

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

"MÉTODO AUTOCONSISTENTE DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS
SPIN POLARIZADO DE ESPAÇO DIRETO"

SBI-IFUSP



305M810T4593

JAIME DUARTE JÚNIOR

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Física do
Estado Sólido.

Maria Gomes
Chiane
João Roberto

Sônia Inata Jessôa

Trabalho parcialmente financiado pela FAPESP e CNPq.

SÃO PAULO

1991



5315
D812m
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Duarte Júnior, Jaime

Método autoconsistente de primeiros princípios spin
polarizado de espaço direto. São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Insti-
tuto de Física. Departamento de Física dos Materiais e
Mecânica.

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

Unitermos: 1. Distribuição de momentos magnéticos;
2. Estrutura eletrônica via espaço direto; 3. Impureza
magnética em metais.

USP/IF/SBI - 27/91

AGRADEÇO,

à Sonia, pela orientação, disposição, apoio e, principalmente, paciência. Creio que nesses oito anos de convivência muita coisa boa aconteceu;

à Helena, pelas discussões e acompanhamento diário desde o início do mestrado;

ao Pascoal, pelo grande auxílio com os programas e computadores. Sem esse auxílio, as coisas seriam mais difíceis;

à Sandra, pela proveitosas discussões e simpatia. Pessoas boas assim são raras;

ao Jorge, pelo auxílio com os editores e pela nipônica paciência com a qual me aguentou todos estes anos;

ao Iran, pela ajuda com a confecção final do texto;

à Cláudia, Valquíria e Virgínia, por tornar o cotidiano no departamento mais brilhante; e por fim

aos professores O. Jepsen e Hans Novak, pelas importantes discussões durante as suas visitas ao Brasil.

ÍNDICE

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	11
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I: FORMALISMO LMTO-ASA.....	6
I.1 - MÉTODOS LINEARES.....	6
I.2 - NA BASE CANÔNICA.....	12
I.3 - NUMA BASE GENÉRICA.....	24
CAPÍTULO II: MÉTODO DE RECORRÊNCIA.....	38
CAPÍTULO III: MÉTODO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS AUTOCONSISTENTE SPIN POLARIZADO DE ESPAÇO DIRETO.....	46
III.1 - PROCEDIMENTO DE ESPAÇO RECÍPROCO.....	46
III.2 - PROCEDIMENTO DE ESPAÇO DIRETO.....	52
CAPÍTULO IV: CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS LIGAS CRISTALINAS FeNi ₃ E FeMn.....	60
IV.1 - MÉTODO PARAMETRIZADO SPIN POLARIZADO DE ESPAÇO DIRETO.....	60
IV.2 - RESULTADOS VIA MÉTODO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE ESPAÇO DIRETO.....	63
CAPÍTULO V: DISTRIBUIÇÃO DE MOMENTOS MAGNÉTICOS PARA UMA IMPUREZA DE Fe NUMA MATRIZ DE Cu.....	71
CONCLUSÕES.....	82
APÊNDICES: A - PROPRIEDADES DAS ONDAS PARCIAIS.....	85
B - OBTENÇÃO DE $w(k, j)$ E $w(\psi^0, \varphi)$	87
C - RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE POTENCIAL DAS BASES ORTOGONAL E MAIS LOCALIZADA.....	89
REFERÊNCIAS.....	92

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos um método baseado no formalismo LMTO-ASA (combinação linear de orbitais "muffin-tin" na aproximação de esfera atômica) e no método de recorrência, que possibilita cálculos autoconsistentes de primeiros princípios com polarização de spin no espaço direto. Para testar o método, calculamos a estrutura eletrônica dos sistemas FeNi_3 (ferromagnético) e FeMn (antiferromagnético). Os resultados mostraram boa concordância com os obtidos por outros métodos. A fim de ilustrar o método aplicado a um sistema não-periódico, calculamos a estrutura eletrônica e a distribuição local de momentos magnéticos para um sistema constituído de uma impureza substitucional de Fe numa matriz de Cu. Nossos resultados para momento magnético e densidade de estados local para o sítio de impureza, concordam bem com resultados via método KKR-função de Green e experimentais, da literatura.

O método aqui descrito é bastante flexível e é muito útil na obtenção de momentos magnéticos locais em sistemas complexos.

ABSTRACT

In this work, we present an approach based on the linear muffin-tin orbital (LMTO) formalism in the atomic sphere approximation (ASA) and on the recursion method which allows us to perform first principles calculations in real space. To test the method, we obtain the electronic structure of ferromagnetic FeNi_3 and antiferromagnetic FeMn . The results compare well with those obtained by other methods. To illustrate the scheme applied to a non periodic system, we calculate the electronic structure and local magnetic moments for a substitutional impurity of Fe in a Cu host. Our results for the magnetic moment and local density of states at the Fe site, agree well with KKR-Green functions and experimental results in the literature.

The scheme described here is extremely flexible and is very useful to obtain local distribution of magnetic moments in complex metallic systems.

INTRODUÇÃO

Atualmente variados métodos de cálculos de estrutura de bandas estão disponíveis na literatura e descrevem a estrutura eletrônica de metais puros e compostos simples detalhadamente^(1,2). No entanto, novos materiais com as mais variadas aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidos e, via de regra, não apresentam composição estrutural simples pelo fato de, ou possuírem celas primitivas com um grande número de átomos, ou por terem sido obtidos pela introdução de desordem estrutural, quer seja ela local (no caso de impurezas), ou total (no caso de sistemas amorfos).

Se por um lado, estruturas periódicas com um pequeno número de átomos por cela primitiva permitem a utilização dos precisos métodos de espaço recíproco existentes, estruturas, mesmo periódicas, com um grande número de átomos por cela, inibem a utilização destes métodos, porque o custo computacional de um método autoconsistente de espaço recíproco varia com potências entre 2 e 3 com o número de átomos por cela. Dessa forma, um material com 10 átomos por cela aumenta o custo computacional em cerca de 300 vezes quando comparado ao custo de um cálculo de uma estrutura com apenas um átomo por cela. Esse aumento pode atingir cifras absurdas quando lembramos que ligas ternárias de $R_2Fe_{14}B$, onde R é um terra-rara, têm 68 átomos por cela primitiva (aumento de aproximadamente 3.8×10^4 vezes em relação ao custo de um átomo). Essa classe de ligas ternárias é um bom exemplo do desenvolvimento e importância dos sistemas complexos atualmente.

Surgidos em 1984, essa classe de materiais apresentou os mais altos valores de produto energético $(BH)_{\max}$, da ordem de 40 MGOe para $Nd_2Fe_{14}B$, em quase 100 anos de pesquisas na obtenção de ímãs permanentes. O produto energético dessas ligas é aproximadamente 2 vezes maior que os obtidos para ímãs de $SmCo_5$ ($(BH)_{\max} = 20$ MGOe), considerados o grande avanço da década de 70 nesta área de ímãs permanentes, e é cerca de 8 vezes maior que o das ligas envolvendo Al, Fe, Co, Ni (alnico) - $(BH)_{\max} = 5$ MGOe - dos anos 40. Uma estimativa do máximo produto energético que pode ser obtido para $Nd_2Fe_{14}B$ aponta o valor 64 MGOe. Comparando com os 50 MGOe de produto energético obtidos em laboratório, temos uma idéia do grande desenvolvimento que essa classe de materiais atingiu em poucos anos de existência. Esse grande avanço na área experimental não foi acompanhado pela teoria devido à dificuldade em se tratar estruturas com um grande número de átomos por cela primitiva, como dito acima. Os cálculos de propriedades eletrônicas nesses materiais encontrados na literatura^(3,6) fazem uso, em geral, de um tratamento parametrizado para tratar os elétrons d, desprezando hibridizações e as bandas s e p do B, além de lançar mão de parâmetros ajustáveis. Os resultados obtidos conseguem reproduzir aspectos qualitativos do comportamento eletrônico, mas para uma descrição quantitativa precisamos de um método melhor. Cálculos de primeiros princípios para $R_2TM_{14}B$, com $R = Nd, Y$ e $TM = Fe, Co$, foram desenvolvidos utilizando, no entanto, um potencial não autoconsistente⁽⁷⁾.

Se métodos de espaço recíproco são proibitivos ou

inaplicáveis para sistemas complexos, temos como alternativa o desenvolvimento de um método de cálculo via espaço direto. Métodos utilizando o espaço direto, além de serem fisicamente mais transparentes e de não requererem periodicidade, apresentam uma dependência linear do custo computacional com o número de átomos a ser tratado. No entanto, esses métodos necessitam lançar mão de parametrizações semi-empíricas de confiabilidade duvidosa.

Anteriormente⁽⁸⁾, fizemos cálculos de estrutura eletrônica para ligas amorfas envolvendo metais de transição via espaço direto utilizando uma hamiltoniana "tight-binding" parametrizada segundo procedimento de Harrison⁽⁹⁾ para descrever os elétrons d, desprezando-se hibridizações. Esses cálculos apresentaram bons resultados para densidade de estados total no nível de Fermi e energia de ligação⁽¹⁰⁾. No entanto, para propriedades que, como o momento magnético, variam localmente, uma melhor descrição das bandas levando em conta hibridizações é necessária. Com o desenvolvimento do método LMTO-ASA numa representação localizada⁽¹¹⁾, surge pela primeira vez a possibilidade de descrever os orbitais s e p e suas hibridizações numa forma "tight-binding". Como nessa representação os orbitais têm um caráter fortemente localizado, podemos utilizar o método de recorrência para fazer cálculos com polarização de spin para obter a estrutura eletrônica de sistemas metálicos no espaço direto, via um procedimento de primeiros princípios.

Baseado na nossa experiência anterior, desenvolvemos neste trabalho um método autoconsistente de primeiros princípios

com polarização de spin no espaço direto, baseado no método LMTO na representação "tight-binding" e no método de recorrência de Haydock⁽¹²⁾, para a obtenção da distribuição local de momentos magnéticos em sistemas metálicos. Por ser implementado no espaço direto, não requer periodicidade e possui uma dependência linear do custo computacional com o aumento do número de átomos a ser tratado podendo, portanto, ser aplicado a sistemas complexos.

