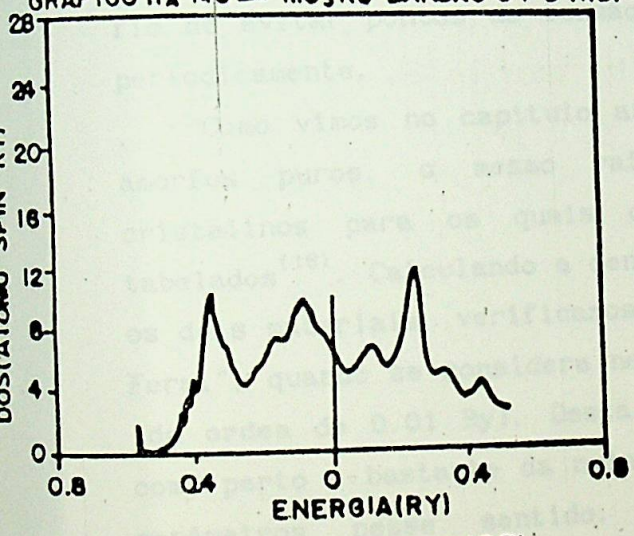


GRÁFICO 11B RU EM MO_3RU BANDAS S P D HIB.

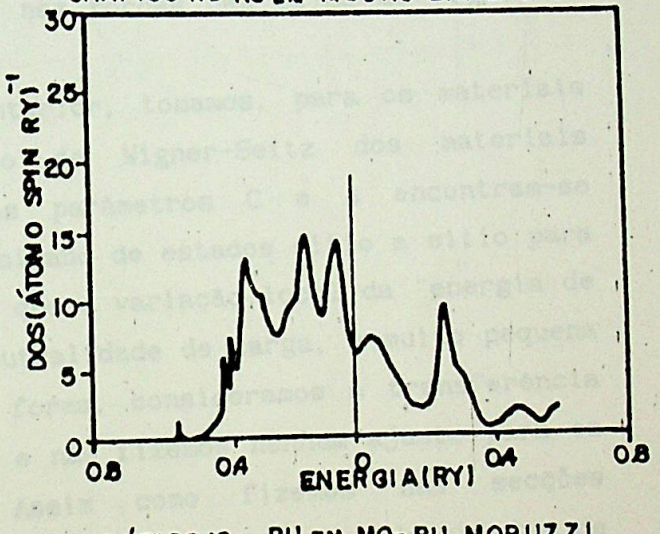


GRÁFICO 12A MO EM MO_3RU MORUZZI

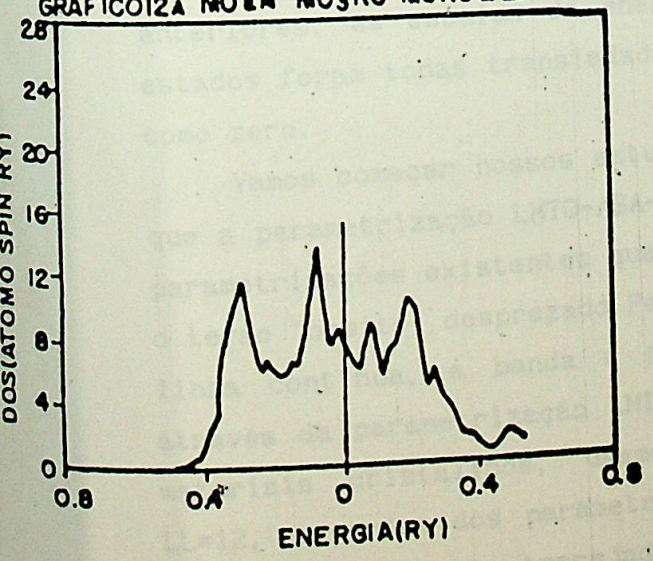
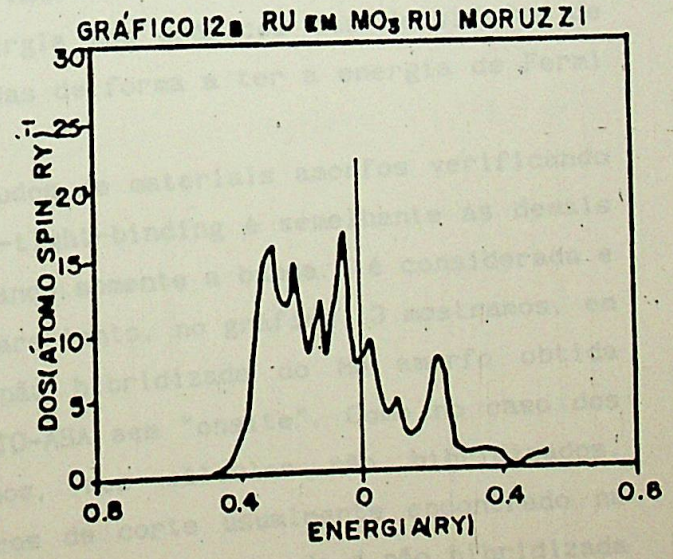


GRÁFICO 12B RU EM MO_3RU MORUZZI



VI.3. RESULTADOS OBTIDOS PARA α-Mo e α-Fe ATRAVÉS DA PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA-TIGHT-BINDING.

Tendo testado a Parametrização LMTO-ASA para os materiais cristalinos e verificado a sua eficiência e as suas vantagens em relações às parametrizações usuais, vamos finalmente estudar, através dela, a estrutura eletrônica de sistemas complexos, como os materiais amorfos.

Para construir os aglomerados amorfos, repetimos periodicamente uma unidade amorfa de 40 átomos[30-32]. Essaunidade é cortada aleatoriamente de um aglomerado de 1000 átomos que dispomos, e depois é relaxada através de potencial Lennard-Jones a fim de evitar pontos de tensão nas bordas das celas ao repeti-la periodicamente.

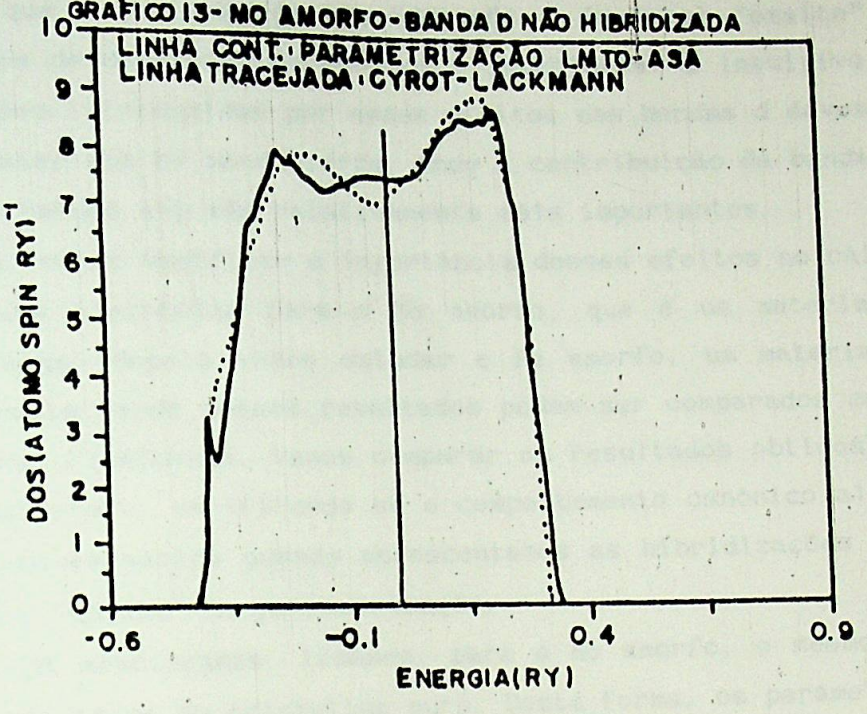
Como vimos no capítulo anterior, tomamos, para os materiais amorfos puros, o mesmo raio de Wigner-Seitz dos materiais cristalinos para os quais os parâmetros C e Δ encontram-se tabelados[18]. Calculando a densidade de estados sítio a sítio para os dois materiais, verificamos que a variação local da "energia de Fermi", quando se considera neutralidade de carga, é muito pequena (da ordem de 0.01 Ry). Desta forma, consideramos a transferência como perto o bastante da nula e não fizemos nenhum ajuste para os parâmetros nesse sentido. Assim como fizemos nas secções anteriores, as escalas de energia nos gráficos das densidades de estados foram todas transladadas de forma a ter a energia de Fermi como zero.

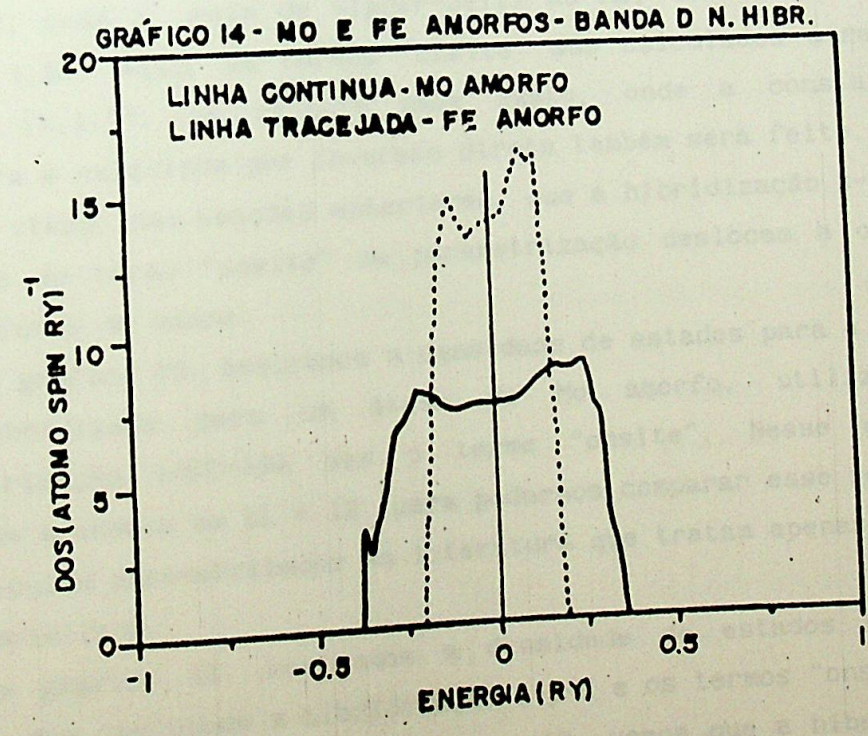
Vamos começar nossos estudos de materiais amorfos verificando que a parametrização LMTO-ASA-tight-binding é semelhante às demais parametrizações existentes quando somente a banda d é considerada e o termo "onsite" desprezado. Para tanto, no gráfico 13 mostramos, em linha contínua, a banda d não hibridizada do Mo amorfo obtida através da parametrização LMTO-ASA sem "onsite". Como no caso dos materiais cristalinos, usamos, nos cálculos não hibridizados, LL=12, da ordem dos parâmetros de corte usualmente encontrado na literatura. Em linha tracejada, mostramos a banda d não hibridizada do Mo amorfo obtida através da redução canônica de um resultado

para o Co, obtida através de uma parametrização usual num cálculo de Cyrot-Lackmann[4]. Esse já tradicional cálculo de Cyrot-Lackmann e Khanna, é feito pelo método dos momentos, em um aglomerado amorfo de 1000 átomos, também relaxado por potencial Lennard-Jones, usando uma parametrização em espaço direto diferente da nossa. Vemos que os dois resultados concordam bastante bem, apesar do aglomerado, dos parâmetros e do método serem diferentes.

A possibilidade de obter a densidade de estados para banda d não hibridizada de um elemento através de transformação canônica sobre cálculos de um outro elemento, como fizemos no cálculo de Cyrot-Lackmann, reduzindo para o Mo seu resultado obtido para o Co, era conhecida nas parametrizações tipo Harrison[1]. As transformações canônicas em bandas d não hibridizadas também são válidas na parametrização LMTO-ASA uma vez que a constante de estrutura não varia com o material. No gráfico 14, mostramos, em linha contínua, a densidade de estados para banda d não hibridizadas no α-Fe, obtida através da parametrização LMTO-ASA sem o termo "onsite". Em linha tracejada mostramos o mesmo cálculo para o α-Mo. Nesse gráfico, ao contrário dos demais, o zero da escala de energia está no centro da banda Comparando os dois resultados, verificamos um comportamento de banda canônica, ou seja, a forma das bandas são iguais, variando-se apenas as larguras das bandas e as alturas das densidades de estado de forma que as áreas das duas figuras sejam iguais.

Para o Fe amorfo, existe um cálculo hibridizado mais moderno usando o LMTO-ASA-tight-binding feito por Fujiwara[33]. Não é um cálculo parametrizado e sim uma primeira tentativa de cálculo autoconsistente no espaço direto. No entanto a autoconsistência é feita para um átomo médio e supõe os mesmos parâmetros para todos os sítios. Como é ressaltado no artigo, esses parâmetros médios diferem muito pouco dos utilizados por nós. Esse cálculo usa a fórmula de interpolação no cálculo das constantes de estrutura. Na época em que foi feito, não havia ainda uma boa maneira de se calcular o "onsite" amorfo. Isso agora pod ser feito, como vimos na secção V.1.