No capítulo I, dividido em três seções, apresentamos o formalismo LMTO-ASA. Na seção I.1 explicamos, em linhas gerais, a filosofia dos métodos lineares; na seção I.2, descrevemos o método LMTO-ASA em termos de uma base canônica e na seção I.3, apresentamos o formalismo LMTO-ASA descrito em termos de uma base genérica e para duas bases em particular: uma base ortogonal e outra que acarreta numa descrição "tight-binding" para os orbitais.

No capítulo II, fazemos uma breve revisão do método de recorrência, utilizado para a obtenção da estrutura eletrônica no espaço direto.

No capítulo III, descrevemos como a obtenção da estrutura eletrônica é feita tanto no desenvolvimento autoconsistente de espaço recíproco (seção III.1), como no desenvolvimento autoconsistente de primeiros princípios de espaço direto, por nós proposto.

No capítulo IV, apresentamos cálculos com polarização de spin, da estrutura eletrônica via método de espaço direto para dois sistemas cristalinos, FeNi_3 e FeMn , e comparamos com

resultados via LMT0-ASA de espaço recíproco para duas aproximações diferentes para a hamiltoniana. O objetivo destes cálculos é verificar a precisão e aplicabilidade do método de espaço direto.

Testado o método aplicamos, no capítulo V, o método de espaço direto para a obtenção da distribuição de momentos magnéticos num sistema não-periódico, constituído de uma impureza de Fe numa matriz de Cu e, finalmente, apresentamos as conclusões a que chegamos com este trabalho.

I.1 - MÉTODOS LINEARES

Os métodos tradicionais para a resolução do problema eletrônico podem ser divididos em duas classes: métodos usando funções de base fixas, como o LCAO⁽¹³⁾, e métodos que expandem as funções de onda em termos de ondas parciais dependentes da energia e do potencial, como o KKR⁽¹⁴⁾. A principal vantagem dos métodos usando funções de base fixas é que o problema eletrônico reduz-se a um problema algébrico de autovalores:

$$(H-EO)u = 0 \quad (I.1.1)$$

onde a matriz hamiltoniana H e a matriz de overlap O são independentes da energia. Em unidades atômicas, temos:

$$H_{ij} = \langle \chi_i | -\nabla^2 + V | \chi_j \rangle \quad (I.1.2)$$

$$O_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (I.1.3)$$

A função de onda ψ_j pode ser expandida em termos das funções de base através de uma combinação linear dada pelos coeficientes u_{ij} , soluções do problema de autovalores:

$$\psi_j \approx \sum_i \chi_i u_{ij} \quad (I.1.4)$$

No entanto, o conjunto de funções de base deve ser grande para ser completo, dificultando um cálculo de primeiros princípios.

Nos métodos usando expansão em ondas parciais^(14,15), o potencial dentro da esfera é tomado como esfericamente simétrico e a equação de Schrödinger é separável. Um potencial dessa forma é o potencial "muffin-tin", mostrado na figura I.1.

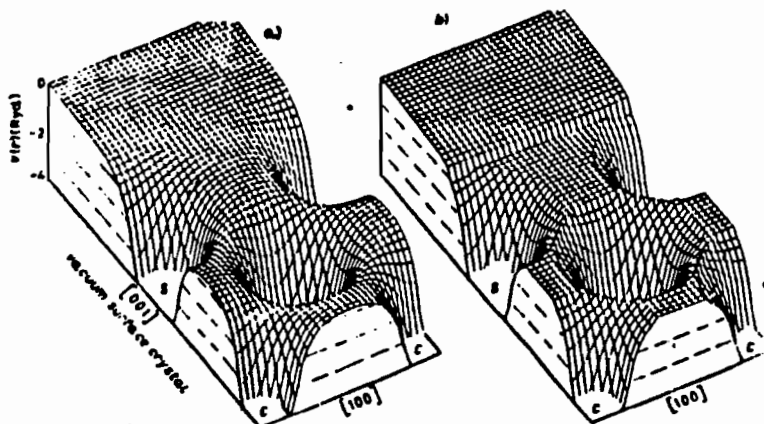


FIGURA I.1 - a-) Exemplo de potencial real
b-) Potencial "muffin-tin"

Para um potencial esfericamente simétrico, as funções de onda dentro da esfera podem ser escritas como:

$$\psi(E, \mathbf{r}) = \sum_{R,L} \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) b_{R,L} \quad (I.1.5)$$

onde a onda parcial é definida como:

$$\phi_{R,L}(E, \mathbf{r}_R) \equiv \phi_{RL}(E, r_R) Y_L(r_R) \quad (I.1.6)$$

com $\mathbf{r}_R = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ e $L = l, m$.

A parte radial $\phi_{R,L}(E, r_R)$ é obtida por integração

numérica da equação de Schrödinger. As energias de um elétron E_j são os valores de E para os quais os coeficientes de expansão $b_{R,L}$ tornam a expansão em ondas parciais contínua e diferenciável na superfície da esfera. Embora os vários métodos difiram na maneira de tratar os interstícios, essa condição de continuidade resulta em um conjunto de equações lineares homogêneas:

$$M(E)b = 0 \quad (I.1.7)$$

com uma matriz secular M que, em contraste com a matriz $(H-EO)$, tem uma complicada dependência não-linear com a energia. Por isso, as energias de um elétron E_j e os coeficientes $b_{R,L,j}$ devem ser calculados separadamente, achando-se primeiro as raízes do determinante e resolvendo-se então as equações lineares. A expansão em ondas parciais gera soluções de precisão arbitrária para o potencial "muffin-tin" e para sistemas densamente empacotados, isto torna os métodos de ondas parciais mais precisos que qualquer método tradicional de base fixa. Contudo, mesmo para matrizes $M(E)$ não muito grandes, a resolução do problema requer ordens de grandeza a mais de tempo computacional que a solução do problema de autovalores (I.1.1).

A fim de combinar as vantagens de ambos os métodos, O. K. Andersen desenvolveu os chamados métodos lineares⁽¹⁶⁾. Os métodos lineares usam funções de base independentes da energia derivadas de ondas parciais. Dessa forma, a utilização de um conjunto de funções de base fixas torna o problema de achar os estados de um elétron um

problema algébrico de autovalores, com precisão arbitrária garantida pela descrição em termos de ondas parciais.

Aqui apresentaremos o método LMTO (combinação linear de orbitais "muffin-tin") na aproximação de esfera atômica (ASA)^(11,17,18,19). No LMTO, escrevemos as funções de onda em termos de uma base $|\chi_{R,L}\rangle^0$, constituída de funções de base $|\chi_{R,L}^0\rangle$ relacionadas ao orbital e ao sítio R. Cada função de base $|\chi_{R,L}^0\rangle$ é obtida considerando-se isoladamente a esfera situada no sítio R. A parte da função de base situada dentro da esfera atômica é definida a partir de uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r_R)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r_R)$, onde

$$\varphi_{RL}(r_R) = \varphi_{RL}(E_\nu, r_R) \quad (I.1.8)$$

e

$$\dot{\varphi}_{RL}(r_R) = \left. \frac{\partial \varphi_{RL}(E, r_R)}{\partial E} \right|_{E = E_\nu} \quad (I.1.9)$$

ou seja, são definidas a partir de ondas parciais e sua derivada em relação à energia avaliadas em torno de uma dada energia E_ν , de interesse. São utilizadas ondas parciais normalizadas, ou seja (em notação vetorial):

$$\langle \varphi(E) | \varphi(E) \rangle = 1 \quad (I.1.10)$$

Com essa escolha de ondas parciais, obtemos funções φ e $\dot{\varphi}$ ortogonais entre si, como demonstrado no apêndice A, ou seja:

$$\langle \varphi(E) | \dot{\varphi}(E) \rangle = 0 \quad (\text{I.1.11})$$

Escolhendo $E = E_\nu$, temos que:

$$\langle \varphi(r_R) | \varphi(r_R) \rangle = 1 \quad (\text{I.1.12})$$

$$\langle \varphi(r_R) | \dot{\varphi}(r_R) \rangle = 0$$

Pode se mostrar que essa escolha de $\varphi(r_R)$ também acarreta em ortogonalidade de φ e $\dot{\varphi}$ aos estados de "core"⁽²⁰⁾. Assim, a parte da função de base χ_{RL}^0 situada dentro da esfera é escrita como uma combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ na forma:

$$\chi_{RL}^0 = \varphi_{RL} + \omega_{RL} \dot{\varphi}_{RL} \quad (\text{I.1.13})$$

onde ω_{RL} é um parâmetro dependente da derivada logarítmica de χ_{RL}^0 no contorno da esfera centrada em R, que garante a continuidade da função de base neste contorno.

A parte de χ_{RL}^0 exterior à esfera centrada em R é determinada resolvendo-se a equação de Schrödinger fora da esfera centrada em R, tomando-se o termo cinético igual a zero. A fim de tornar χ_{RL}^0 ortogonal aos estados de core em todos os sítios do material, substituímos a parte externa de χ_{RL}^0 que entra nas outras esferas por uma combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ nessas esferas mantendo-se a continuidade nos contornos como esquematizado na

figura abaixo.

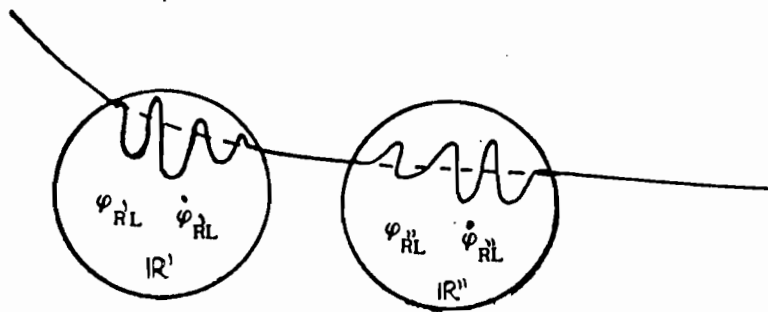


FIGURA I.2 - Função de base χ_{RL}^0

Na aproximação de esfera atômica (ASA), que é uma boa aproximação para materiais densamente empacotados, as esferas são escolhidas de tal forma a preencher todo o espaço, ou seja, desprezam-se as regiões intersticiais. Dessa forma, χ_{RL}^0 é representado em todo espaço por uma combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$, na forma:

$$\chi_{RL}^0 = \sum_{R',L'} \left[\dot{\varphi}_{R',L',(\Gamma_{R'})} \Omega_{R',L',RL} + \varphi_{R',L',(\Gamma_{R'})} \Pi_{R',L',RL} \right] \quad (I.1.14)$$

ou, em notação vetorial:

$$| \chi \rangle^0 = | \dot{\varphi} \rangle \Omega + | \varphi \rangle \Pi \quad (I.1.15)$$

onde Π e Ω são obtidos através da condição de continuidade no contorno. Dessa forma, em analogia aos formalismos que usam ondas parciais, as funções de base dependem das condições de continuidade no contorno das esferas mas, como nos formalismos de base fixa,

independem da energia. Assim, a resolução do problema resume-se a um problema de autovalores com um número pequeno de funções de base em decorrência da descrição em termos de ondas parciais. Na próxima seção, apresentamos o formalismo LMTO-ASA geral, ou formalismo LMTO-ASA na base canônica.

I.2 - FORMALISMO LMTO-ASA NA BASE CANÔNICA

Vimos na seção anterior que nos métodos lineares as funções de base são escritas através de uma combinação linear de $\varphi(\mathbf{r}_R)$ e $\dot{\varphi}(\mathbf{r}_R)$, obtidas de ondas parciais avaliadas em dada energia E_ν de interesse. Como nos métodos de ondas parciais, as funções de base dependem das condições de continuidade nos contornos da esferas mas são independentes da energia. Assim, para começar um método linear necessitamos escolher um conjunto de funções de base que sirva para obtermos as condições de contorno na esfera. Tal conjunto é chamado conjunto "envelope". No LMTO utilizam-se orbitais "muffin-tin", resultante da solução da equação de Schrödinger para um potencial tomado esfericamente simétrico dentro das esferas e constante na região intersticial. Um potencial com estas características está mostrado na figura I.1. No LMTO é usual considerar-se a energia cinética dos eletrons nos interstícios igual a zero. Dessa forma, a equação de Schrödinger fora da esfera reduz-se à equação de Laplace. A solução da equação de Laplace que é regular no infinito é dada por:

$$\chi_{RL} = A \left[\frac{r_R}{a} \right]^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R) \quad (\text{I.2.1})$$

onde $r_R = r - R$, a é um fator de escala (em geral, dado pelo raio de Wigner-Seitz) e A é uma constante a ser determinada pelas condições de contorno. Assim, a parte radial do orbital "muffin-tin" pode ser escrita como:

$$\chi_{RL}(r_R) = \begin{cases} \varphi_{RL}(E, r_R) & r < s \\ A \left[\frac{r_R}{s} \right]^{-l-1} & r > s \end{cases} \quad (\text{I.2.2})$$

onde s é o raio da esfera de Wigner-Seitz.

Como vimos na seção anterior, nos métodos lineares a função de base é dada por combinações lineares apropriadas de $\varphi(r_R)$ e $\dot{\varphi}(r_R)$, preservando as derivadas logarítmicas nos contornos. Como a função envelope serve apenas para definir o comportamento das funções de base no contorno, podemos tomá-la como sendo a solução do orbital "muffin-tin" fora da esfera, que tem uma parte radial proporcional a r^{-l-1} , ao invés do próprio orbital "muffin-tin". O fato desta função divergir na origem não causa nenhum problema, já que dentro da esfera será substituída pela combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$. Portanto utilizamos como função envelope em todo o espaço, as soluções regulares (no infinito) da equação de Laplace:

$$K_{RL}^{\infty} = \left(\frac{r_R}{s} \right)^{-l-1} Y_L(r_R) \quad (I.2.3)$$

A parte da função acima que se estende nas esferas $R' \neq R$, pode ser expandida em termos de funções regulares na origem centradas nos sítios R' , na forma:

$$K_{RL} = - \sum_{R'} \left(\frac{r_{R'}}{s} \right)^{l'} \frac{Y_{L'}(\hat{r}_{R'})}{2(2l'+1)} S_{R'L',RL}^0 \quad r > s$$

ou

$$K_{RL} = - \sum_{R'} J_{R'L'}(r_{R'}) S_{R'L',RL}^0 \quad r > s \quad (I.2.4)$$

onde

$$S_{R'L',RL}^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} g_{l',m',lm} \left| \frac{R-R'}{s} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+1,m'-m}^*(R-R')$$

e

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

Dessa forma, a função envelope em todo o espaço pode ser escrita como:

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}(r_{R'}) S_{R'L',RL}^0, \text{ com } S_{RL,RL}^0 = 0 \quad (I.2.5)$$

ou, em notação vetorial:

$$|K\rangle^{\infty} = |K\rangle - |J\rangle S^0 \quad (I.2.6)$$

onde $|K\rangle^{\infty}$ é um vetor linha definido em todo o espaço, e $|K\rangle$ e $|J\rangle$ são vetores linha com componentes iguais a zero fora das esferas em que estão centradas.

Vamos agora substituir a função envelope dentro das esferas pela combinação linear de φ e $\dot{\varphi}$ apropriada mas mantendo as derivadas logarítmicas nos contornos. Esse processo é chamado na literatura de "augment". A fim de facilitar o "augment", vamos reescrever a expressão para as funções de base χ_{RL}^0 em termos de φ e $\dot{\varphi}$ (equação I.1.14), de forma análoga à equação I.2.6 para a função envelope K_{RL}^{∞} , ou seja:

$$\chi_{RL}^{0\infty} = \varphi_{RL} + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'} h_{R'L',RL}^0 \quad (I.2.7)$$

com $\dot{\varphi}_{RL}^0 = \dot{\varphi}_{RL} + \varphi_{RL} o_{RL}^0$, ou, em notação vetorial:

$$|\chi^0\rangle^{\infty} = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0 \text{ e } |\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^0 \quad (I.2.8)$$

Novamente $|\chi^0\rangle^\infty$ se estende em todo o espaço, enquanto $|\psi^0\rangle$ e $|\dot{\psi}^0\rangle$ estão restritas à esfera de Wigner-Seitz em torno do sítio R.

Substituindo $|\dot{\psi}^0\rangle$ na expressão para $|\chi^0\rangle^\infty$, temos:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\psi^0\rangle(1 + o^0 h^0) + |\dot{\psi}^0\rangle h^0 \quad (\text{I.2.9})$$

Comparando com a equação I.1.14, vemos que:

$$\Pi = (1 + o^0 h^0) \quad (\text{I.2.10})$$

e

$$\Omega = h^0$$

Portanto, as duas expressões são equivalentes mas a expressão I.2.8 tem a vantagem de estar escrita numa forma tal que facilita o "augment" das funções de base e envelope. Assim, tanto Π e Ω como o^0 e h^0 são obtidos de forma a fazer com que $|\chi^0\rangle^\infty$ obedeça às condições no contorno determinadas por $|K_{RL}\rangle^\infty$.

Passemos agora à obtenção dos parâmetros o^0 e h^0 . Temos que obter o^0 e h^0 que torne $|\chi^0\rangle^\infty$ igual a $|K_{RL}\rangle^\infty$ na superfície da esfera. A expressão padrão que ajusta uma função $f(r)$ a uma combinação linear de duas outras funções $g(r)$ e $h(r)$ é dada por:

$$f(r) \longrightarrow \frac{g(r)W\{f,h\} - h(r)W\{f,g\}}{W\{g,h\}} \quad (\text{I.2.11})$$

onde o wronskiano de duas funções, $W\{g,h\}$, é dado por:

$$W\{g,h\} \equiv s^2 \left[g(s)h'(s) - g'(s)h(s) \right] = sg(s)h(s) \left[D\{h\} - D\{g\} \right] \quad (I.2.12)$$

e

$$D\{h\} \equiv \frac{\partial \ln h(r)}{\partial r} \Bigg|_{r=s} = s \frac{h'(s)}{h(s)}, \quad (I.2.13)$$

é a derivada logarítmica de $h(r)$.