GRAFICO 13- MO AMORFO-BANDA D NÃO HIBRIDIZADA
LINHA CONT.: PARAMETRIZAÇÃO LMTO-ASA
LINHA TRACEJADA: CYROT-LACKMANN
DOS(ATOMO SPIN RY)$^{-1}$
ENERGIA(RY)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-0.6
-0.1
0.4
0.9


GRÁFICO 14 - MO E FE AMORFOS - BANDA D N. HIBR.
LINHA CONTINUA - MO AMORFO
LINHA TRACEJADA - FE AMORFO
DOS(ATOMO SPIN RY)$^{-1}$
ENERGIA(RY)
20
15
10
5
0
-1
-0.5
0
0.5
1

Já vimos que a inclusão da hibridização e do termo "onsite" nos cálculos de densidade de estados é importante. É intuitivo que as distorções introduzidas por esses efeitos nas bandas d devem ser maior em materiais de banda larga, onde a contribuição da banda d é menor e as bandas s-p são relativamente mais importantes.

Assim, vamos verificar a importância desses efeitos no cálculo de estrutura eletrônica para o Mo amorfo, que é um material de banda d larga. Depois vamos estudar o Fe amorfo, um material de banda estreita, onde nossos resultados podem ser comparados com os de Fujiwara. Finalmente, vamos comparar os resultados obtidos para os dois materiais, verificando se o comportamento canônico ainda é aproximadamente válido quando acrescentamos as hibridizações s-p-d e os termos "onsite" na parametrização.

Como já mencionamos, tomamos, para o Mo amorfo, o mesmo raio de Wigner-Seitz do Mo cristalino puro. Desta forma, os parâmetros $\overline{C}$ e $\overline{\Delta}$ para o α-Mo são os mesmos que para o Mo bcc, que se encontram na tabela 2.

As constantes de estrutura $\overline{S}$ fora da diagonal são obtidas usando-se a fórmula de interpolação com os valores dados pela tabela 3, onde o raio de Wigner-Seitz do Mo, como vimos, é dado por (VI.1.8). Aqui, os termos "onsite" são calculados através da relação (V.1.7). Um cálculo mais exato, onde a constante de estrutura é calculada por inversão direta também será feito.

Já vimos, nas secções anteriores, que a hibridização s-p-d e a inclusão do termo "onsite" na parametrização deslocam a ocupação para o fundo da banda.

No gráfico 15, mostramos a densidade de estados para a banda d não hibridizada para um átomo de Mo amorfo, utilizando a parametrização LMTO-ASA sem o termo "onsite". Nesse cálculo, cortamos a cadeia em LL = 12, para podermos comparar esse resultado com cálculos parametrizados da literatura que tratam apenas banda d não hibridizada.

No gráfico 16, mostramos a densidade de estados d do Mo amorfo, mas incluindo a hibridização s-p-d e os termos "onsite" nos cálculos. Comparando os gráficos 15 e 16, vemos que a hibridização s-p-d e o "onsite" deslocam a ocupação para o fundo da banda.

Assim, que no gráfico 15 vemos uma estrutura de dois picos, com a ocupação mais significativa no segundo pico, situado no topo da banda. Com a inclusão da hibridização e do "onsite", a estrutura se inverte, ou seja, a ocupação passa a ser mais significativa no primeiro pico, situado no fundo da banda, enquanto que o segundo divide-se em dois picos muito suaves, situados em 0.2 Ry e 0.35 Ry.

No gráfico 17 incluímos a contribuição das bandas s e p no cálculo de densidade de estados. Comparando com o gráfico 16, verificamos que, como era de se esperar, a forma da banda praticamente não se altere com a inclusão dessas bandas nos cálculos.

No gráfico 18 mostramos, fizemos o mesmo cálculo que no gráfico 17, mas ao invés de usarmos a fórmula de interpolação, calculamos $\bar{S}$ diretamente em função de S^o, através da inversão direta. Entendemos ser resultado obtido através da inversão direta, o mais preciso possível dentro do esquema parametrizado. Em linha tracejada, mostramos, para efeito de comparação, o resultado com a fórmula de interpolação, que já havíamos mostrado no gráfico 17. Comparando os dois resultados, verificamos que eles são bastante próximos. Podemos notar que na extremidade superior da banda, temos, no resultado obtido através de inversão direta, um pequeno pico, ao invés do suave pico duplo do resultado obtido usando-se fórmula de interpolação.

Em todos os resultados acima, a densidade de estados foi tomada como uma média da densidade de estados local para 10 átomos. Para verificar se essa média é representativa, mostramos, no gráfico 19, dois cálculos hibridizados de banda s-p-d usando inversão direta, cada um deles obtido para um conjunto de 10 átomos diferente. Podemos verificar que embora haja pequenas variações nos detalhes, a forma geral da banda, com a ocupação maior no pico situado a baixa energias, é mantida.

A inversão da altura dos picos na densidade de estados, que ocorre com a inclusão da hibridização e do termo "onsite", é um resultado importante.

Para exemplificar isso, vamos considerar a densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$, em ligas amorfas de MoRu. Uma

GRÁFICO 15 - MO AMORFO BANDA DN. HIB.

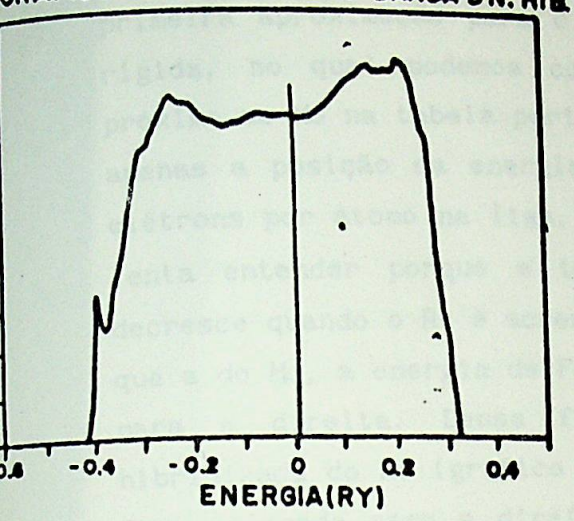


GRÁFICO 16 - MO AMORFO BANDA D HIB.

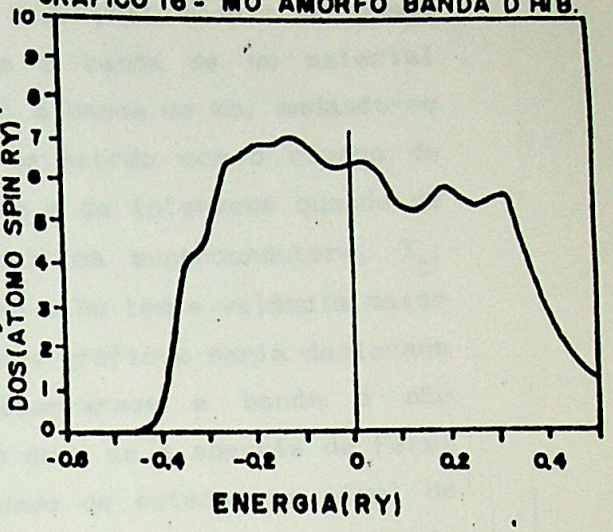


GRÁFICO 17- MO AMORFO BANDAS S PD HIB.

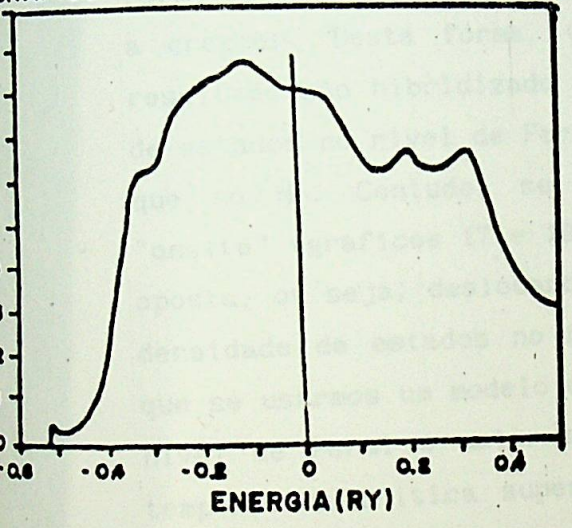


GRÁFICO 18 - MO AMORFO BANDAS S PD HIB.

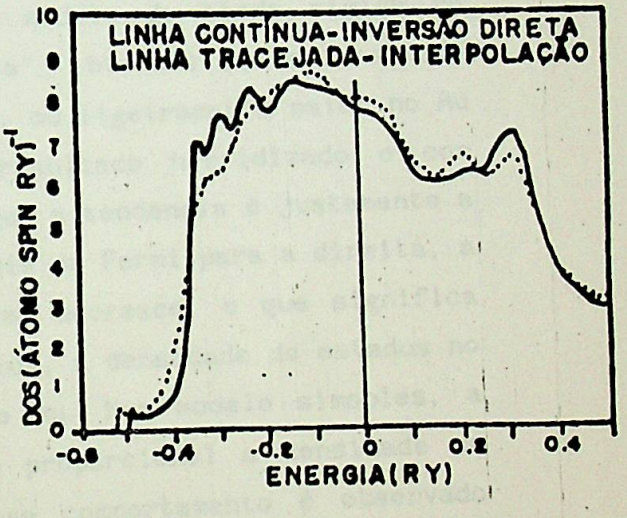
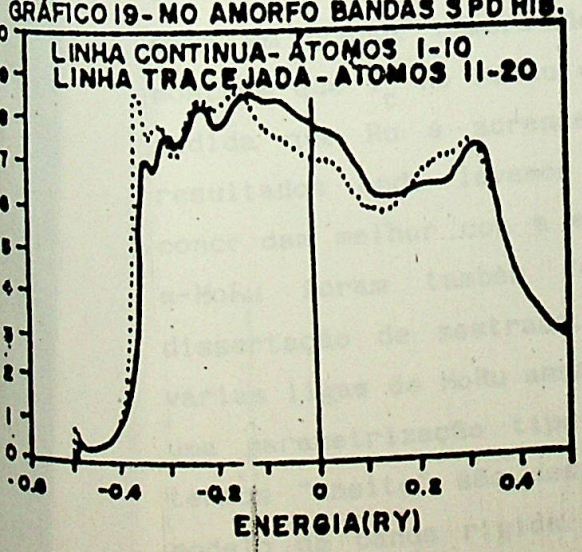


GRÁFICO 19- MO AMORFO BANDAS S PD HIB.



primeira aproximação para o problema é dada pelo modelo de banda rígida, no qual podemos considerar que a banda de um material próximo ao Mo na tabela periódica é igual a banda do Mo, mudando-se apenas a posição da energia de Fermi, de acordo com o número de elétrons por átomo na liga. Esse problema é de interesse quando se tenta entender porque a temperatura crítica supercondutora, T_c, decresce quando o Ru é acrescentado. Como o Ru tem a valência maior que a do Mo, a energia de Fermi nos nossos gráficos seria deslocada para a direita. Dessa forma, se observarmos a banda d não hibridizada do Mo (gráfico 15), veremos que, se a energia de Fermi for deslocada para a direita, a densidade de estados no nível de Fermi permanecerá aproximadamente constante, com uma leve tendência a crescer. Desta forma, usando-se um modelo de banda rígida no resultado não hibridizado e sem "onsite", obtermos que a densidade de estados no nível de Fermi é a mesma, ou ligeiramente maior no Ru que no Mo. Contudo, se usarmos o resultado hibridizado e com "onsite" (gráficos 17 e 18), veremos que a tendência é justamente a oposta, ou seja, deslocando-se a energia de Fermi para a direita, a densidade de estados no nível de Fermi decresce, o que significa que se usarmos um modelo de banda rígida, a densidade de estados no nível de Fermi é maior no Mo que no Ru. Num modelo simoples, a temperatura crítica supercondutora é proporcional a densidade de estados no nível de Fermi[29,34]. Esse comportamento é observado para um grande número de materiais. Resultados experimentais[35] mostram que T_c no Mo-Ru é grande para o Mo amorfo, decrescendo à medida que Ru é acrescentado. Dessa forma, verificamos que os resultados onde levamos em conta a hibridização e o "onsite" concordam melhor com a experiência. Cálculos em ligas amorfas de α-MoRu foram também feitos por Walter Miyakawa[30], em sua dissertação de mestrado. Ele calculou a estrutura eletrônica de várias ligas de MoRu amorfo, indo do Mo puro ao Ru puro, através de uma parametrização tipo Harrison[1], onde as hibridizações e os termos "onsite" são desprezados, obtendo as mesmas tendências do modelo de banda rígida. Os resultados não hibridizados levavam a crer que o comportamento usual não era satisfeito nessas ligas e que a interação elétron-phonon era determinante nesse caso.

Recentemente, esses cálculos foram refeitos por Jaime Duarte Jr.[37], que, usando a parametrização LMTO-ASA-tight-binding, obteve as densidades de estados incluindo a hibridização s-p-d e o "onsite" nos cálculos. Novamente, os resultados obtidos vão na mesma direção do que os obtidos usando o modelo de banda rígida, ou seja, a densidade de estados no nível de Fermi decresce do Mo para o Ru, concordando, neste caso, com o modelo simples usual para o comportamento de T_c. Experiências mais recentes envolvendo medidas de $N(E_F)$ reforçam esta idéia e mostram que a hibridização é importante no cálculo de $N(E_F)$.

Vamos verificar, agora, como os efeitos da hibridização s-p-d, da inclusão do termo "onsite" na parametrização, e da contribuição das bandas s e p, atuam nos cálculos de densidade de estados para um material de banda estreita, no caso, o Fe amorfo, aqui tomado como não magnético.

Para o Fe, os valores dos parâmetros de potencial na base ortogonal estão na tabela 14. Esses valores convertidos para a base "tight-binding", estão na tabela 15.

Tabela 14 - Parâmetros na base ortogonal para o α-Fe

l	Q	C	$\Delta^{1/2}$	Eν
0	0.4300	-0.292	0.4327	-0.474
1	0.1152	0.728	0.4163	-0.325
2	0.0010	-0.192	0.1183	-0.263

Tabela 15 - Parâmetros na base localizada para o α-Fe

l	$\bar{Q}$	$\bar{C}$	$\bar{\Delta}^{1/2}$
0	0.3485	-0.3064	0.3984
1	0.05303	0.3304	0.2591
2	0.010714	-0.1885	0.1242

onde o raio de Wigner-Seitz do Fe é dado por[18]:

s_{Fe} = 1.4082 Å (VI.3.1)

No gráfico 20, mostramos a densidade de estados para banda d não hibridizada através da parametrização LMTO-ASA sem "onsite", onde novamente usamos ll=l2.

No gráfico 21, mostramos o mesmo resultado que no gráfico 19 mas incluindo a hibridização e o termo "onsite" na parametrização. Comparando-se o gráfico 21 com o gráfico 20, observamos que também no caso do Fe, a ocupação é deslocada para o fundo da banda, ocorrendo uma inversão na altura dos picos, sendo que o pico situado na extremidade superior da banda é dividido em dois, situado às energias de -0.05 Ry e 0.05 Ry.

No gráfico 22, incluímos a contribuição das bandas s e p no cálculo da densidade de estados. Comparando-se com o gráfico 21, observamos, novamente, que a forma das bandas são bastante parecidas, ou seja a banda d é realmente dominante.

No gráfico 23, calculamos a densidade de estados para bandas s-p-d hibridizadas através da Parametrização LMTO-ASA calculando $\bar{S}$ através da fórmula de inversão direta . Assim como no caso do α-Mo este é o resultado mais preciso de todos os aqui apresentados. Em linha tracejada, mostramos o resultado obtido através da fórmula de interpolação, que já haviamos mostrado no gráfico 22. Verificamos que os resultados são semelhantes, mas nesse caso, o pico na exremidade superior da banda é mais pronunciado.

Como fizemos no caso do Mo amorfo, vamos verificar se uma média sobre a densidade de estados local para dez átomos é satisfatória para se descrever a estrutura eletrônica do Fe amorfo. No gráfico 24, mostramos dois resultados para bandas s-p-d hibridizadas usando inversão direta nos cálculos, onde cada um desses resultados foi feito para um conjunto diferente de dez átomos.

Finalmente, vamos comparar nossos resultados para o Fe com os de Fujiwara[33], mostrados no gráfico 25. Como Já haviamos mencionado, esse cálculo é uma primeira tentativa de um cálculo autoconsistente em espaço direto para materiais amorfos. Sabemos que nesse cálculo foi usada a fórmula de interpolação para se obter

GRÁFICO 20- FE AMORFO BANDA D N. HIB.

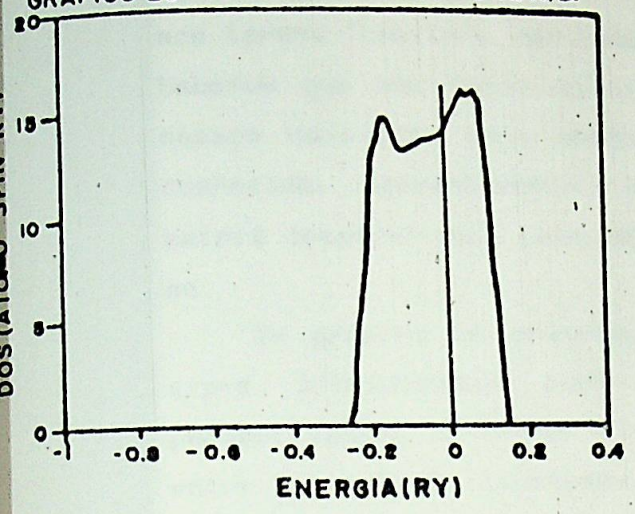


GRÁFICO 21- FE AMORFO BANDA D HIB.

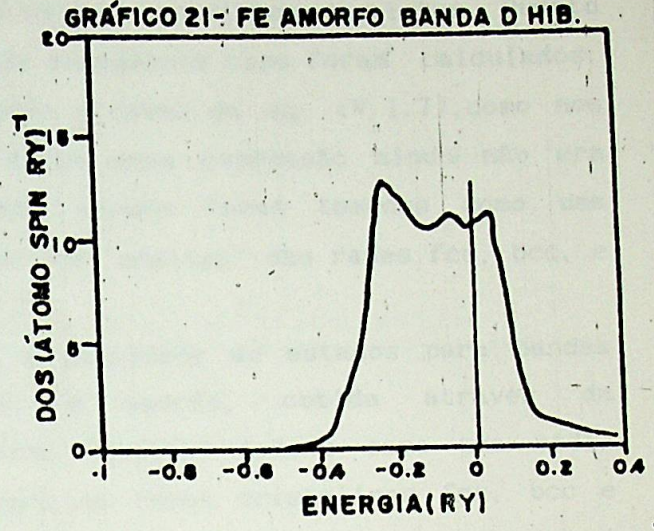


GRÁFICO 22- FE AMORFO BANDAS S P D HIB.

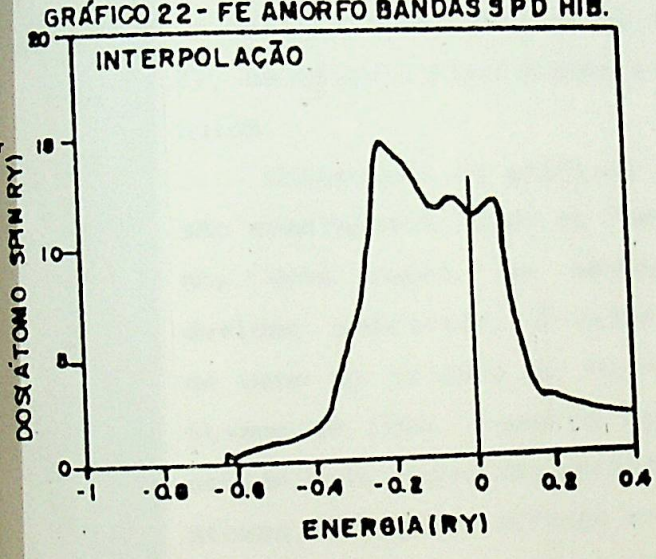


GRÁFICO 23- FE AMORFO BANDAS S P D HIB.

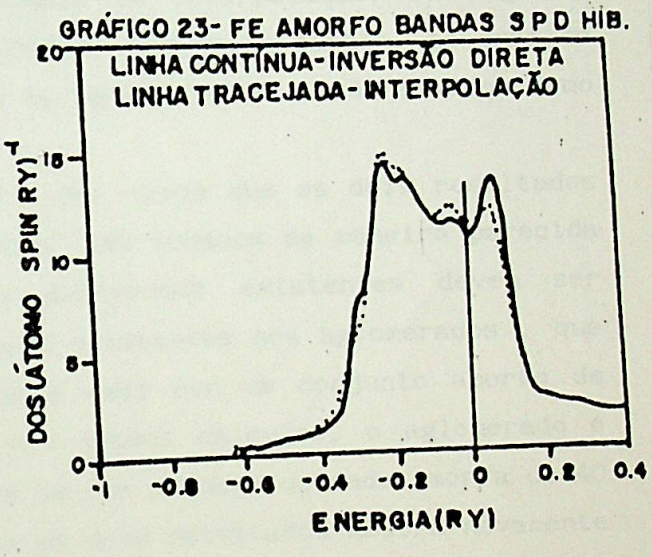
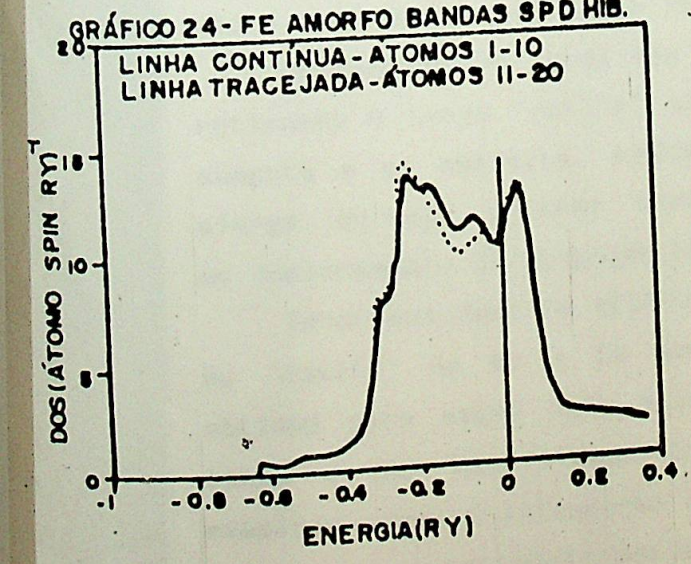


GRÁFICO 24- FE AMORFO BANDAS S P D HIB.



as constantes de estrutura que relacionam sítios distintos. Quanto aos termos "onsite", não sabemos exatamente como foram calculados. Sabemos que não foram calculados através da eq. (V.1.7),como nos nossos cálculos, pois nessa época essa expressão ainda não era conhecida. Aparentemente, esses termos foram tomados como uma matriz diagonal dada pela média dos "onsites" das redes fcc, bcc, e sc.

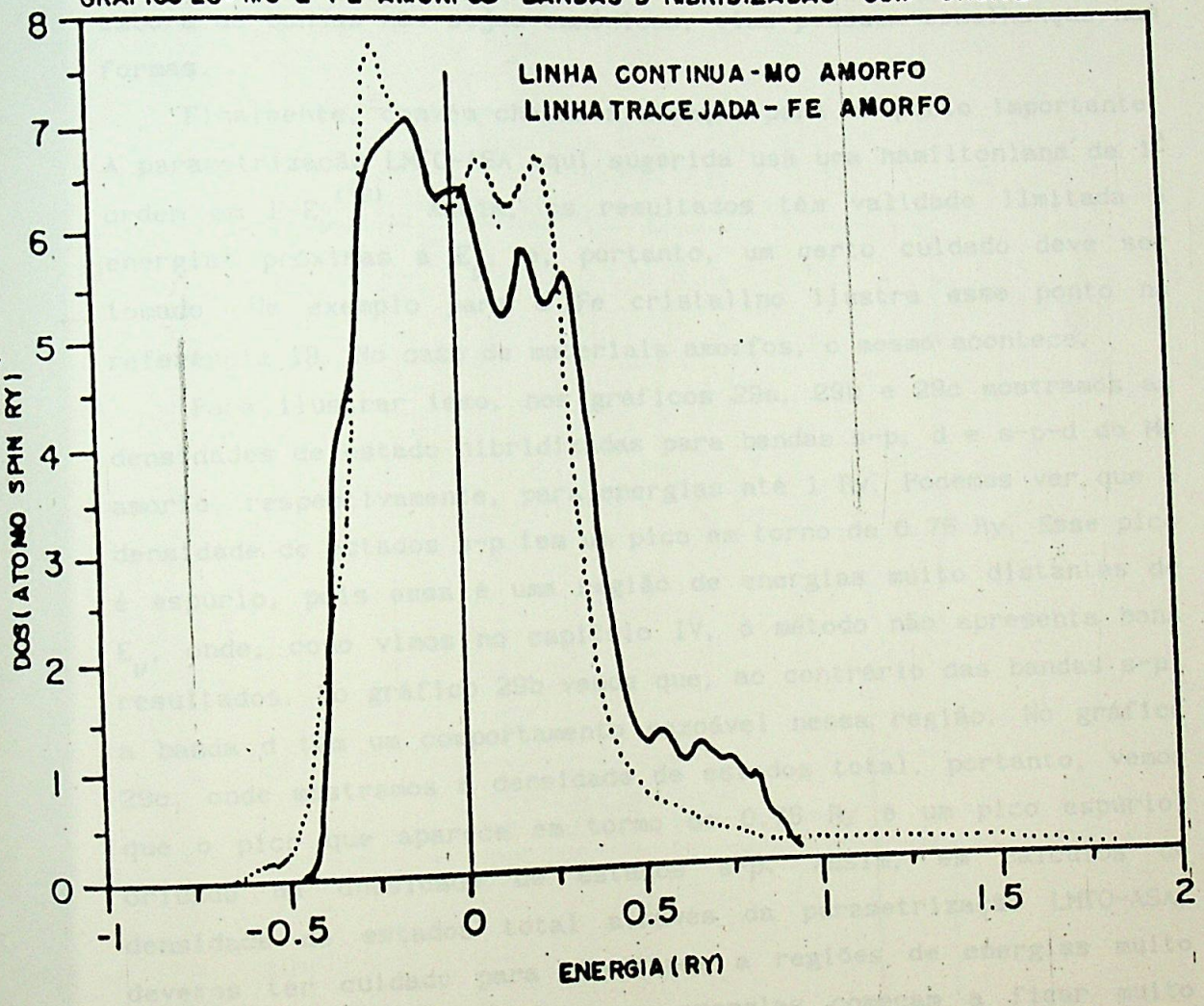
No gráfico 26 mostramos a densidade de estados para bandas s-p-d hibridizadas para o Fe amorfo, obtida através da parametrização LMTO-ASA o termo "onsite" tomado como uma média entre os valores tabelados para as redes cristalinas fcc, bcc e cúbica simples, e usando a fórmula de interpolação, ou seja, é um cálculo semelhante ao do Fujiwara. Mostramos também, no gráfico 27, um cálculo hibridizado onde os termos "onsite" são tomados como nulos.