As expressões para $\chi_{RL}^{0\infty}$ e K_{RL}^{∞} (equações I.2.7 e I.2.5, respectivamente), são:

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'}(r_{R'}) S_{R'L',RL}^0$$

e

$$\chi_{RL}^{0\infty} = \varphi_{RL} + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}^0 h_{R'L',RL}^0$$

Colocando $f(r) = -J_{R'L'}$, $g(r) = \dot{\varphi}_{R'L'}^0$, e $h(r) = \varphi_{R'L'}$,

temos:

$$-J_{RL} \longrightarrow \frac{\dot{\varphi}_{R'L'}^0 W\{-J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}\} - \varphi_{R'L'} W\{-J_{R'L'}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}}{W\{\varphi_{R'L'}, \dot{\varphi}_{R'L'}^0\}} \quad (I.2.14)$$

Comparando as expressões para K_{RL}^{∞} e $\chi_{RL}^{0\infty}$, vemos que

tanto $-J_{R'L}$, como $\dot{\varphi}_{R'L}^0$, estão centradas em $R'L'$. Assim, é interessante procedermos o "augment" de $-J_{R'L}$, apenas em termos de $\dot{\varphi}_{R'L}^0$, ou seja, assumimos que essas duas funções têm a mesma derivada logarítmica no contorno o que equivale a termos $W\{-J_{R'L}, \dot{\varphi}_{R'L}^0\} = 0$. O wronskiano $W\{\dot{\varphi}_{R'L}^0, \varphi_{R'L}\} = 1$ (apêndice B) e portanto podemos escrever

$$-J_{RL} \longrightarrow \dot{\varphi}_{R'L}^0 W\{-J_{R'L}, \varphi_{R'L}\} \quad (I.2.15)$$

Colocando agora $f(r) = K_{RL}$, $g(r) = \dot{\varphi}_{RL}^0$ e $h(r) = \varphi_{RL}$, obtemos:

$$K_{RL} \longrightarrow \frac{\dot{\varphi}_{RL}^0 W\{K_{RL}, \varphi_{RL}\} - \varphi_{RL} W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}}{W\{\varphi_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}} \quad (I.2.16)$$

Obtidos os valores dentro da esfera que levam a uma solução contínua e diferenciável no contorno, podemos usar I.2.6 para obter a função envelope em todo o espaço, em termos de φ e $\dot{\varphi}$:

$$K_{RL}^\infty \longrightarrow \dot{\varphi}_{RL}^0 W\{K_{RL}, \varphi_{RL}\} - \varphi_{RL} W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\} - \int_{R'L} \dot{\varphi}_{R'L}^0 W\{-J_{R'L}, \varphi_{R'L}\} S_{R'L,RL}^0 \quad (I.2.17)$$

No entanto, $\chi_{RL}^{0\infty}$, como definido na expressão I.2.7, apresenta um termo φ , com coeficiente 1. Dividindo a expressão acima por $W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}$ obtemos $\chi_{RL}^{0\infty}$ e a relação entre essa

função e K_{RL}^∞ :

$$-\frac{K_{RL}^\infty}{W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}} \rightarrow \varphi_{RL} - \frac{\dot{\varphi}_{RL}^0 W\{K_{RL}, \varphi_{RL}\}}{W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}} + \sum_{R'L'} \frac{\dot{\varphi}_{R'L'}^0 W\{-J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}\} S_{R'L', RL}^0}{W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}} \quad (I.2.18)$$

A expressão acima, tem a forma de uma combinação linear de φ_{RL} e $\dot{\varphi}_{RL}^0$, análoga à expressão I.2.7 para a função de base $\chi_{RL}^{0\infty}$. Portanto, a relação entre $\chi_{RL}^{0\infty}$ e K_{RL}^∞ é dada por:

$$\chi_{RL}^{0\infty} = - \frac{1}{W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}} K_{RL}^\infty \quad (I.2.19)$$

Para obtermos o parâmetro h^0 , vamos escrever a expressão acima na forma da equação I.2.7 para a função de base $\chi_{RL}^{0\infty}$, ou seja, $|\chi^{0\infty}\rangle = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0$. Para isso, vamos calcular o wronskiano de K_{RL} e J_{RL} . Como vimos acima (equação I.2.15), J_{RL} pode ser escrito como $\varphi_{R'L'}^0 W\{J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}\}$. Substituindo J_{RL} por $\varphi_{R'L'}^0 W\{-J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}\}$ na expressão do wronskiano $W\{K_{RL}, J_{RL}\}$, obtemos (apêndice B):

$$W\{K_{RL}, J_{RL}\} = W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\} W\{J_{RL}, \varphi_{RL}\} = \frac{s}{2} \quad (I.2.20)$$

A função de base $\chi_{RL}^{0\infty}$ pode então escrita como:

$$\chi_{RL}^{0\infty} = \varphi_{RL} - \frac{\dot{\varphi}_{RL}^0 W\{K_{RL}, \varphi_{RL}\}}{W\{K_{RL}, \dot{\varphi}_{RL}^0\}} + \sum_{e=1}^{\infty} \dot{\varphi}_{R'L}^0 W\{J_{R'L}, \varphi_{R'L}\} S_{R'L, RL}^0 W\{J_{RL}, \varphi_{RL}\} \frac{2}{S} \quad (I.2.21)$$

ou em notação vetorial:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle \left[-\frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\varphi}\}} + \sqrt{\frac{2}{S}} W\{J, \varphi\} S^0 W\{J, \varphi\} \sqrt{\frac{2}{S}} \right] \quad (I.2.22)$$

onde os wronskianos são matrizes diagonais.

Da expressão acima, vemos que h^0 é dado por:

$$h^0 = \left[-\frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\varphi}\}} + \sqrt{\frac{2}{S}} W\{J, \varphi\} S^0 W\{J, \varphi\} \sqrt{\frac{2}{S}} \right] \quad (I.2.23)$$

Para determinamos o^0 , analisemos a expressão I.2.15 para o "augment" de $J_{R'L}$:

$$J_{RL} \longrightarrow \dot{\varphi}_{R'L}^0 W\{J_{R'L}, \varphi_{R'L}\}$$

Mas $\dot{\varphi}_{RL}^0$ é dado pela expressão I.2.7:

$$\dot{\varphi}_{RL}^0 = \dot{\varphi}_{RL} + \varphi_{RL} o_{RL}^0$$

Portanto, vemos que $J_{R'L}$ está relacionada com $\dot{\varphi}_{R'L}^0$ e esta está relacionada com $\dot{\varphi}_{RL}$ e φ_{RL} . Assim, faremos o "augment" de $J_{R'L}$ em termos de uma combinação linear de $\dot{\varphi}_{RL}$ e φ_{RL} e dessa

forma obter o^0 .

Colocando $f(r) = J_{R'L'}$, $g(r) = \varphi_{RL}$ e $h(r) = \dot{\varphi}_{R'L'}^0$, na expressão I.2.11, obtemos:

$$J_{R'L'} \longrightarrow \frac{\varphi_{RL} W\{J_{R'L'}, \dot{\varphi}_{RL}\} - \dot{\varphi}_{R'L'} W\{J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}\}}{W\{\varphi_{R'L'}, \dot{\varphi}_{R'L'}\}} \quad (I.2.24)$$

O denominador da expressão é igual a 1. Portanto:

$$J_{R'L'} \longrightarrow - W\{J_{R'L'}, \varphi_{R'L'}\} \left[\dot{\varphi}_{R'L'} \varphi_{RL} \frac{W\{J_{R'L'}, \dot{\varphi}_{RL}\}}{W\{J_{R'L'}, \varphi_{RL}\}} \right]$$

Comparando com a expressão I.2.7 temos que:

$$\dot{\varphi}_{R'L'}^0 = \dot{\varphi}_{R'L'} - \varphi_{RL} \frac{W\{J_{R'L'}, \dot{\varphi}_{RL}\}}{W\{J_{R'L'}, \varphi_{RL}\}} \quad (I.2.25)$$

ou em notação vetorial,

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle - |\varphi\rangle \frac{W\{J, \dot{\varphi}\}}{W\{J, \varphi\}} \quad (I.2.26)$$

Portanto

$$o^0 = - \frac{W\{J, \dot{\varphi}\}}{W\{J, \varphi\}} \quad (I.2.27)$$

Obtidos h^0 e o^0 , podemos escrever a matriz hamiltoniana

H^0 e a matriz de overlap O^0 em termos desses parâmetros.

A matriz de overlap O^0 é dada por:

$$O^0 = \infty \langle \chi^0 | \chi^0 \rangle \infty$$

Lembrando que $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$, $\langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 0$ e $\langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle = 0$, podemos escrever O^0 como:

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^\dagger + (o^0 h^0)^\dagger (o^0 h^0) \quad (I.2.28)$$

A matriz hamiltoniana H^0 é dada por:

$$H^0 = \infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V | \chi^0 \rangle \infty = \infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V - E_\nu | \chi^0 \rangle \infty + \infty \langle \chi^0 | E_\nu | \chi^0 \rangle \infty \quad (I.2.29)$$

$$H^0 = \infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V - E_\nu | \dot{\varphi} \rangle h^0 + E_\nu O^0$$

Usando a expressão para a derivada da equação de Schrödinger (Apêndice A), temos que:

$$H^0 = \infty \langle \chi^0 | \varphi \rangle h^0 + E_\nu O^0 \quad (I.2.30)$$

$$H^0 = (h^0 o^0)^\dagger h^0 + h^0 + E_\nu O^0$$

Se os termos em $(o^0 h^0)$ forem pequenos, O^0 e H^0 são dados por:

$$o^0 = 1 \quad (I.2.31)$$

$$H^0 = h^0 + E_\nu \quad (I.2.32)$$

ou seja, se $(o^0 h^0)$ for pequeno, a matriz de overlap é igual à unidade, e portanto, a base é ortogonal. Substituindo-se h^0 na expressão acima para H^0 , temos:

$$H^0 = E_\nu + \left[-\frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\varphi}\}} + \sqrt{\frac{2}{s}} W\{J, \varphi\} S^0 W\{J, \varphi\} \sqrt{\frac{2}{s}} \right] = C^0 + \Delta^0{}^{1/2} S^0 \Delta^0{}^{1/2} \quad (I.2.33)$$

onde C^0 e Δ^0 são definidos por:

$$C^0 = E_\nu - \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\varphi}\}} \quad (I.2.34)$$

$$\Delta^0{}^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} W\{J, \varphi\} \quad (I.2.35)$$

A matriz hamiltoniana H^0 dada pela expressão I.2.33 está escrita em termos de parâmetros C^0 e Δ^0 que dependem apenas do raio de Wigner-Seitz s e das condições de continuidade no contorno dadas pelos wronskianos, ou seja, dependem apenas do potencial e pela matriz S^0 que, como vimos, depende apenas da estrutura.