Comparando os gráficos 25 e 26, vemos que os dois resultados são semelhantes. Como os "onsites" são tomados de maneira parecida nos dois casos, as pequenas diferenças existentes devem ser devidas, sobretudo, às diferenças existentes nos aglomerados , que no caso do cálculo do Fujiwara é dado por um conjunto amorfo de átomos de 1500, enquanto que nos nossos cálculos, o aglomerado é obtido pela repetição periódica de uma pequena unidade amorfa de 40 átomos. A pequena difença entre os dois resultados mostra novamente que, em linhas gerais, a forma da densidade de estados no amorfo não é fortemente dependente de detalhes do aglomerado.

Comparando os gráficos 26 e 27, verificamos que quando retiramos o termo "onsite" nos cálculos o pico no fundo da banda aumenta e se estreita, enquanto que o pico no topo da banda se alarga, ou seja, o termo "onsite" tem uma importância significativa no deslocamento da ocupação para o fundo da banda.

Tendo estudado os efeitos da hibridização s-p-d e da inclusão do "onsite" no Mo e Fe amorfos, vamos comparar os resultados obtidos para esses dois materiais. Como vimos no gráfico 14, a banda d não hibridizada tem um comportamento canônico. Vamos examinar agora a influência das distorções provocadas da estrutura das bandas ao acresentarmos a hibridização e "onsite" nos cálculos.

GRÁFICO 28 - MO E FE AMORFOS - BANDAS D HIBRIDIZADAS - COM ONSITE



sobre o comportamento canônico da banda d.

Para tanto, no gráfico 28 mostramos, em linha contínua, a densidade de estados d hibridizada do Mo amorfo, e, em linha tracejada, a do Fe amorfo com as energias multiplicadas por $(\bar{\Delta}_{Mo}/\bar{\Delta}_{Fe})$ e as densidade de estados divididas por esse valor. O zero da escala, nesse caso, está no centro das bandas dos materiais. Comparando os dois resultados, podemos verificar que embora as bandas não sejam canônicas, elas possuem semelhanças nas formas.

Finalmente, convém chamar a atenção para um ponto importante. A parametrização LMTO-ASA aqui sugerida usa uma hamiltoniana de 1ª ordem em $E-E_{\nu}$ [18]. Assim, os resultados têm validade limitada a energias próximas a E_{ν}, e, portanto, um certo cuidado deve ser tomado. Um exemplo para o Fe cristalino ilustra esse ponto na referência 18. No caso de materiais amorfos, o mesmo acontece.

Para ilustrar isso, nos gráficos 29a, 29b e 29c mostramos as densidades de estado hibridizadas para bandas s-p, d e s-p-d do Mo amorfo, respectivamente, para energias até 1 Ry. Podemos ver que a densidade de estados s-p tem um pico em torno de 0.75 Ry. Esse pico é espúrio, pois essa é uma região de energias muito distantes de E_{ν}, onde, como vimos no capítulo IV, o método não apresenta bons resultados. No gráfico 29b vemos que, ao contrário das bandas s-p, a banda d tem um comportamento razoável nessa região. No gráfico 29c, onde mostramos a densidade de estados total, portanto, vemos que o pico que aparece em torno de 0.75 Ry é um pico espúrio, oriundo da dnesidade de estados s-p. Assim, em cálculos de densidade de estados total através da parametrização LMTO-ASA, devemos ter cuidado para não irmos a regiões de energias muito altas, pois nessas regiões, as energias começam a ficar muito distantes de E_{ν} para as bandas s-p, o que nos leva a resultados irreais.

Nos gráficos 30a, 30b e 30c e mostramos os mesmos resultados que nos gráficos 29a, 29b e 29c, mas para o Fe amorfo. Vemos que neste caso, o mesmo efeito se repete, só que o pico espúrio das bandas s-p é menos acentuado que no caso do Mo amorfo.

GRÁFICO 25 FE AMORFO FUJIWARA

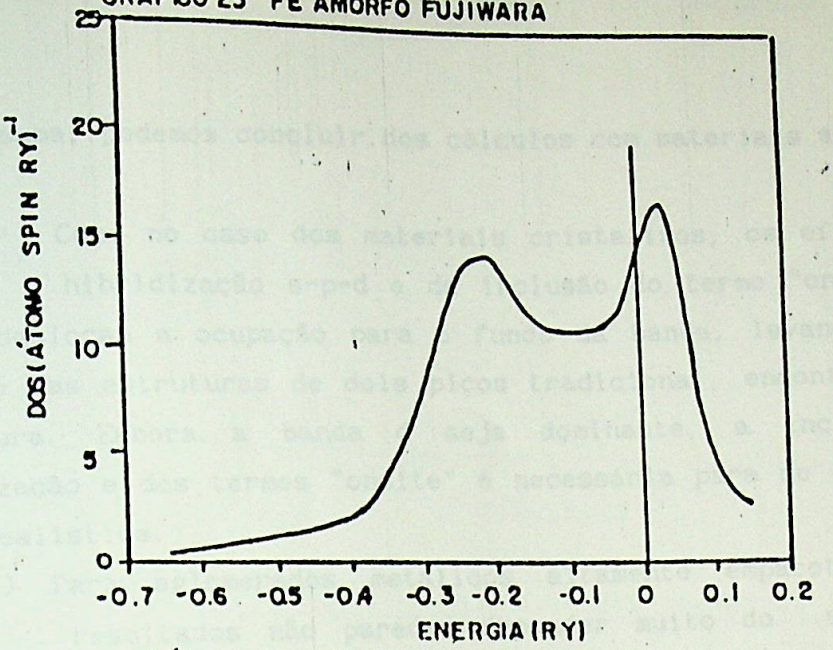


GRÁFICO 26 FE AMORFO - ONSITE MEDIO

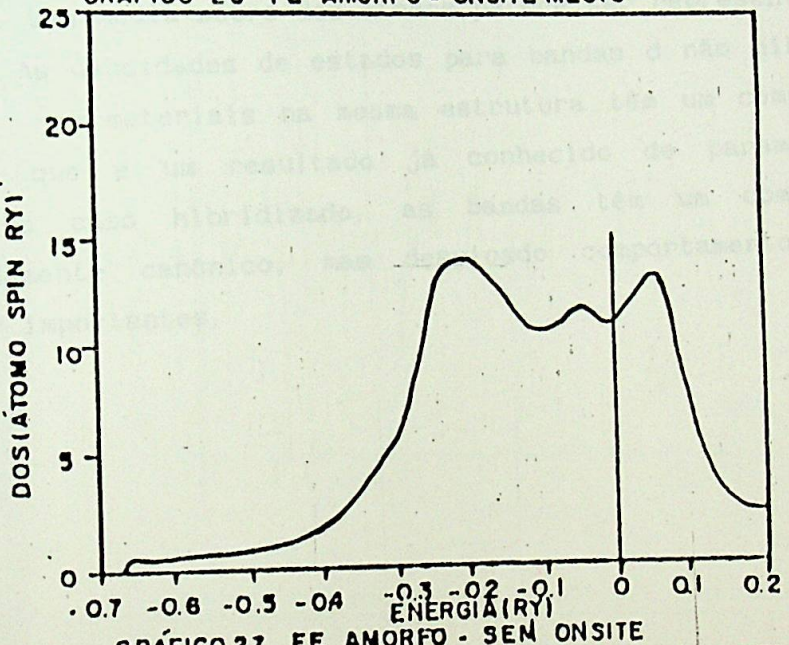
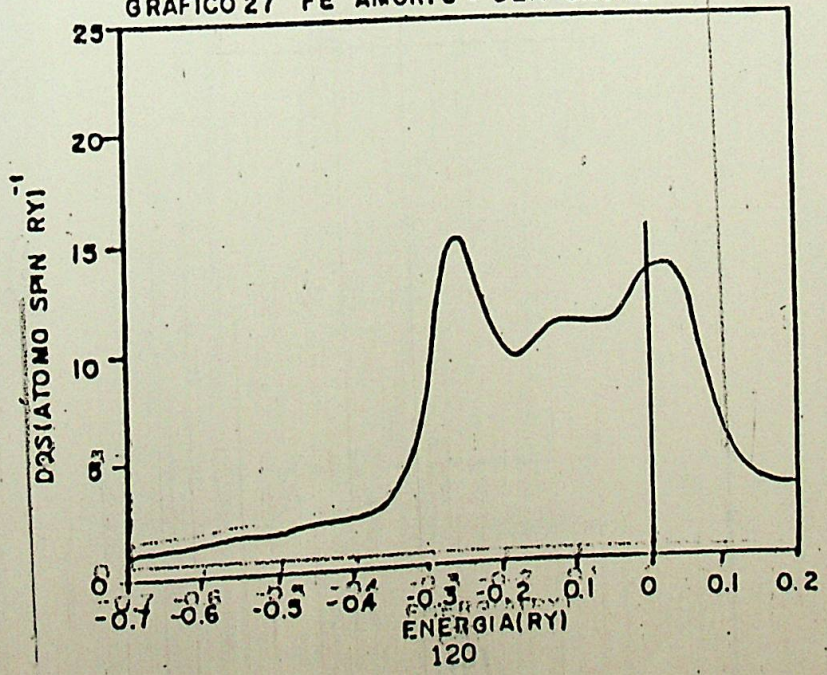


GRÁFICO 27 FE AMORFO - SEM ONSITE



Em suma, podemos concluir dos cálculos com materiais amorfos:

i) Como no caso dos materiais cristalinos, os efeitos de hibridização s-p-d e da inclusão do termo "onsite" no amorfo deslocam a ocupação para o fundo da banda, levando a uma inversão das estruturas de dois picos tradicional, encontradas na literatura. Embora a banda d seja dominante, a inclusão de hibridização e dos termos "onsite" é necessária para se obter uma banda realística.

ii) Para aglomerados metálicos altamente empacotados, os resultados não parecem depender muito do aglomerado escolhido. Uma média sobre dez átomos parece ser representativa.

iii) As densidades de estados para bandas d não hibridizadas em materiais na mesma estrutura têm um comportamento canônico, que é um resultado já conhecido de parametrizações usuais. No caso hibridizado, as bandas têm um comportamente aproximadamente canônico, mas desviosdo comportamento canônico podem ser importantes.

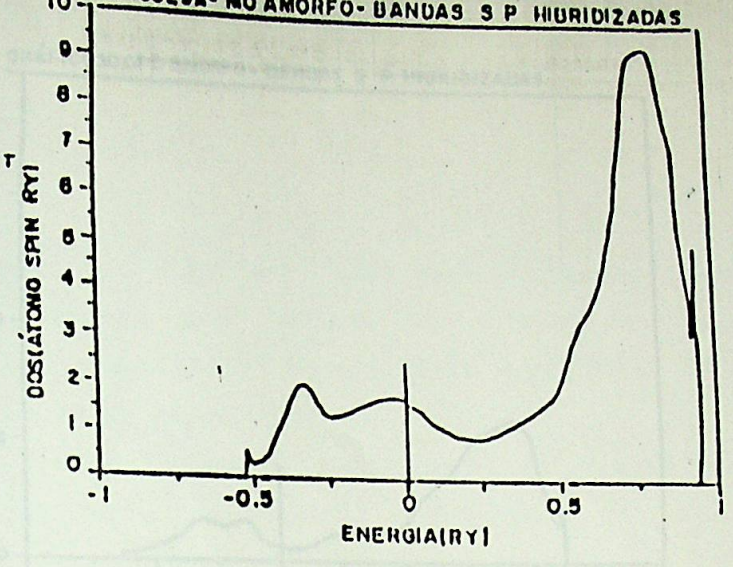


GRÁFICO 29b - MO AMORFO - BANDA D - HIBRIDIZADA

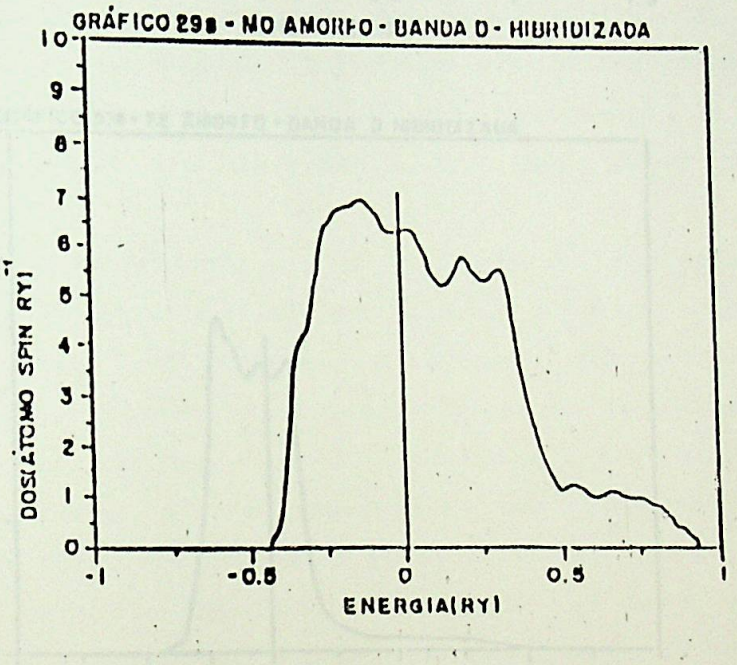
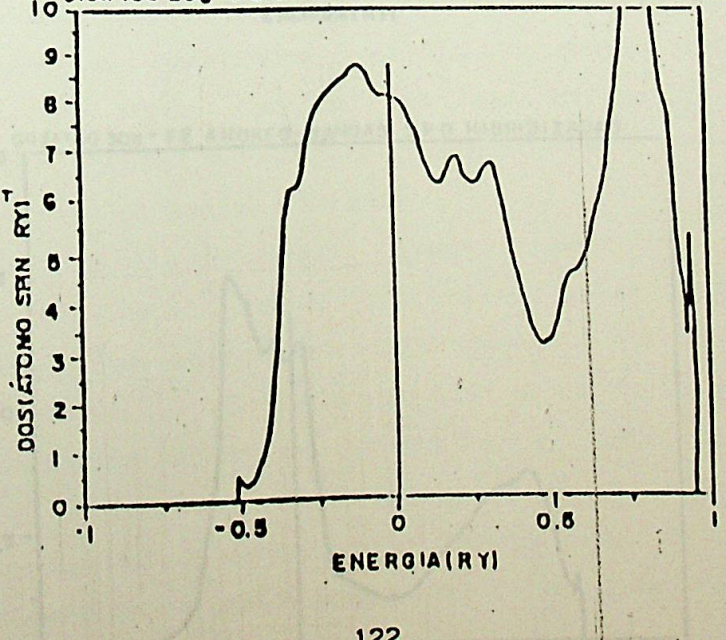
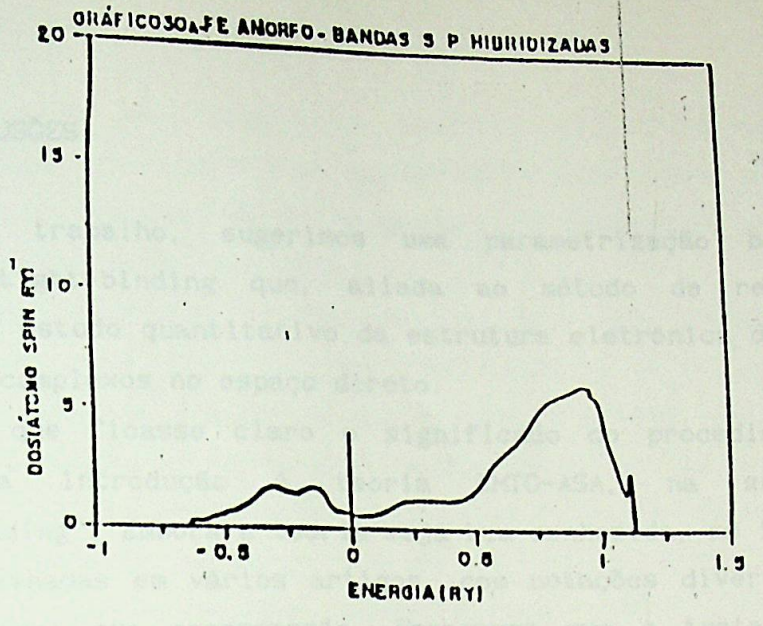
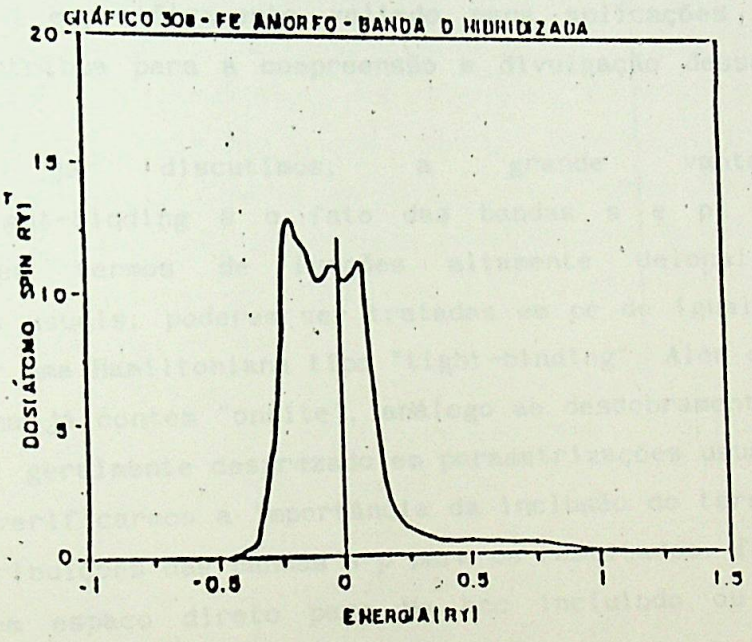
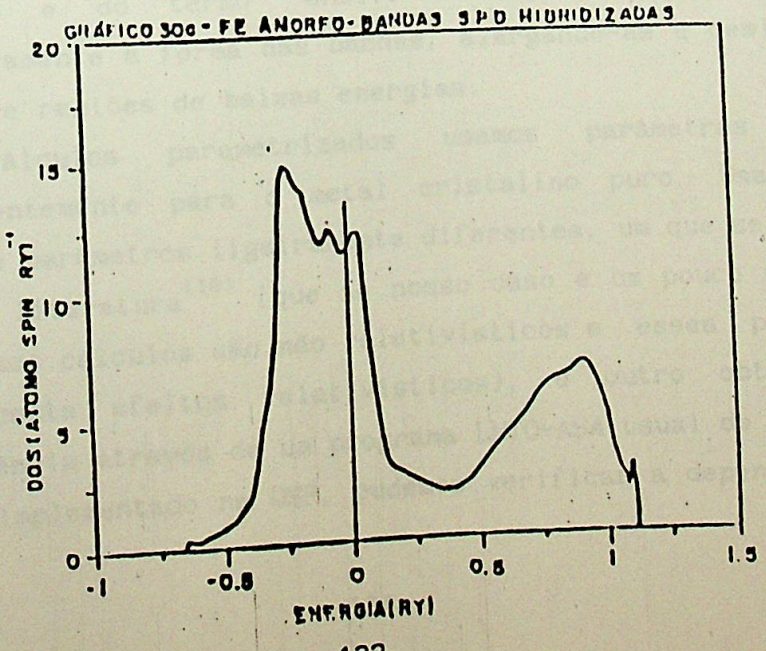


GRÁFICO 29c - MO AMORFO - BANDAS S P D HIBRIDIZADAS




GRÁFICO 30a - FE AMORFO - BANDAS S P HIBRIDIZADAS
DOS(ÁTOMO SPIN RY)⁻¹
ENERGIA(RY)
20
15
10
5
0
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5


GRÁFICO 30b - FE AMORFO - BANDA D HIBRIDIZADA
DOS(ÁTOMO SPIN RY)⁻¹
ENERGIA(RY)
20
15
10
5
0
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5


GRÁFICO 30c - FE AMORFO - BANDAS S P D HIBRIDIZADAS
DOS(ÁTOMO SPIN RY)⁻¹
ENERGIA(RY)
20
15
10
5
0
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5

VII. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, sugerimos uma parametrização baseada no LMTO-ASA tight-binding que, aliada ao método de recorrência, permite um estudo quantitativo da estrutura eletrônica de sistemas metálicos complexos no espaço direto.

Para que ficasse claro o significado do procedimento, foi feita uma introdução à teoria LMTO-ASA, na sua versão "tight-binding". Embora a teoria seja bem conhecida, as informações estão espalhadas em vários artigos, com notações diversas, o que torna difícel sua compreensão. Esperamos que o tratamento aqui apresentado, especificamente voltado para aplicações de espaço direto, contribua para a compreensão e divulgação desse poderoso formalismo.

Como já discutimos, a grande vantagem do LMTO-ASA-tight-binding é o fato das bandas s e p, geralmente escritas em termos de funções altamente delocalizadas em tratamentos usuais, poderem ser tratadas em pé de igualdade com a banda d por uma Hamiltoniana tipo "tight-binding". Além disso, essa Hamiltoniana já contém "onsite", análogo ao desdobramento de cmopo cristalino, geralmente desprezado em parametrizações usuais.

Para verificarmos a importância da inclusão do termo "onsite" e das contribuições das bandas s-p para os resultados, foram feitos cálculos em espaço direto para Mo bcc incluindo ou não esses efeitos. Comparando os resultados, verificamos que a inclusão da hibridização e do termo "onsite" na parametrização alteram significativamente a forma das bandas, alargando-as e deslocando a ocupação para regiões de baixas energias.

Nos cálculos parametrizados usamos parâmetros obtidos autoconsistentemente para o metal cristalino puro. Usando dois conjuntos de parâmetros ligeiramente diferentes, um que se encontra tabelado na literatura[18] (que no nosso caso é um pouco pior, uma vez que nossos cálculos são não relativísticos e esses parâmetros levam em conta efeitos relativísticos), e outro obtidos por autoconsistência através de um programa LMTO-ASA usual de primeiros princípios implementado na USP, pudemos verificar a dependência da

banda do Mo em relação ao conjunto de parâmetros utilizado. Verificamos que não existe grande diferança entre os resultados, mas aqueles em que usamos os parâmetros tabelados, apresentam uma estrutura de banda mais larga.

Para verificar a transferibilidade dos parâmetros, foram estudadas duas ligas cristalinas, MoRu e Mo_3Ru, ambas fcc. A posição relativa das bandas dos elementos de cada uma das ligas foi ajustada de forma a termos transferência de carga nula, que em geral é uma boa aproximação para ligas de metais de transição, onde a transferência de carga costuma ser baixa. Foram utilizados os parâmetros relativísticos tabelados para materiais puros. Apesar de todas as aproximações introduzidas pela parametrização, obtivemos uma boa concordância com resultados autoconsistentes do Moruzzi, totalmente independentes dos nossos. Novamente, comparamos resultados hibridizados e com "onsite" com resultados onde esses efeitos não foram levados em conta, verificamos que, como no caso do Mo bcc, as bandas se alargam e os estados são deslocados para regiões de baixas energias com a inclusão do "onsite" e das hibridizações nos cálculos.

Tendo verificado a validade da parametrização LMTO-ASA e as vantagens que ela possui em relação às demais, passamos finalmente aos cálculos para materiais amorfos.

Foram estudados dois materiais, o α-Mo e o α-Fe. Nos cálculos para materiais amorfos, a densidade de estados foi tomada como uma média sobre a densidade de estados local para 10 átomos. Comparando resultados para conjuntos diferentes de 10 átomos para cada material, verificamos que a forma geral da banda se mantém, ou seja, uma média sobre 10 átomos parece ser suficientemente representativa. Começamos nosso estudos pelo α-Mo, uma vez que, sendo este um material de banda larga, as distorções provocadas pela hibridização e pelo "onsite" nas estruturas das bandas são muito maiores que no α-Fe, que é um material de banda estreita.

Primeiramente, fizemos um cálculo não hibridizado para o α-Mo a fim de comparar com a já tradicional estrutura de dois picos obtida por Cyrot-Lackmann[4]. Verificamos que a concordância era boa, apesar das diferenças dos parâmetros, dos métodos e dos

aglomerados utilizados.

Incluindo-se as hibridizações e o termo "onsite" nos cálculo do α-Mo, verificamos que a forma usual de estrutura eletrônica de dois picos geralmente obtida para cálculos não hibridizados em materiais amorfos é alterada, pois os estados são deslocados para o fundo da banda, tornando o pico situado na região de baixas energias maior e mais largo. Esses efeitos se repetem nos cálculos para o α-Fe, mas as distorções nas estruturas das bandas provocadas pela hibridização e pelo "onsite" são diferentes para cada material. Assim, embora a forma geral das bandas do α-Fe e α-Mo sejam semelhantes, o comportamento canônico dos resultados não hibridizados não mais se verifica.

Finalmente comparamos nossos resultados para o α-Fe com os de Fujiwara[33], obtidos através de processo que é uma primeira tentativa de um cálculo autoconsistente para materiais amorfos, usando-se também o método de recorrência, mas utilizando-se de um aglomerado diferente do nosso. Verificamos que os dois resultados são parecidos, o que significa que diferenças no aglomerado não são muito significativas.

Notamos que, como era de se esperar, a parametrização LMTO-ASA-tight-binding, embora tenha se mostrado bastante eficiente, possui uma região limitada de validade. Também no amorfo, fora dessa região, começam a aparecer picos espúrios das bandas s e p, que podem levar a resultados não físicos. Assim, como último resultado, isso foi ilustrado tanto para o α-Mo como para o α-Fe.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES DE $|\varphi(E)\rangle$, $|\dot{\varphi}(E)\rangle$, $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$

Nesse Apêndice verificamos algumas propriedades de $|\varphi(E)\rangle$ e $|\dot{\varphi}(E)\rangle$, bem como de $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$, definidas para $E = E_\nu$.

A primeira relação importamte é que $|\varphi(E)\rangle$ é, por definição, normalizada, ou seja:

$$\langle\varphi(E)|\varphi(E)\rangle = 1 \tag{A.1}$$

Derivando-se a equação acima em relação a energia, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial E}\langle\varphi(E)|\varphi(E)\rangle = \frac{\partial}{\partial E}1$$

$$\langle\dot{\varphi}(E)|\varphi(E)\rangle + \langle\varphi(E)|\dot{\varphi}(E)\rangle = 0$$

$$2\langle\dot{\varphi}(E)|\varphi(E)\rangle = 0$$

$$\langle\dot{\varphi}(E)|\varphi(E)\rangle = 0 \tag{A.2}$$

Outra relação importante é a própria equação radial de Schrödinger dentro da esfera Muffin-Tin, que é dada por:

$$(-\nabla^2+V)|\varphi(E)\rangle = E|\varphi(E)\rangle \tag{A.3}$$

Derivando-se a equação acima em relação à energia obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial E}(-\nabla^2+V)|\varphi(E)\rangle = \frac{\partial}{\partial E}E\varphi(E)\rangle$$

$$(-\nabla^2+V-E)|\dot{\varphi}(E)\rangle = |\varphi(E)\rangle \tag{A.4}$$

Particularizando as relações acima para $E=E_\nu$, obtemos:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle=1 \qquad (A.5)$$

$$\langle\dot{\varphi}|\varphi\rangle=0 \qquad (A.6)$$

$$(-\nabla^2+V)|\varphi\rangle=E_\nu|\varphi\rangle \qquad (A.7)$$

$$(-\nabla^2+V-E_\nu)|\dot{\varphi}\rangle=|\varphi\rangle \qquad (A.8)$$

Finalmente, vamos verificar que $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$ são ortogonais aos estados do caroço.