A expressão para H^0 obtida para $o^0 \approx 0$ embora aparentemente simples, apresenta dois problemas sérios para poder ser substituída na equação de autovalores. O primeiro é a

aproximação em si: até agora, não apresentamos nenhum argumento que mostre que ela é válida. O segundo é o fato da matriz S^0 ter um decaimento lento com a distância, se estendendo por várias camadas de vizinhos, principalmente as bandas para $l = 0$ e $l = 1$, tornando inviável a sua utilização em cálculos de espaço direto. Se não temos uma matriz de estrutura localizada, a matriz hamiltoniana não será esparsa, tornando inviável a utilização do método de recorrência, responsável pela obtenção da estrutura eletrônica no espaço direto. No entanto, o método LMTO permite representações alternativas para as funções de base, possibilitando a sua utilização para fins diversos. Assim, na próxima seção, mostramos como o LMTO pode ser expresso em termos de uma base genérica e obtemos as funções de base para duas escolhas particulares: uma na qual as funções de base são ortogonais e outra que gera orbitais de base localizados que possibilita expressar a matriz hamiltoniana numa forma "tight-binding".

III.3 - FORMALISMO LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA

Nesta seção mostraremos como devemos proceder para efetuarmos uma mudança de base dentro do LMTO-ASA. Isto é feito com o objetivo de podermos escrever as matrizes hamiltoniana e overlap em termos de funções de base mais convenientes para o problema que queiramos tratar. Por exemplo, para tratarmos a estrutura eletrônica de sólidos no espaço direto seria conveniente

descrevermos o problema em termos de funções de base localizadas que resultasse numa forma "tight-binding" para a matriz hamiltoniana. Descrevemos abaixo como devemos proceder para escrevermos H e O em termos de uma base genérica e depois particularizaremos para os casos de funções de base localizadas e ortogonais.

A função envelope na base canônica, K_{RL}^{∞} , enfocada na seção anterior, era descrita por (equações I.2.5 e I.2.6):

$$K_{RL}^{\infty} = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L', (r_{R'})} S_{R'L', RL}^0$$

ou

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

Introduzimos então uma nova função $|J^{\alpha}\rangle$, definida como:

$$|J^{\alpha}\rangle = |J\rangle - |K\rangle Q^{\alpha} \quad (I.3.1)$$

que nada mais é que a função regular na origem $|J\rangle$ somada a uma quantidade Q^{α} de solução irregular na origem $|K\rangle$. Substituindo essa função na expressão para $|K\rangle^{\infty}$, temos:

$$|K\rangle^{\infty} = |K\rangle (1 - Q^{\alpha} S^0) - |J^{\alpha}\rangle S^0$$

Multiplicando os dois membros por $(1 - Q^{\alpha} S^0)^{-1}$, temos:

$$|K\rangle^\infty (1 - Q^\alpha S^0)^{-1} = |K\rangle - |J^\alpha\rangle S^0 (1 - Q^\alpha S^0)^{-1}$$

Dado Q^α podemos, uma vez que S^0 é conhecido, definir uma nova função envelope $|K^\alpha\rangle^\infty$ como:

$$|K^\alpha\rangle^\infty \equiv |K\rangle - |J^\alpha\rangle S^\alpha \quad (I.3.2)$$

onde S^α é definido como:

$$S^\alpha = S^0 (1 - Q^\alpha S^0)^{-1} \quad (I.3.3)$$

Em analogia à forma da base $|\chi^0\rangle^\infty$, dada por:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0 \quad \text{com} \quad |\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^0$$

definimos a nova base $|\chi^\alpha\rangle^\infty$, como:

$$|\chi^\alpha\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^\alpha\rangle h^\alpha \quad (I.3.4)$$

onde

$$|\dot{\varphi}^\alpha\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^\alpha \quad (I.3.5)$$

Como na seção anterior, procedemos o "augment" de $|K^\alpha\rangle^\infty$ com $|\chi^\alpha\rangle^\infty$ e dessa forma obtemos os parâmetros h^α e o^α . Em analogia ao que foi feito na seção anterior, h^α e o^α são dados por:

$$\bar{h} = \left[-\frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \bar{\varphi}\}} + \sqrt{\frac{2}{s}} W\{\bar{J}, \varphi\} \bar{S} W\{\bar{J}, \varphi\} \sqrt{\frac{2}{s}} \right] \quad (I.3.6)$$

$$o^0 = - \frac{W\{\bar{J}, \dot{\varphi}\}}{W\{\bar{J}, \varphi\}} \quad (I.3.7)$$

As matrizes hamiltoniana (H^α) e overlap (O^α) na base genérica são dadas por:

$$O^\alpha = 1 + o^\alpha h^\alpha + (o^\alpha h^\alpha)^\dagger + (o^\alpha h^\alpha)^\dagger (o^\alpha h^\alpha) \quad (I.3.8)$$

$$H^\alpha = h^\alpha + (o^\alpha h^\alpha)^\dagger h^\alpha + E_\nu O^\alpha \quad (I.3.9)$$

Assim, com h^α e o^α podemos escrever as matrizes hamiltoniana e overlap e dessa forma, podemos descrever a estrutura de bandas do material.

Substituindo a expressão (I.3.1) para $|J^\alpha\rangle$ na expressão para o^α (equação I.3.7), temos:

$$o^\alpha = - \frac{W\{J, \dot{\varphi}\} - W\{K, \dot{\varphi}\}Q^\alpha}{W\{J, \varphi\} - W\{K, \varphi\}Q^\alpha} \quad (I.3.10)$$

vemos que os parâmetros o^α e Q^α estão diretamente relacionados, ou seja, definindo-se Q^α , o^α está automaticamente definido. Por exemplo, se escolhermos $Q^\alpha = 0$, obtemos o parâmetro o^α da base canônica. Essa liberdade na escolha de Q^α permite que o escolhamos de acordo com a nossa conveniência. Andersen e Jepsen determinaram

Q^α numericamente por tentativa e erro de forma a conseguirem uma matriz de estrutura S^α , dada por I.3.3, o mais localizada possível⁽¹⁸⁾. Como para metais em geral, o interesse recai em orbitais s, p e d somente, eles tomaram $\bar{Q} = 0$ para $l > 2$. Desse ponto em diante, uma barra sobre algum termo significará que estamos nos referindo a este termo expresso na base mais localizada (ou "tight-binding"). Com esse procedimento, eles chegaram a três importantes conclusões:

a-) o range de \bar{S} pode ser limitado a essencialmente segundos vizinhos;

b-) os valores para \bar{Q} obtidos, independem da estrutura;

c-) a matriz de estrutura \bar{S} pode ser expressa com boa aproximação, em termos de integrais de dois centros. Essas integrais têm comportamento exponencial com a distância entre os sítios. Os valores de \bar{Q} obtidos por eles são:

$$\begin{aligned}\bar{Q}_s &= 0.3485 \\ \bar{Q}_p &= 0.05303 \\ \bar{Q}_d &= 0.010714\end{aligned}\tag{I.3.11}$$

Na figura I.3, mostramos as constantes de estrutura $S_{ss\sigma}^0$ (linha pontilhada) e $\bar{S}_{ss\sigma}$ (linha cheia). Vemos que os valores de $\bar{S}_{ss\sigma}$ para as três redes consideradas (fcc, bcc e sc) caem todos sobre a mesma curva e que para as três redes $\bar{S}_{ss\sigma}$ converge essencialmente para a distância de segundos vizinhos, enquanto que $S_{ss\sigma}^0$ é muito mais estendida, convergindo muito lentamente. Esse

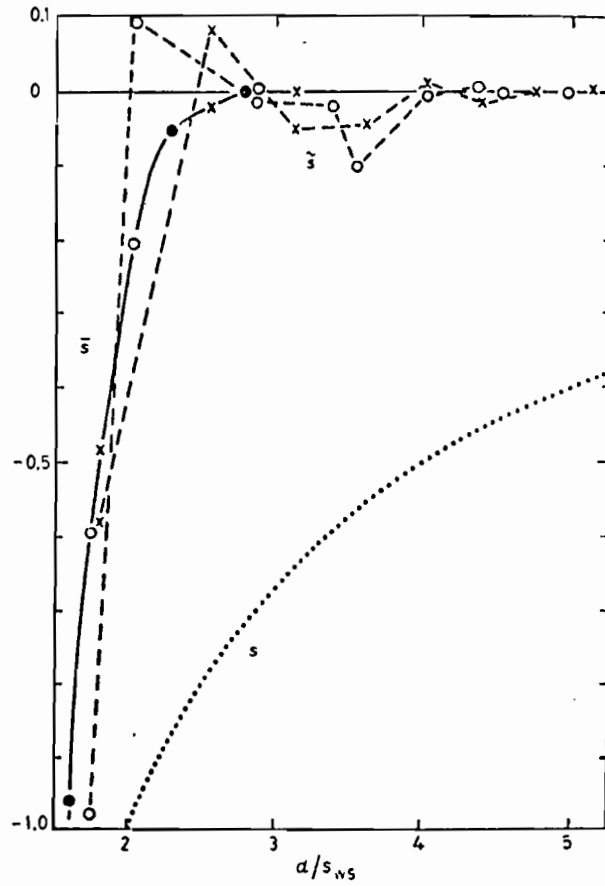


figura I.3 Constantes de estrutura S_{ss0}^0 (linha pontilhada), \bar{S}_{ss0} (linha cheia) e S_{ss0} (linha tracejada). O círculo escuro são resultados para uma rede fcc, o círculo claro para uma bcc e o "x" resultados para cúbica simples. ⁽¹⁸⁾

comportamento justifica o sucesso obtido por ajustes tipo Slater-Koster a potenciais mais exatos na descrição de grande número de sistemas. Notamos, no entanto, que quando um tratamento preciso é necessário, \bar{S} deve ser obtida por inversão direta da matriz $(1 - \bar{Q}S^0)$.

Colocando agora $o^\alpha = 0$, obtemos $O^\alpha = 1$, ou seja, a base é ortogonal. Para essa escolha de o^α , o valor do parâmetro Q , que define a base ortogonal, é:

$$Q = \frac{W\{J, \dot{\varphi}\}}{W\{K, \dot{\varphi}\}} \quad (I.3.12)$$

e a matriz de estrutura S , é dada por:

$$S = S^0(1 - QS^0)^{-1} \quad (I.3.13)$$

que, ao contrário de S^0 e \bar{S} , tem uma dependência com o material introduzida pelo parâmetro Q , pois da expressão (I.3.12), vemos que este depende das condições de contorno na esfera através do wronskiano. Nesta base, h é dado por:

$$h = - \frac{W\{J, \varphi\}}{W\{J, \dot{\varphi}\}} + \left[\sqrt{\frac{2}{S}} \quad W\{J, \varphi\} \quad S^{-1} \quad W\{J, \varphi\} \quad \sqrt{\frac{2}{S}} \right] \quad (I.3.14)$$

A matriz H^α , dada pela expressão (I.3.9), nesta base é dada por:

$$H = h + E_\nu = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2} \quad (I.3.15)$$

onde

$$C + E_\nu = \frac{W\{J, \varphi\}}{W\{J, \dot{\varphi}\}} \quad (I.3.16)$$

e

$$\Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{S}} W\{J, \varphi\} \quad (I.3.17)$$

A função de base ortogonal $|\chi\rangle^\infty$ é dada por:

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

pois $h = 0$ nesta representação.

Portanto, temos:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (H - E_\nu) \quad (I.3.18)$$

A função de onda ψ_j é dada por:

$$\begin{aligned} \psi_j &= \sum_{RL} \chi_{RL}^\infty Y_{L, RL, j}^u = \sum_{RL} \left[\varphi_{RL} + \sum_{R'L'} \varphi_{R'L'} - E_\nu \right] Y_{L, RL, j}^u \\ \psi_j &= \sum_{RL} \left[\varphi_{RL} \dot{\varphi}_{RL} (E_j - E_\nu) \right] Y_{L, RL, j}^u \quad (I.3.19) \end{aligned}$$

Portanto, as funções de base na base ortogonal têm uma expressão análoga a uma expansão em série de Taylor até primeira

ordem das ondas parciais em torno de dada energia E_ν .

Para a base mais localizada ($\alpha \neq 0$), podemos escrever a equação de autovalores $(\bar{H} - E\bar{O})\bar{b} = 0$, em termos de \bar{h} e \bar{o} , como:

$$(\bar{H} - E\bar{O})\bar{b} = (\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^\dagger \bar{h} + E_\nu \bar{o} - E\bar{O})\bar{b} = 0$$

$$\left[\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^\dagger \bar{h} - (E - E_\nu) \left[1 + \bar{o}\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^\dagger + (\bar{o}\bar{h})^\dagger (\bar{o}\bar{h}) \right] \right] = 0$$

Tomando-se os termos até primeira ordem em $(E - E_\nu)$, temos:

$$(\bar{h} + E_\nu - E) \bar{b} = (\bar{H}^{(1)} - E) \bar{b} = 0$$

$$\bar{H}^{(1)} = E_\nu + \left[- \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \bar{\varphi}\}} + \sqrt{\frac{2}{S}} W\{J, \varphi\} \bar{S} W\{J, \varphi\} \sqrt{\frac{2}{S}} \right]$$

$$\bar{H}^{(1)} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{-1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{-1/2} \quad (I.3.20)$$

A expressão para a matriz hamiltoniana $\bar{H}^{(1)}$, correta até primeira ordem em $(E - E_\nu)$, tem uma forma análoga à obtida para a matriz ortogonal H, só que no caso de H, não precisamos fazer nenhuma aproximação na equação de autovalores.

Vamos agora escrever a matriz hamiltoniana ortogonal a partir dos parâmetros \bar{h} e \bar{o} na representação mais localizada. Como vimos (equações I.3.4 e I.3.5), as funções de base $|\bar{\chi}\rangle^\alpha$ são escritas como:

$$|\bar{\chi}\rangle^{\infty} (1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} = |\psi\rangle + |\dot{\psi}\rangle \bar{h} (1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} \quad (I.3.21)$$

Para a base ortogonal, a expressão acima fica:

$$|\bar{\chi}\rangle^{\infty} (1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} = |\psi\rangle + |\dot{\psi}\rangle h (1 + o\bar{h})^{-1}$$

$$|\bar{\chi}\rangle^{\infty} = |\psi\rangle + |\dot{\psi}\rangle h \quad (I.3.22)$$

pois $o = 0$. Portanto a base ortogonal pode ser obtida a partir da mais localizada, colocando-se:

$$h = \bar{h}(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} \quad (I.3.23)$$

Mas H é dada por:

$$H = h + E_{\nu} = E_{\nu} + \bar{h}(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$$

Expandindo $(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$ em série de potências:

$$(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} = 1 - \bar{o}\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^2 + \dots$$

e substituindo na expressão para H acima, temos:

$$H = E_{\nu} + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} + \dots$$

$$H = \bar{H}^{(1)} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} + \dots \quad (I.3.24)$$

A vantagem de escrever H na forma acima é que $\bar{H}^{(1)}$ sozinho, já nos dá a energia de um elétron correta em primeira ordem de $(E - E_\nu)$, sendo que a inclusão de mais e mais termos, apenas aumenta a precisão, à medida que nos afastamos de E_ν . Assim temos uma expressão para a matriz hamiltoniana ortogonal expressa em termos de parâmetros "tight-binding", ou seja, expressa em termos de parâmetros de potencial obtidos para uma matriz de estrutura \bar{S} cujos termos são localizados e, como vimos, convergem essencialmente para uma distância de segundos vizinhos. Para os cálculos que faremos, utilizaremos a expressão (I.3.24) para escrever a matriz hamiltoniana.

Em geral, os parâmetros de potencial no LMT0, são obtidos para uma base ortogonal. Precisamos então encontrar uma expressão que relacione os parâmetros C , Δ e Q da representação ortogonal, com os parâmetros \bar{C} , $\bar{\Delta}$ e \bar{Q} da representação mais localizada. Isto está feito em detalhes no apêndice C. A expressão relacionando esses conjuntos de parâmetros para as bases ortogonal e "tight-binding" é:

$$\frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu} = \frac{\bar{\Delta}^{-1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - E_\nu}{\Delta} \quad (\text{I.3.26})$$

Os parâmetros de potencial na base ortogonal C , Δ e Q são determinados por autoconsistência do potencial eletrônico. No LMT0 durante o procedimento autoconsistente para calcular o potencial eletrostático usamos uma média esférica da densidade de carga $\rho(r)$.

Mostraremos agora, para uso posterior, que na representação ortogonal $\rho(r)$ pode ser expressa em função dos momentos da densidade de estados local em relação ao centro da banda ocupada $E = E_j$. Na representação ortogonal, a densidade de carga eletrônica por spin num ponto a uma dada distância r do sítio R é dada por:

$$\rho_R(r) = \sum_J^{\text{ocup.}} |\psi_j(E, r)|^2 \quad (I.3.27)$$

onde a soma é feita sobre todos os estados ocupados e o autoestado ψ_j é dado por:

$$\psi_j = \sum_{RL} \varphi_{RL}(E_j, r) Y_L^{u_{RL,j}}, \quad L = 1, m \quad (I.3.28)$$

Fazendo-se uma média esférica de $\rho(r)$ e substituindo a expressão acima para ψ_j , temos:

$$\rho_R(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_1 \int \varphi_{RL}^2(E, r) \sum_J \sum_m |u_{Rlm,j}|^2 dE \quad (I.3.29)$$

onde a somatória com índices linha foi omitida devido à ortogonalidade dos harmônicos esféricos. Lembrando que:

$$\sum_j \sum_m |b_{R1m,j}|^2 = \sum_j \delta(E - E_j) \sum_m |b_{R1m,j}|^2 = N_{R1}(E) \quad (I.3.30)$$

onde $N_{R1}(E)$ é a densidade de estados por spin projetada no orbital 1, podemos escrever:

$$\rho_R(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_1 \int \varphi_{R1}^2(E,r) N_{R1}(E) dE \quad (I.3.31)$$

Expandindo a função de base $\varphi_R(E,r)$ em série de Taylor em torno de dada energia E_ν , temos:

$$\varphi_{R1}(E,r) = \varphi_{R1}(r) + (E - E_\nu) \dot{\varphi}_{R1}(r) + \frac{1}{2} (E - E_\nu)^2 \ddot{\varphi}_{R1}(r) + \dots$$

Quadrando a expressão acima, tomando os termos até segunda ordem em energia e substituindo na expressão para $\rho(r)$, temos:

$$\begin{aligned} \rho_R(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_1 \left\{ \varphi_{R1}^2 \int N_{R1}^2(E) dE + 2\varphi_{R1} \dot{\varphi}_{R1} \int (E - E_\nu) N_{R1}(E) dE + \left[\dot{\varphi}_{R1}^2 + \varphi_{R1} \ddot{\varphi}_{R1} \right] \right. \\ \left. \cdot \int (E - E_\nu)^2 N_{R1}(E) dE \right. \quad (I.3.32) \end{aligned}$$

Definindo os momentos da densidade de estados como:

$$m_{R1}^{(n)} = \int (E - E_\nu)^n N_{R1}(E) dE \quad (I.3.33)$$

podemos escrever:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_1 \left\{ m_{R1}^{(0)} \varphi_{R1}^2(\mathbf{r}) + 2m_{R1}^{(1)} \varphi_{R1}(\mathbf{r}) \dot{\varphi}_{R1}(\mathbf{r}) + m_{R1}^{(2)} \left[\dot{\varphi}_{R1}^2(\mathbf{r}) + \varphi_{R1}(\mathbf{r}) \ddot{\varphi}_{R1}(\mathbf{r}) \right] \right\} \quad (I.3.34)$$

Em geral, E_ν é escolhido como o centro de gravidade da banda ocupada, o que acarreta em primeiro momento da densidade de estados igual a zero e podemos reescrever a expressão acima na forma:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_1 \left\{ M_{R1}^{(0)} \varphi_{R1}^2(\mathbf{r}) + M_{R1}^{(2)} \left[\dot{\varphi}_{R1}^2(\mathbf{r}) + \varphi_{R1}(\mathbf{r}) \ddot{\varphi}_{R1}(\mathbf{r}) \right] \right\} \quad (I.3.35)$$

Assim, fixados os momentos da densidade de estados e as derivadas logarítmicas no contorno, pode-se obter autoconsistentemente as ondas parciais φ e suas primeiras derivadas $\dot{\varphi}$ avaliadas em E_ν e, através delas, os parâmetros de potencial. Com estes, podemos construir a matriz hamiltoniana e obter a estrutura eletrônica. Obtida a estrutura eletrônica, calcula-se os momentos da densidade de estados, faz-se uma média ponderada com os momentos e derivadas logarítmicas antigas, e repete-se todo o procedimento até a autoconsistência.