Os estados do caroço, dados por $|\varphi_n\rangle$, obedecem as seguintes relações[14]:

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

$$D\{\varphi_n\} = D\{\varphi\} \qquad \text{onde } \varphi = \varphi(E_\nu), \quad \text{e} \quad n \neq \nu$$

$$\varphi_n(s) << \varphi(s)$$

Onde s é o raio da esfera Muffin-Tin e $D\{f\}$ é a função derivada logaritmica, dada por:

$$D\{f\} = \frac{sf'(s)}{f(s)} \qquad f'(s) = \left.\frac{\partial f}{\partial r}\right|_s$$

A derivada logaritmica tem o mesmo valor para todos os orbitais, ou seja, $D\{\varphi\}$, definida por:

$$D\{\varphi\} = \frac{s\dot{\varphi}(s)}{\varphi(s)}$$

Dessa forma, como φ e φ_n satisfazem as mesmas condições de contorno em r=s, elas são ortogonais. ou seja:

$$\langle\varphi_n|\varphi\rangle = 0 \qquad (A.9)$$

Substituindo-se a expressão (A.8) na relação acima, obtemos:

$$\langle \varphi_n | (-\nabla^2 + V - E_\nu) | \dot{\varphi} \rangle = 0 \qquad (A.10.1)$$

Usando a segunda identidade de Grenn:

$$\int_V (\phi \nabla^2\psi - \psi \nabla^2\phi)dv = \int_S (\phi \nabla\psi - \psi \nabla\phi)ds$$

$$= \int_{r=s} (\phi \frac{\partial\psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial\phi}{\partial r})ds$$

$$= s^2 \left[\phi \left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=s} - \psi \left.\frac{\partial\phi}{\partial r}\right|_{r=s} \right]$$

$$= s \left[D\{\psi\} - D\{\varphi\} \right] \psi(s)\, \varphi(s)$$

mas $\int_V (\phi \nabla^2\psi - \psi \nabla^2\phi)dv = \langle \phi | \nabla^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \nabla^2 | \phi \rangle$

$$= \langle \phi | \nabla^2 + E - V | \psi \rangle - \langle \phi | E - V | \psi \rangle - \langle \psi | \nabla^2 + E - V | \phi \rangle + \langle \psi | E - V | \phi \rangle$$

$$= \langle \psi | -\nabla^2 + V - E | \phi \rangle - \langle \phi | -\nabla^2 + V - E | \psi \rangle$$

Ou seja:

$$\langle \psi | -\nabla^2 + V - E | \phi \rangle - \langle \phi | -\nabla^2 + V - E | \psi \rangle = s \left[D\{\psi\} - D\{\phi\} \right] \psi(s)\, \phi(s) \qquad (A.10.2)$$

Substituindo-se $\psi = \dot{\varphi}$ e $\phi = \varphi$ na equação acima, obtemos:

$$\langle \dot{\varphi} | -\nabla^2 + V - E | \varphi \rangle - \langle \varphi | -\nabla^2 + V - E | \dot{\varphi} \rangle = s \left[D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi\} \right] \dot{\varphi}(s)\, \varphi(s)$$

Usando as equações: $\nabla^2 + E_\nu - V | \varphi \rangle = 0$ e $\nabla^2 + E_\nu - V | \dot{\varphi} \rangle = \varphi$, obtemos:

$$- \langle\varphi|\varphi\rangle = s \left[D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi\} \right] \dot{\varphi}(s)\, \varphi(s)$$

$$- 1 = s \left[D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi\} \right] \dot{\varphi}(s)\, \varphi(s)$$

$$D\{\varphi\} - D\{\dot{\varphi}\} = \left[s\, \dot{\varphi}(s)\, \varphi(s) \right]^{-1} \qquad (A.10.3)$$

Substituindo-se $\psi = \dot{\varphi}$ e $\phi = \varphi_n$ na equação (A.10.2), obtemos:

$$\langle\dot{\varphi}\,|-\nabla^2+V-E|\varphi_n\rangle - \langle\varphi_n|-\nabla^2+V-E|\dot{\varphi}\rangle = s\,[D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi_n\}]\,\dot{\varphi}(s)\,\varphi_n(s)$$

Tomando-se $E=E_\nu$ e substituindo-se a equação (A.10.1) na expressão acima, obtemos:

$$\langle\dot{\varphi}\,|-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi_n\rangle = s \left[D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi_n\} \right] \dot{\varphi}(s)\, \varphi_n(s)$$

Como, pela definição dos estados do caroço, $D\{\varphi_n\} = D\{\varphi\}$, obtemos:

$$\langle\dot{\varphi}\,|-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi_n\rangle = s \left[D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi\} \right] \dot{\varphi}(s)\, \varphi_n(s)$$

Substituindo-se, acima, a equação (A.10.3), obtemos:

$$\langle\dot{\varphi}\,|-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi_n\rangle + s \left[s\, \dot{\varphi}(s)\, \varphi(s) \right]^{-1} \dot{\varphi}(s)\, \varphi_n(s) = 0$$

$$\langle\dot{\varphi}\,|-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi_n\rangle + \frac{\varphi_n(s)}{\varphi(s)} = 0$$

Usando a relação: $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ na expressão acima, obtemos:

$$\langle\dot{\varphi}\,|-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi_n\rangle + \frac{\varphi_n(s)}{\varphi(s)} = 0$$

$$\langle\dot{\varphi}\,|H|\varphi_n\rangle - E_\nu \langle\dot{\varphi}\,|\varphi_n\rangle + \frac{\varphi_n(s)}{\varphi(s)} = 0$$

$$E_n \langle \dot{\varphi} \mid \varphi_n \rangle - E_\nu \langle \dot{\varphi} \mid \varphi_n \rangle + \frac{\varphi_n(s)}{\varphi(s)} = 0$$

$$(E_n - E_\nu) \langle \dot{\varphi} \mid \varphi_n \rangle + \frac{\varphi_n(s)}{\varphi(s)} = 0$$

Como $n \neq \nu$ e $\varphi_n(s) << \varphi(s)$, obtemos:

$$\langle \dot{\varphi} \mid \varphi_n \rangle = 0 \qquad \text{(A.10.4)}$$

A relação acima nos dá a ortogonalidade entre $\dot{\varphi}$ e os estados do caroço.

APÊNDICE B

PROVA DA RELAÇÃO: $w_+ = w_- - \Gamma^{1/2}\Delta^{1/2}$

Como vimos (eq. I.2.4a), $\phi_{RL}(D,r) = \varphi_{RL}(r) + w_{RL}(D)\dot{\varphi}_{RL}(r)$ onde, $w_{RL}(D)$ é tal que $\phi_{RL}(D,r)$ tenha derivada logarítmica D em r=s.

A derivada logarítmica de uma função, calculada em r=s, é dada por:

$$D\{f\} = \frac{sf'(s)}{f(s)} \qquad f'(s) = \frac{\partial f}{\partial r}\bigg|_s$$

Através das expressões acima, vamos determinar $w_{RL}(D)$. Para tanto, vamos usar o fato de que a derivada logarítmica de $\phi_{RL}(D,r)$ em r=s deve ter o valor D.

$$D\{\phi_{RL}(D,r)\}\big|_{r=s} = D$$

$$s\,\frac{\phi'_{RL}(D,s)}{\phi_{RL}(D,s)} = s\,\frac{\varphi'_{RL}(s) + w_{RL}(D)\dot{\varphi}'_{RL}(s)}{\varphi_{RL}(s) + w_{RL}(D)\dot{\varphi}_{RL}(s)} = D$$

$$s\,[\varphi'_{RL}(s) + w_{RL}(D)\dot{\varphi}'_{RL}(s)] = D\,\varphi_{RL}(s) + D\,w_{RL}(D)\dot{\varphi}_{RL}(s)$$

$$w_{RL}(D)\,[s\,\dot{\varphi}'_{RL} - D\,\dot{\varphi}_{RL}(s)] = D\,\varphi_{RL}(s) - s\,\varphi'_{RL}(s)$$

$$w_{RL}(D) = -\,\frac{D\,\varphi_{RL}(s) - s\,\varphi'_{RL}(s)}{D\,\dot{\varphi}_{RL}(s) - s\,\dot{\varphi}'_{RL}(s)}$$

$$W_{RL}(D) = -\frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)} \frac{D - D\{\varphi_{RL}\}}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} \qquad (B.1)$$

onde $D\{\varphi_{RL}\} = s \dfrac{\varphi'_{RL}}{\varphi_{RL}}$ e $D\{\dot{\varphi}_{RL}\} = s \dfrac{\dot{\varphi}'_{RL}}{\dot{\varphi}_{RL}}$

As definições de W^-_{RL} e W^+_{RL} são dadas por:

$$W^+_{RL} = W_{RL}(1) \quad e \quad W^-_{RL} = W_{RL}(-1-1)$$

Usando a definição de $W_{RL}(D)$, dada pela equação B.1, obtemos:

$$W^+_{RL} = -\frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)} \frac{1 - D\{\varphi_{RL}\}}{1 - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}}$$

$$W^-_{RL} = -\frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)} \frac{-1-1 - D\{\varphi_{RL}\}}{-1-1 - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}}$$

Das duas relações acima, obtemos:

$$W^-_{RL} - W^+_{RL} = -\frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)} \left[\frac{-1-1 - D\{\varphi_{RL}\}}{-1-1 - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} - \frac{1 - D\{\varphi_{RL}\}}{1 - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} \right]$$

$$W^-_{RL} - W^+_{RL} = -\frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)} \left[\frac{(-1-1-D\{\varphi_{RL}\})(1-D\{\varphi_{RL}\}) - (1-D\{\varphi_{RL}\})(-1-1-D\{\varphi_{RL}\})}{(-1-1 - D\{\dot{\varphi}_{RL}\})(1 - D\{\dot{\varphi}_{RL}\})} \right]$$

$$W^{-}_{RL}-W^{+}_{RL}=\frac{\varphi_{RL}(s)}{\varphi_{RL}(s)}\left[\frac{-\,[1-(-1-1)]\;D\{\varphi_{RL}\}+[1-(-1-1)]\;D\{\varphi_{RL}\}}{(-1-1\;\;-D\{\varphi_{RL}\})(1-D\{\varphi_{RL}\})}\right]$$

$$W^{-}_{RL}-W^{+}_{RL}=(2l+1)\;\frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)}\left[\frac{-\,D\{\dot{\varphi}_{RL}\}+D\{\varphi_{RL}\}}{(-1-1\;\;-D\{\dot{\varphi}_{RL}\})\;(1\;\;-D\{\dot{\varphi}_{RL}\})}\right] \qquad (B.2)$$

Na equação acima, os termos que aparecem no denominador:

$$(-1-1\;\;-D\{\dot{\varphi}_{RL}\})\;\text{e}\;\;(1\;\;-D\{\dot{\varphi}_{RL}\})\;,$$

estão relacionados com Φ^{-}_{RL} e Φ^{+}_{RL}, respectivamente. A seguir, vamos determinar essas relações.

Para tanto, vamos usar a expressão abaixo, mostrada no apêndice A:

$$\langle\psi\,|-\nabla^2+V-E|\phi\rangle-\langle\phi|-\nabla^2+V-E|\psi\rangle=s\;[\;D\{\psi\}-D\{\phi\}\;]\;\psi(s)\;\phi(s) \qquad (A.10.2)$$

Tomando-se $\phi=\varphi_{RL}$, $\psi=\dot{\varphi}_{RL}$ e $E=E_{\nu}$, obtemos:

$$\langle\dot{\varphi}_{RL}|-\nabla^2+V-E_{\nu}|\varphi_{RL}\rangle-\langle\varphi_{RL}|-\nabla^2+V-E_{\nu}|\dot{\varphi}_{RL}\rangle=s[D\{\dot{\varphi}_{RL}\}-D\{\varphi_{RL}\}]\dot{\varphi}_{RL}(s)\varphi_{RL}(s)$$

Usando as propriedades do Apêndice A:

$$(-\nabla^2+V)\,|\varphi\rangle=E_{\nu}|\varphi\rangle \qquad (A.7)$$

$$(-\nabla^2+V-E_{\nu})\,|\varphi\rangle=|\varphi\rangle \qquad (A.8)$$

Obtemos:

$$- \langle \varphi_{RL} | \varphi_{RL} \rangle = s \left[D\{\dot{\varphi}_{RL}\} - D\{\varphi_{RL}\} \right] \dot{\varphi}_{RL}(s)\, \varphi_{RL}(s)$$

Mas, temos que:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \qquad (A.5)$$

Desta forma, obtemos:

$$1 = s \left[D\{\varphi_{RL}\} - D\{\dot{\varphi}_{RL}\} \right] \dot{\varphi}_{RL}(s)\, \varphi_{RL}(s)$$

$$D\{\varphi_{RL}\} - D\{\dot{\varphi}_{RL}\} = \frac{1}{s\, \dot{\varphi}_{RL}(s)\, \varphi_{RL}(s)} \qquad (B.3.1)$$

Vamos substituir a equação acima na expressão de $\phi_{RL}(D,s)$, que, como vimos, é dada por:

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) + W_{RL}(D)\dot{\varphi}_{RL}(s)$$

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) - \frac{\varphi_{RL}(s)}{\dot{\varphi}_{RL}(s)} \frac{D - D\{\varphi_{RL}\}}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} \dot{\varphi}_{RL}(s)$$

onde usamos a equação (B.1), que nos dá a expressão de $W_{RL}(D)$.