No LMT0, a estrutura eletrônica é obtida através da diagonalização das matrizes (H-E0) no espaço recíproco. Como estamos interessados em cálculos de estrutura eletrônica em sistemas metálicos sem simetria, queremos obter a estrutura eletrônica no espaço direto. Utilizaremos então a representação

ortogonal para a matriz hamiltoniana escrita em termos dos parâmetros mais localizados dada pela expressão (I.3.24) até primeira ordem em energia que, devido ao caráter localizado da matriz de estrutura \bar{S} , gera uma matriz hamiltoniana esparsa, possibilitando assim a utilização do método de recorrência⁽¹²⁾ para a obtenção da estrutura eletrônica. No próximo capítulo, fazemos uma breve revisão do método de recorrência.

No capítulo anterior mostramos como, dentro do formalismo LMO-ASA, podemos escrever a matriz hamiltoniana em termos de um conjunto de funções de base localizadas. Como os orbitais são localizados, a matriz hamiltoniana obtida nessa representação é uma matriz esparsa de dimensão $9N \times 9N$ ($9 =$ número de orbitais por sítio e $N =$ número de átomos). O fato da matriz hamiltoniana ser esparsa permite a utilização do método de recorrência de Haydock^(12,21,22) para a obtenção da estrutura eletrônica. Esse método enfatiza o caráter local da hamiltoniana e torna economicamente viável o cálculo da densidade de estados eletrônicos para sistemas sem periodicidade (amorfo, interfaces) ou cristalinos com um grande número de átomos por cela.

O método de recorrência consiste em representar a matriz hamiltoniana esparsa em termos de uma nova base $\{|u_n\rangle\}$, na qual a matriz tenha uma forma tridiagonal. Dado o orbital inicial $|u_0\rangle$, escolhido de acordo com nossos objetivos, as novas funções de base ortonormais $|u_n\rangle$ são definidas a partir da relação de recorrência:

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

onde $\{|u_n\rangle\}$ são as novas funções de base na qual a hamiltoniana é tridiagonal e $\{a_n\}$ e $\{b_n\}$ são parâmetros que descrevem a hamiltoniana nesta nova base. É fácil mostrar que para a base

$\{|u_n\rangle\}$ assim definida, a matriz hamiltoniana é tridiagonal e definida pelo conjunto $\{a_n, b_n\}$. Para isso basta acharmos da matriz $H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle$. Multiplicando a relação de recorrência (II.1) por $\langle u_m |$ e, usando a ortonormalidade da base, temos:

$$\langle u_m | b_{n+1} | u_{n+1} \rangle = \langle u_m | H | u_n \rangle - \langle u_m | a_n | u_n \rangle - \langle u_m | b_n | u_{n-1} \rangle$$

$$\langle u_m | H | u_n \rangle = b_{n+1} \delta_{m,n+1} + b_n \delta_{m,n-1} + a_n \delta_{m,n} \quad (II.2)$$

A matriz é portanto tridiagonal e tem a forma:

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \cdot & \end{bmatrix} \quad (II.3)$$

As novas funções de base são obtidas a partir de $|u_0\rangle$ por aplicações sucessivas de H. Escolhemos $|u_0\rangle$ como $|\bar{\chi}_{R_o L_o}\rangle$, onde $|\bar{\chi}_{R_o L_o}\rangle$ é a função de base associada ao sítio R e ao valor de L em que quero calcular a densidade local de estados eletrônicos. Assim, para esta escolha de $|u_0\rangle$, os coeficientes a_n e b_n são obtidos a partir da relação de recorrência (II.1) impondo-se ortonormalidade do conjunto $\{u_n\}$. Escrevendo a relação de recorrência para $n = 0$ e tomando $|u_{-1}\rangle = 0$, temos:

$$H|u_0\rangle = a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle \quad (\text{II.4})$$

Multiplicando-se escalarmente a expressão acima por $\langle u_0|$ e impondo ortonormalidade dos estados, obtemos:

$$a_0 = \langle u_0|H|u_0\rangle = \langle \bar{\chi}_{R_0 L_0} |H| \bar{\chi}_{R_0 L_0} \rangle \quad (\text{II.5})$$

Quadrando a expressão (II.4) temos:

$$b_1 = \left[\langle u_0|(H - a_0)^\dagger(H - a_0)|u_0\rangle \right]^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

A função de base $|u_1\rangle$ é então dada por:

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

Analogamente, para um n genérico obtemos:

$$a_n = \langle u_n|H|u_n\rangle \quad (\text{II.8})$$

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

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

Desses resultados vemos que, por construção, $|u_{n+1}\rangle$ está normalizado a um e é ortogonal a $|u_n\rangle$ e $|u_{n-1}\rangle$ mas, como as funções de base estão todas interligadas, $|u_{n+1}\rangle$ é também ortogonal a $|u_{n-2}\rangle, |u_{n-3}\rangle, \dots, |u_0\rangle$. A transformação termina quando para dado LL temos:

$$b_{LL+1} = 0 \quad (\text{II.11})$$

Para a maioria dos casos em estado sólido, no entanto, estuda-se sólidos infinitos. Porém, como a matriz hamiltoniana LMTO-ASA na representação ortogonal expressa em termos de parâmetros "tight-binding" é localizada, aplicações sucessivas dessa matriz gerarão funções de base cada vez mais delocalizadas à medida que n cresce, contribuindo cada vez menos para a estrutura da densidade de estados local. O que fazemos então é desprezar os coeficientes a partir de um dado $n = LL$. Nos cálculos que desenvolvemos tomamos $LL = 20$ para orbitais s, p e d. A contribuição dos coeficientes a_n e b_n para $n > LL$ são simulados através de um terminador, como veremos mais adiante.

Obtida a matriz hamiltoniana nesta nova base, mostramos a seguir como podemos calcular a densidade de estados local para o orbital $|\bar{\chi}_{R_o L_o}\rangle$ escolhido. A densidade de estados para o orbital

$|u_0\rangle = |\bar{\chi}_{R_0 L_0}\rangle$ está relacionada com o elemento diagonal da função de Green através da expressão⁽¹²⁾:

$$n_0(E) = - \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(E)\} \quad (\text{II.12})$$

onde $G_0(E)$ tem a forma:

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle \quad (\text{II.13})$$

A forma tridiagonal na qual escrevemos a matriz hamiltoniana nos facilita achar a matriz inversa de $(E - H)$, que pode ser escrita como uma fração continuada dos parâmetros a_n e b_n .

A matriz $(E - H)^{-1}$ tem a forma:

$$(E - H)^{-1} = \begin{bmatrix} E - a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ -b_1 & E - a_1 & -b_2 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & -b_2 & E - a_2 & -b_3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad (\text{II.14})$$

A fórmula padrão para um elemento da matriz inversa é a razão do cofator desse elemento para o determinante. Assim, o elemento (1,1) da matriz inversa é a razão do cofator de $(E - a_0)$

para o determinante. Definindo $D_n(E)$ como o determinante da matriz com as n primeira linhas e colunas suprimidas, podemos escrever $G_0(E)$, como:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} \quad (II.15)$$

ou explicitamente:

$$G_0(E) = \begin{bmatrix} (E-a_1) & -b_2 & \dots & \dots \\ -b_2 & (E-a_2) & -b_3 & \dots \\ & -b_3 & (E-a_3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (E-a_0) & -b_1 & 0 & \dots \\ -b_1 & (E-a_1) & -b_2 & \dots \\ 0 & -b_2 & (E-a_3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Expandindo $D_0(E)$ nos elementos da primeira linha, obtemos:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{(E-a_0) D_1(E) - b_1^2 D_2(E)} = \frac{1}{(E-a_0) - b_1^2 \frac{D_2(E)}{D_1(E)}} \quad (II.16)$$

Expandindo $D_1(E)$ nos elementos da primeira linha, temos:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2}{(E-a_1) - b_1^2 \frac{D_3(E)}{D_2(E)}}} \quad (II.17)$$

Continuando esse processo, obtemos $G_0(E)$ na forma:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2}{(E-a_1) - \frac{b_2^2}{(E-a_2) - \frac{b_3^2}{(E-a_3) - \dots}}}}$$

(II.18)

Como colocamos $b_{LL+1} = 0$ a partir de dado valor $n = LL$, a expressão acima gera um espectro discreto de estados. No entanto, podemos tornar a densidade de estados num contínuo usando um terminador. Uma possibilidade é tomarmos a_n e b_n constantes para $n > LL$. Valores adequados de a_{LL} e b_{LL} podem ser obtidos usando o procedimento sugerido por Beer e Pettifor⁽²³⁾. Nesse procedimento, os valores de a_{LL} e b_{LL} são obtidos substituindo a parte da fração continuada correspondente a $n > LL$ pelo terminador $t(E)$, ou seja:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E-a_0) - \frac{b_1^2}{(E-a_1) - \frac{b_2^2}{(E-a_2) - \frac{b_{LL-1}^2}{(E-a_{LL-1}) - t(E)}}}}$$

Como a fração é infinita, podemos escrever:

$$t(E) = \frac{b_{LL}^2}{E - a_{LL} - t(E)} \quad (\text{II.19})$$

e resolvendo essa equação do segundo grau, obtemos:

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[(E - a_{LL}) \pm \sqrt{(E - a_{LL})^2 - 4b_{LL}^2} \right] \quad (\text{II.20})$$

Esta solução quando substituída na fração continuada, gera um espectro contínuo para a densidade de estados compreendida no intervalo:

$$a_{LL} - 2b_{LL} < E < a_{LL} + 2b_{LL} \quad (\text{II.21})$$

Assim, podemos obter um contínuo de estados e dessa forma calcular os momentos da densidade de estados, grandezas importantes para cálculos via LMTO, como vimos no capítulo I.