A equação acima pode ser reescrita como:

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) - \varphi_{RL}(s) \frac{D - D\{\varphi_{RL}\}}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}}$$

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) \left[1 - \frac{D - D\{\varphi_{RL}\}}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} \right]$$

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) \frac{D\{\dot{\varphi}_{RL}\} - D\{\varphi_{RL}\}}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} \qquad (B.3.2)$$

Substituindo-se a equação (B.3.1) na (B.3.2), obtemos a expressão abaixo:

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) \frac{1}{s\,\varphi_{RL}(s)\dot{\varphi}_{RL}(s)} \frac{1}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}}$$

$$\phi_{RL}(D,s) = [s\,\dot{\varphi}_{RL}(s)\ (D - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1} \qquad (B.3.4)$$

Dessa forma, obtemos para Φ^{-}_{RL} e Φ^{+}_{RL} as seguintes expressões:

$$\Phi^{-}_{RL} = \phi_{RL}(-1-1,s) = [s\,\varphi^{\cdot}_{RL}(s)\ (-1-1 - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1}$$

$$\Phi^{+}_{RL} = \phi_{RL}(1,s) = [s\,\varphi^{\cdot}_{RL}(s)\ (1 - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1}$$

Das equações acima, obtemos finalmente:

$$(-1-1 - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1} = s\,\Phi^{-}_{RL}\ \varphi^{\cdot}_{RL}(s) \qquad (B.3.5)$$

$$(1 - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1} = s\,\Phi^{+}_{RL}\ \varphi^{\cdot}_{RL}(s) \qquad (B.3.6)$$

As relações acima substituidas na expressão de $W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL}$, fornecem:

$$W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL} = (2l+1)\frac{\varphi_{RL}(s)}{\varphi^{\cdot}_{RL}(s)} [D\{\varphi^{\cdot}_{RL}\} - D\{\varphi_{RL}\}]\ [s\,\Phi\,\varphi^{-}_{RL}(s)]\ [s\,\Phi\,\varphi^{+}_{RL}(s)]$$

$$W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL} = \varphi_{RL}(s)(2l+1)\ [D\{\varphi^{\cdot}_{RL}\} - D\{\varphi_{RL}\}]\ s^{2}\,\varphi^{\cdot}_{RL}(s)\,\Phi^{-}\,\Phi^{+}$$

Usando a eq. (B.3.1), que nos dá o valor de $[D\{\dot{\varphi}_{RL}\} - D\{\varphi_{RL}\}]$ obtemos:

$$W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL} = \varphi_{RL}(s)\,(2l+1)\,s^{2}\,\frac{-1}{s\,\varphi_{RL}(s)\,\varphi_{RL}(s)}\,\dot{\varphi}_{RL}(s)\,\Phi^{-}_{RL}\Phi^{+}_{RL}$$

$$W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL} = -(2l+1)\,s\,\Phi^{-}\,\Phi^{+} \qquad (B.4)$$

As definições de $\Delta^{1/2}_{RL}$ e $\Gamma^{1/2}_{RL}$ são dadas por:

$$\Delta^{1/2}_{RL} = \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1}\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2}\Phi^{-}_{RL}$$

$$\Gamma^{1/2}_{RL} = 2(2l+1)\left[\frac{a}{s}\right]^{l}\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2}\Phi^{+}_{RL}$$

De onde obtemos:

$$\Delta^{1/2}_{RL}\,\Gamma^{1/2}_{RL} = (2l+1)\,s\,\Phi^{-}_{RL}\,\Phi^{+}_{RL} \qquad (B.5)$$

Substituindo-se a equação acima na expressão de $W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL}$, dada pela eq. B.4, obtemos:

$$W^{-}_{RL} - W^{+}_{RL} = -(2l+1)\,s\,\Phi^{-}\,\Phi^{+} = -\,\Delta^{1/2}_{RL}\,\Gamma^{1/2}_{RL}$$

$$W^{+}_{RL} = W^{-}_{RL} - \Gamma^{1/2}_{RL}\,\Delta^{1/2}_{RL}$$

Em notação vetorial, obtemos:

$$W^{+} = W^{-} - \Gamma^{1/2}\,\Delta^{1/2} \qquad (B.6)$$

Que era a relação que desejávamos mostrar.

APÊNDICE C

DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE $W(\varphi o, \varphi)$ E $W(K, J)$

O Wronskiano de a e b é definido por:

$$W(a,b) = s^2[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)] \quad \text{ou}$$

$$W(a,b) = s\, a(s)\, b(s)\, [D\{b\}-D\{a\}] \qquad (C.1)$$

onde $D\{f\}$ é a derivada logaritmica definida por:

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

E os valores de K(r) e J(r) (eq. III.1 e III.2) são dados por:

$$K(r)=\left[\frac{r}{a}\right]^{-l-1} \qquad e \qquad J(r) = [2(2l+1)]^{-1}\left[\frac{r}{a}\right]^{l}$$

Onde, por facilidade, suprimimos os índices RL.

Tomando-se a=K(r) e b=J(r) na expressão do wronskiano, obtemos:

$$W(K,J) = W\left[\left[\frac{r}{a}\right]^{-l-1}, [2(2l+1)]^{-1}\left[\frac{r}{a}\right]^{l}\right]$$

$$W(K,J) = [2(2l+1)]^{-1} W\left[\left[\frac{r}{a}\right]^{-l-1}, \left[\frac{r}{a}\right]^{l}\right]$$

$$W(K,J) = [2(2l+1)]^{-1}\, s^2\left[\left[\frac{s}{a}\right]^{-l-1} \frac{l\, s^{l-1}}{a^{l}} + \frac{s^{l-2}\,(l+1)}{a^{-l-1}}\left[\frac{s}{a}\right]^{l}\right]$$

$$W(K,J) = [2(2l+1)]^{-1}[al + (l+1)a]$$

$$W(K,J) = [2(2l+1)]^{-1}[2l+1]a$$

$$W(K,J) = \frac{a}{2} \qquad (C.2)$$

Vamos agora determinar $W(\dot{\varphi}^0,\varphi)$. Para tanto, vamos usar a seguinte identidade determinada no apêndice A:

$$\langle\psi\ |-\nabla^2+V-E|\phi\rangle - \langle\phi\ |-\nabla^2+V-E|\psi\rangle = s\ [\ D\{\psi\} - D\{\phi\}\ ]\ \psi(s)\ \phi(s) \qquad (A.10:2)$$

para $\phi = \dot{\varphi}o$, $\psi = \varphi$ e $E = E_\nu$, temos:

$$\langle\varphi\ |-\nabla^2+V-E_\nu|\dot{\varphi}^0\rangle - \langle\dot{\varphi}^0\ |-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi\rangle = s\ [\ D\{\varphi\} - D\{\dot{\varphi}^0\}\ ]\ \varphi(s)\ \dot{\varphi}^0(s)$$

Comparando-se a equação acima com a definição do wronskiano, dada por C.1, obtemos:

$$\langle\varphi\ |-\nabla^2+V-E|\dot{\varphi}^0\rangle - \langle\dot{\varphi}^0\ |-\nabla^2+V-E_\nu|\varphi\rangle = W(\dot{\varphi}^0,\varphi)$$

No Apêndice A, determinamos que:

$$(-\nabla^2+V)|\varphi\rangle=E_\nu|\varphi\rangle \qquad (A.7)$$

Das duas expressões acima, obtemos:

$$\langle\varphi\ |-\nabla^2+V-E|\dot{\varphi}^0\rangle = W(\dot{\varphi}^0,\varphi) \qquad (C.3)$$

Por definição, $\dot{\varphi}^0$ é dado por:

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^0$$

De onde obtemos que:

$$-\nabla^2+V-E|\dot{\varphi}_0\rangle = (-\nabla^2+V-E)\,[\,|\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle_0{}^0]$$

$$= (-\nabla^2+V-E)|\dot{\varphi}\rangle + (-\nabla^2+V-E)|\varphi\rangle_0{}^0$$

Substituindo na equação acima as seguintes relações do Apêndice A:

$$(-\nabla^2+V)|\varphi\rangle = E_\nu|\varphi\rangle \qquad (A.7)$$

$$(-\nabla^2+V-E_\nu)|\dot{\varphi}\rangle = |\varphi\rangle \qquad (A.8)$$

Obtemos:

$$-\nabla^2+V-E|\dot{\varphi}^0\rangle = |\varphi\rangle \qquad (C.4)$$

Substituindo-se a relação acima na eq. C.3, obtemos:

$$W(\dot{\varphi}^0,\varphi) = \langle\varphi\,|-\nabla^2+V-E|\dot{\varphi}^0\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle$$

Do apêndice A:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1 \qquad (A.5)$$

De onde obtemos, finalmente, que:

$$W(\dot{\varphi}^0,\varphi) = 1 \qquad (C.5)$$

APÊNDICE D

VERIFICAÇÃO DE QUE OS PARÂMETROS Q_{ort}, Δ_{ort} e C_{ort} SÃO IGUAIS, RESPECTIVAMENTE, AOS PARÂMETROS Q, Δ E C

Obtidos no formalismo usual, e que se encontram tabelados na literatura.

No capítulo IV, vemos que, para uma base genérica $|\bar{X}>^{\infty}$, o parâmetro $\bar{o}$ pode ser escrito como (eq. IV.1.12):

$$\bar{o} = -\frac{W(\bar{J},\dot{\varphi})}{W(\bar{J},\varphi)} = -\frac{W(J,\dot{\varphi})-W(K,\dot{\varphi})\bar{Q}}{W(J,\varphi)-W(K,\varphi)\bar{Q}}$$

No caso específico da base ortogonal, a relação acima fica:

$$o^{ort} = -\frac{W(J^{ort},\dot{\varphi})}{W(J^{ort},\varphi)} = -\frac{W(J,\dot{\varphi})-W(K,\dot{\varphi})Q^{ort}}{W(J,\varphi)-W(K,\varphi)Q^{ort}} = 0$$

De onde obtemos:

$$Q^{ort} = \frac{W(J,\dot{\varphi})}{W(K,\dot{\varphi})} \qquad (D.1)$$

Vamos, a seguir, calcular $W(J,\dot{\varphi})$ e $W(K,\dot{\varphi})$.

A definição do wronskiano de duas funções, é dada por:

$$W(a,b) = s\ a(s)\ b(s)\ [D\{b\}-D\{a\}] \qquad (C.1)$$

onde $D\{f\}$ é a derivada logarítmica definida por:

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

E os valores de K(r) e J(r) são dados por:

$$K(r)=\left(\frac{r}{a}\right)^{-l-1} \qquad e \qquad J(r) = [2(2l+1)]^{-1}\left(\frac{r}{a}\right)^{l}$$

Onde suprimimos os índices RL.

Tomando-se a=J(r) e b=$\dot{\varphi}$(r) na expressão do wronskiano, obtemos:

$$W(J(r),\dot{\varphi}(r)) = W\left[[2(2l+1)]^{-1}\left(\frac{r}{a}\right)^{l},\ \dot{\varphi}(r)\right]$$

$$W(J(r),\dot{\varphi}(r)) = [2(2l+1)]^{-1}W\left[\left(\frac{r}{a}\right)^{l},\ \dot{\varphi}(r)\right]$$

$$W(J(r),\dot{\varphi}(r)) = [2(2l+1)]^{-1}\ s\left(\frac{s}{a}\right)^{l}\dot{\varphi}(s)\left[\ D\{\dot{\varphi}(s)\}-\ s\ \frac{l\ s^{l-1}}{a^{l}}\ \left(\frac{s}{a}\right)^{-l}\right]$$

$$W(J(r),\dot{\varphi}(r)) = [2(2l+1)]^{-1}\ s\left(\frac{s}{a}\right)^{l}\dot{\varphi}(s)\ [\ D\{\dot{\varphi}(s)\}-\ 1\ ] \qquad (D.2)$$

Tomando-se a=K(r) e b=$\dot{\varphi}$(r) na expressão do wronskiano, obtemos:

$$W(K(r),\dot{\varphi}(r)) = W\left[\left(\frac{r}{a}\right)^{-l-1},\ \dot{\varphi}(r)\right]$$

$$W(K(r),\dot{\varphi}(r)) = s\left(\frac{s}{a}\right)^{-l-1}\dot{\varphi}(s)\left[\ D\{\dot{\varphi}(s)\}-\ s\ \frac{s^{-l-2}\ (-l-1)}{a^{-l-1}}\ \left(\frac{s}{a}\right)^{l+1}\right]$$

$$W(K(r),\dot{\varphi}(r)) = s\left(\frac{s}{a}\right)^{-l-1}\dot{\varphi}(s)\ [D\{\dot{\varphi}(s)\}+\ (l+1)\ ] \qquad (D.3)$$

Substituindo-se as expressões dos wronskianos W(J(r),$\dot{\varphi}$(r)) e W(K(r),$\dot{\varphi}$(r)) (eqs.D.2 e D.3) na expressão de Q_{ort} (eq. D.1), obtemos:

$$Q^{ort} = \frac{W(J,\dot{\varphi})}{W(K,\dot{\varphi})} = \frac{[2(2l+1)]^{-1}\, s\left(\frac{s}{a}\right)^{l}\, \dot{\varphi}(s)\, [\, D\{\dot{\varphi}(s)\} - 1\,]}{s\left(\frac{s}{a}\right)^{-l-1}\, \dot{\varphi}(s)\, [D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\,]}$$

$$Q^{ort} = \left(\frac{s}{a}\right)^{2l+1} \frac{1}{2(2l+1)} \frac{[\, D\{\dot{\varphi}(s)\} - 1\,]}{[D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\,]} \qquad (D.4)$$

Vamos compara a expressão acima com Q do formalismo usual. Para tanto vamos escrever D.4 em termos de Φ_- e Φ_+.

No apêndice C, vemos que Φ_- e Φ_+ podem ser escritas através das expressões (B.3.5 e B.3.6):

$$(-l-1 \;-\; D\{\varphi_{RL}\})\,]^{-1} = s\, \Phi^{-}_{RL}\, \dot{\varphi}_{RL}(s)$$

$$(l \;-\; D\{\varphi_{RL}\})\,]^{-1} = s\, \Phi^{+}_{RL}\, \dot{\varphi}_{RL}(s)$$

Das relações acima, obtemos:

$$\frac{[\, D\{\dot{\varphi}(s)\} - 1\,]}{[D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\,]} = \frac{\Phi^{-}}{\Phi^{+}} \qquad (D.5)$$

Substituindo-se D.5 em D.4, obtemos:

$$Q^{ort} = \left(\frac{s}{a}\right)^{2l+1} \frac{1}{2(2l+1)} \frac{\Phi^{-}}{\Phi^{+}} \qquad (D.6)$$

O valor de Q, relativo ao formalismo usual, pode ser calculado através das expressões de $\Delta^{1/2}$ e $\Gamma^{1/2}$ onde As definições de $\Delta_{RL}^{1/2}$

$$Q^{ort} = \frac{W(J,\dot{\varphi})}{W(K,\dot{\varphi})} = \frac{[2(2l+1)]^{-1}\, s\left[\frac{s}{a}\right]^{l}\, \dot{\varphi}(s)\ [\ D\{\dot{\varphi}(s)\} - 1\ ]}{s\left[\frac{s}{a}\right]^{-l-1}\, \dot{\varphi}(s)\ [D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\ ]}$$

$$Q^{ort} = \left[\frac{s}{a}\right]^{2l+1} \frac{1}{2(2l+1)} \frac{[\ D\{\dot{\varphi}(s)\} - 1\ ]}{[D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\ ]} \qquad (D.4)$$

Vamos compara a expressão acima com Q do formalismo usual. Para tanto vamos escrever D.4 em termos de Φ- e Φ+.

No apêndice C, vemos que Φ- e Φ+ podem ser escritas através das expressões (B.3.5 e B.3.6):

$$(-l-1 \ - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1} = s\ \Phi^{-}_{RL}\ \dot{\varphi}_{RL}(s)$$

$$(l \ - D\{\varphi_{RL}\})\ ]^{-1} = s\ \Phi^{+}_{RL}\ \dot{\varphi}_{RL}(s)$$

Das relações acima, obtemos:

$$\frac{[\ D\{\dot{\varphi}(s)\} - 1\ ]}{[D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\ ]} = \frac{\Phi^{-}}{\Phi^{+}} \qquad (D.5)$$

Substituindo-se D.5 em D.4, obtemos:

$$Q^{ort} = \left[\frac{s}{a}\right]^{2l+1} \frac{1}{2(2l+1)} \frac{\Phi^{-}}{\Phi^{+}} \qquad (D.6)$$

O valor de Q, relativo ao formalismo usual, pode ser calculado através das expressões de $\Delta^{1/2}$ e $\Gamma^{1/2}$ onde As definições de $\Delta_{RL}^{1/2}$

e $\Gamma_{RL}^{1/2}$ são dadas por (eqs. II.2.17 e II.2.18):

$$\Delta_{RL}^{1/2} = \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1} \left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \Phi_{RL}^{-}$$

$$\Gamma_{RL}^{1/2} = 2(2l+1)\left[\frac{a}{s}\right]^{l} \left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \Phi_{RL}^{+} = Q_{RL}^{-1} \Delta_{RL}^{1/2}$$

De onde obtemos que Q é dado por:

$$Q = \left[\frac{s}{a}\right]^{2l+1} \frac{1}{2(2l+1)} \frac{\Phi_{-}}{\Phi_{+}} \qquad (D.7)$$

Comparando as equações D.6 e D.7, verificamos que:

$$Q^{ort} = Q \,, \qquad \text{c.q.d.}$$

Vamos, agora, verificar que $\Delta^{ort} = \Delta$.

No capitulo IV, vemos que Δ^{ort} é definido através da relação (IV.1.17):

$$\Delta^{ort\ 1/2} = -\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} W(K,\dot{\varphi})^{-1}$$

Onde $W(K,\dot{\varphi})$, como vimos na eq.D.3, tem a forma:

$$W(K(r),\dot{\varphi}(r)) = s\left[\frac{s}{a}\right]^{-l-1} \dot{\varphi}(s)\ [D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\ ] \qquad (D.3)$$

Ou seja, Δ^{ort} é dado por:

$$\Delta^{ort\ 1/2} = -\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \frac{1}{s} \left(\frac{a}{s}\right)^{-l-1} \frac{1}{\dot{\varphi}(s)} \cdot \frac{1}{[D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)]} \qquad (D.8)$$

Vamos relacionar a expressão acima com funções Φ^- e Φ^+, como fizemos no cálculo de Q^{ort}. Para tanto, vamos usar a expressão deduzida no apêndice B:

$$\phi_{RL}(D,s) = \varphi_{RL}(s) \frac{D\{\dot{\varphi}_{RL}\} - D\{\varphi_{RL}\}}{D - D\{\dot{\varphi}_{RL}\}} \qquad (B.3.2)$$

De onde podemos escrever:

$$\Phi^- = \phi(-l-1,s) = \varphi(s) \frac{D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi\}}{-l-1 - D\{\varphi\}}$$

$$\Longrightarrow [D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)] = \varphi(s) \frac{D\{\dot{\varphi}\} - D\{\varphi\}}{\Phi^-} \qquad (D.9)$$

Substituindo-se na expressão de $\Delta^{ort\ 1/2}$, dada por D.8, obtemos:

$$\Delta^{ort\ 1/2} = -\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \frac{1}{s} \left(\frac{a}{s}\right)^{-l-1} \frac{\Phi^-}{\dot{\varphi}(s)\,\varphi(s)\,[D\{\dot{\varphi}(s) - D\{\varphi(s)\}]}$$

$$\Delta^{ort\ 1/2} = -\left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \left(\frac{a}{s}\right)^{-l-1} \frac{\Phi^-}{-W[\dot{\varphi}(s),\ \varphi(s)]}$$

$$\Delta^{ort\ 1/2} = \left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \left(\frac{a}{s}\right)^{-l-1} \frac{\Phi^-}{W[\dot{\varphi}(s),\ \varphi(s)]}$$

Mas, como vemos no Apêndice A, $W[\dot{\varphi}(s),\ \varphi(s)] = 1$.

Dessa forma, obtemos:

$$\Delta^{ort\ 1/2} = \left[\frac{a}{2}\right]^{1/2} \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1} \Phi^{-}$$

A expressão de Δ no formalismo usual é dada por (eq. II.2.17):

$$\Delta^{1/2} = \left[\frac{a}{s}\right]^{-l-1} \left[\frac{a}{2}\right]^{/2} \Phi^{-}$$

Comparando as duas expressões acima, obtemos, finalmente, que:

$$\Delta^{ort} = \Delta \qquad \text{c.q.d.}$$

Vamos, agora, verificar que $C^{ort} = C$.

Para tanto, vamos usar a definição de C^{ort}, dada no capítulo IV pela expressão (IV.1.16):

$$C^{ort} = E_{\nu} \frac{-W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi})} \qquad (D.10)$$

O valor de $W(K,\dot{\varphi})$, como já determinamos (eq. D.3), é dado por:

$$W(K,\dot{\varphi}) = s\left[\frac{s}{a}\right]^{-l-1} \dot{\varphi}(s)\ [D\{\dot{\varphi}(s)\} + (l+1)\ ]$$

Vamos, agora, calcular $W(K,\varphi)$.

$$W(K,\varphi) = W\left[\left[\frac{r}{a}\right]^{-l-1},\ \varphi(r)\right]$$

$$W(K,\varphi) = s\left[\frac{s}{a}\right]^{-l-1} \varphi(s)\left[\ D\{\varphi(s)\} - s\ \frac{s^{-l-2}\ (-l-1)}{a^{-l-1}}\ \left[\frac{s}{a}\right]^{l+1}\right]$$

$$W(K,\varphi) = s\left[\frac{s}{a}\right]^{-l-1} \varphi(s)\ [D\{\varphi(s)\} + (l+1)\ ] \qquad (D.11)$$

Substituindo-se as expressões de $W(K,\dot{\varphi})$ e $W(K,\varphi)$ na equação D.10, obtemos:

$$C^{ort} = E_\nu - \frac{W(K,\varphi)}{W(K,\dot{\varphi})} = E_\nu - \frac{s\left(\frac{s}{a}\right)^{-l-1}\varphi(s)\,[D\{\varphi(s)\}+(l+1)]}{s\left(\frac{s}{a}\right)^{-l-1}\dot{\varphi}(s)\,[D\{\dot{\varphi}(s)\}+(l+1)]}$$

$$C^{ort} = E_\nu - \frac{\varphi(s)\,[D\{\varphi(s)\}+(l+1)]}{\dot{\varphi}(s)\,[D\{\dot{\varphi}(s)\}+(l+1)]} \qquad (D.12)$$

No apêndice B, vimos que:

$$w^- = -\frac{\varphi(s)}{\dot{\varphi}(s)}\,\frac{-l-1-D\{\varphi\}}{-l-1-D\{\dot{\varphi}\}} \Longrightarrow w^- = -\frac{\varphi(s)}{\dot{\varphi}(s)}\,\frac{D\{\varphi\}+l+1}{D\{\dot{\varphi}\}+l+1}$$

Substituindo-se a expressão acima na equação D.12, obtemos:

$$C^{ort} = E_\nu + w^- \qquad (D.13)$$

Como C é dado por (eq. II.2.43):

$$C = E_\nu + w^-$$

Obtemos, finalmente, que:

$$C^{ort} = C \qquad \text{c.q.d}$$

REFERÊNCIAS

(1) W. A. Harrison, "Eletronic Structure and Properties of Solids" (W. H. Freeman and Co., San Fransisco, 1980).

(2) R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly, and J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. 29, 868(1972).

(3) J. Friedel, "The Physics of Metals", ed. J. M. Ziman, Cambrige Press, New York, 525.

(4) S. N. Khanna and F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B21, 1412(1980).

(5) S. Frota-Pessôa, Phys. Rev B28, 3753(1983).

(6) S. Frota-Pessôa, J. Phys. F: Met. Phys. 15, 287(1985).

(7) H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, J. Phys. F: Met. Phys. 15, (1985).

(8) J. Duarte Jr. and S. Frota-Pessôa, Zeit. Phys. Chem. 157, 503(1988).

(9) A. L. Yeyati and M. Weissmann, Phys. Rev. B35, 2714(1987).

(10) O. K. Andersen: Phys. Rev. B12, 3060(1975).

(11) D. R. Hamann: Phys. Rev. Lett., 46, 1227(1981).

(12) J. W. Wilkens: Solid State Commun., 42, 365(1982).

(13) O. K. Andersen: Solid State Commun., 13, 133(1973).

(14) H. L. Skriver: The LMTO Method (Berlim,1984).

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

(16) J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev 94, 1498(1954).

(17) O. K. Andersen and O. Jepsen: Phys. Rev. Lett.,53, 2571(1984).

(18) O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel,"Highlights Condensed Matter Theory (North Holland, Amsterdam, 1985).

(19) J. C. Slater: Phys. Rev 51, 151(1937).

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

(21) O. K. Andersen, "The Eletronic Structure of Complex Systems", ed. Phariseau and W. M. Temmerman (Plenum Publishing Corporation,1984)

(22) M. Sob, O. Jepsen and O.K Andersen, Comunicação Privada.

(23) R. Haydock, in "Solid State Physics", vol. 35, ed. H.

Ehrenreich, FSeitz and D. Turnball (Academic Press, New York, 1980).

(24) R. Haydock, in "Excitations in Disordered Systems", ed. M. L. Thorpe (Plennum Press, New York, 1982).

(25) R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly, J. Phys. C8, 2591(1975).

(26) J. Duarte Jr., "Influência de Ordem Química de Curto Alcance na Densidade de Estados em α-ZrNi", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP.

(27) N. Beer and D. G. Pettifor, "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. W. Temmermon and P. Phariseau, Plennum, New York, 1984.

(28) V. L. Moruzzi, Comunicação Privada.

(29) S. Frota-Pessôa, "Cálculo de Densidade de Estados de Ligas Binárias Amorfas de Metais de Transição: uma Aplicação a α-ZrCu e α-ZrNi" - Tese de Livre-Docência apresentada ao Instituto de Física da USP.

(30) J. D. Bernal, J. Manson and K. R. Kinight, Nature 194, 958(1962).

(31) J. L. Finney, "Diffraction Studies on Non-Cristalline Substances", ed. W. J. Oiville and J. Hargittar (Elsevier, Amsterdam, 1981).

(32) S. S. Jaswal, W. Y. Ching, D. S. Sellmyier and P. Edwardson, Solid State Comm. 42, 247(1982)

(33) T. Fujiwara: J. Non-Cyst. Solids, 61-62, 1039(1984).

(34) G. Gladstone, M. A. Jensen and J. R. Schieffer, "Superconductivity", vol. 2, ed. R. D. Parks (Mariel Dekker, New York, 1969).

(35) W. L. Johnson, Journal de Physique C8, 731(1980).

(36) W. Myakawa, "Densidade de Estados em Ligas Amorfas de Mo-Ru", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP(1985).

(37) J. Duarte Jr., Comunicação Privada.