Para o cálculo da densidade de estados por sítio R e por direção de spin, escolhemos cada uma das funções de base $|\chi_{RL}^0\rangle$ com $L = 9$ (1 orbital s, 3 p e 5 d) como nosso estado inicial $|u_0\rangle$, construímos 9 cadeias e podemos obter a densidade total de estados como a soma dessas 9 contribuições.

No próximo capítulo, mostramos como podemos aliar o método de recorrência ao método LMTO de forma a podermos desenvolver um método autoconsistente de primeiros princípios no espaço direto, que possibilita cálculos de estrutura eletrônica em sistemas sem simetria.

CAPÍTULO III: MÉTODO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS AUTOCONSISTENTE SPIN POLARIZADO DE ESPAÇO DIRETO.

No capítulo I apresentamos o formalismo LMTO-ASA e mostramos que esse formalismo pode ser expresso numa base localizada, ou seja, podemos obter uma representação "tight-binding" para os orbitais s, p e d. No capítulo II, fizemos uma breve revisão do método de recorrência que simplifica o problema de obtenção da densidade de estados eletrônicos quando a matriz hamiltoniana é esparsa, ou seja, quando os orbitais são localizados. Neste capítulo, mostraremos como podemos unir o método de recorrência ao formalismo LMTO-ASA de forma a obter um método autoconsistente de primeiros princípios spin polarizado no espaço direto. Como o procedimento de espaço direto é bastante análogo ao de espaço recíproco, iniciaremos este capítulo com uma descrição do LMTO-ASA usual (seção III.1), para em seguida apresentar o desenvolvimento de espaço direto (seção III.2).

III.1 - PROCEDIMENTO DE ESPAÇO RECÍPROCO

O procedimento autoconsistente no espaço recíproco para a obtenção da estrutura eletrônica via LMTO-ASA pode ser dividido em duas partes. Na primeira, fixados valores para os 3 primeiros momentos da densidade de estados e de valores para as derivadas

logarítmicas, que determinam as condições no contorno das esferas de Wigner-Seitz, obtém-se os parâmetros de potencial. Essa parte envolve a resolução da equação de Schrödinger dentro de uma esfera de Wigner-Seitz e é normalmente denominada parte atômica. Com os parâmetros de potencial e a matriz de estrutura constroi-se a hamiltoniana. Na segunda parte do procedimento, resolve-se o problema de autovalores e obtém-se a estrutura eletrônica. Tendo a estrutura eletrônica, calcula-se os momentos da densidade de estados e novos valores para as condições de contorno. Faz-se então uma média ponderada entre esses valores para os momentos e derivadas logarítmicas com os anteriormente usados para obter o potencial e, com os resultados dessa média, repete-se todo o procedimento até a autoconsistência ser atingida. Abaixo descrevemos em mais detalhes as duas partes do procedimento.

Como vimos no capítulo I, fixados valores para os três primeiros momentos da densidade de estados e para as derivadas logarítmicas no contorno da esfera, podemos obter a densidade eletrônica de carga através da expressão:

$$\rho_R(r) = \frac{1}{4\pi} \sum \left\{ M_{RI}^{(0)} \varphi_{RI}(r) + M_{RI}^{(2)} \left[\varphi_{RI}(r) + \varphi_{RI}(r) \ddot{\varphi}_{RI}(r) \right] \right\}$$

onde $M_{RI}^{(0)}$ e $M_{RI}^{(2)}$ são respectivamente os momentos zero e segundo da densidade de estados em relação ao centro de gravidade da banda ocupada $\ddot{\varphi}$ é segunda derivada em relação à energia da solução da

equação de Schrödinger dentro da esfera (φ), avaliadas em dada energia E_ν de interesse.

Assim, com um chute inicial para φ e os valores fixados para os momentos, podemos obter a densidade de carga eletrônica usando a expressão acima para $\rho_R(r)$. Para cálculos com polarização de spin teremos bandas diferentemente ocupadas para eletrons com spin up e eletrons com spin down. Dessa forma, obteremos duas densidades de cargas: $\rho_R^\uparrow(r)$ para eletrons com spin up e $\rho_R^\downarrow(r)$ para eletrons com spin down. Tendo as densidades de carga, para obtermos o potencial eletrostático, V_E , resolvemos a equação de Poisson, (em unidades atômicas de Rydberg):

$$\nabla^2 V_E = -8\pi\rho_R^I(r) \quad (\text{III.2})$$

onde

$$\rho_R^I(r) = \rho_R^\uparrow(r) + \rho_R^\downarrow(r). \quad (\text{III.3})$$

E obtemos também o potencial de troca-correlação (V_{TC}) que, por depender da densidade de carga por direção de spin será diferente para elétrons com spin up (V_{TC}^\uparrow) e com spin down (V_{TC}^\downarrow). Adicionando a contribuição nuclear ao potencial (V_N):

$$V_N = \frac{-2Z}{r} \quad (\text{III.4})$$

temos que o potencial total, por direção de spin, é dado por:

$$V_T^\uparrow = V_E + V_N + V_{TC}^\uparrow \quad e \quad V_T^\downarrow = V_E + V_N + V_{TC}^\downarrow \quad (\text{III.5})$$

A partir do potencial obtido acima e usando as condições de contorno fixadas inicialmente, podemos obter as funções de onda para cada direção de spin resolvendo as equações abaixo:

$$(-\nabla^2 + V_T^\uparrow)\varphi_{R1}^\uparrow(r) = E_\nu \varphi_{R1}^\uparrow(r) \quad (\text{III.6})$$

$$(-\nabla^2 + V_T^\downarrow)\varphi_{R1}^\downarrow(r) = E_\nu \varphi_{R1}^\downarrow(r)$$

Com as funções de onda $\varphi_{R1}^\uparrow(r)$ e $\varphi_{R1}^\downarrow(r)$ e suas derivadas segundas avaliadas em E_ν , calculamos novas densidades de carga usando a expressão III.1 para cada direção de spin e fazemos uma média ponderada entre os novos valores de ρ_R e os antigos na forma:

$$\bar{\rho} = \beta \rho_{\text{novo}} + (1 - \beta) \rho_{\text{antigo}} \quad (\text{III.7})$$

onde $0.1 < \beta < 0.3$, e repetimos todo o procedimento até a autoconsistência nos resultados, ou seja, até obtermos φ_{R1}^\uparrow e φ_{R1}^\downarrow autoconsistentes com os valores fixados inicialmente para $M_{R1}^{(0)}$, $M_{R1}^{(2)}$ e condições no contorno. Com as funções de onda φ_{R1}^\uparrow e φ_{R1}^\downarrow e suas derivadas avaliadas em E_ν , $\dot{\varphi}_{R1}^\uparrow$ e $\dot{\varphi}_{R1}^\downarrow$, obtemos os parâmetros de potencial C_{R1} e Δ_{R1} , para cada direção de spin, relacionados ao centro e largura da banda respectivamente, definidos no capítulo I. Repetimos o procedimento acima para todos os sítios não-equivalentes do sistema e dessa forma teremos os valores de C_{R1}

e Δ_{R1} em todos os sítios. Obtidos os parâmetros, construímos a matriz hamiltoniana do sistema no espaço recíproco (na representação ortogonal):

$$H = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

A segunda parte do problema consiste em resolver o seguinte sistema de equações de autovalores:

$$\left[H^k - E(k)O \right] b(k) = 0 \quad (\text{III.9})$$

ou seja, temos que resolver k equações de autovalores, onde k é o número de vetores tomados na primeira zona de Brillouin. Para obtermos a estrutura eletrônica, temos que diagonalizar k matrizes $9A \times 9A$ (9 = número de orbitais e A = número de átomos por cela), para cada direção de spin. Feito isto, obtemos os autovetores $b_{R1,j}(k)$ e conseqüentemente a densidade de estados e os seus momentos zero, primeiro e segundo para cada sítio e direção de spin. Converte-se os momentos para a escala de energia do centro de gravidade da banda ocupada, definido como:

$$E_{\nu 1} = \frac{m_1^{(1)}}{m_1^{(0)}} ,$$

obtendo:

$$M_1^{(0)} = \int (E - E_{\nu 1})^0 N_1(E) dE = \int N_1(E) dE = m_1^{(0)}$$

$$M_1^{(1)} = \int (E - E_{\nu_1})^0 N_1(E) dE = m_1^{(1)} - E_{\nu_1} m_1^{(0)} = 0 \quad (\text{III.10})$$

$$M_1^{(2)} = \int (E - E_{\nu_1})^2 N_1(E) dE = m_1^{(2)} - 2E_{\nu_1} m_1^{(1)} + E_{\nu_1}^2 m_1^{(0)}$$

onde $N_1(E)$ é a densidade de estados projetada no orbital 1 e $m_1^{(n)} = \int E^n N_1(E) dE$.

Com os valores de E_{ν_1} dados acima e os parâmetros de potencial, calculamos os novos valores das derivadas logarítmicas nos contornos⁽¹⁾ e fazemos uma média ponderada dos novos momentos e derivadas logarítmicas obtidos com os anteriormente usados, na forma:

$$M^{(0)} = (1 - \beta) M_{\text{nov}}^{(0)} + \beta M_{\text{antigo}}^{(0)}$$

$$M^{(2)} = (1 - \beta) M_{\text{nov}}^{(2)} + \beta M_{\text{antigo}}^{(2)} \quad (\text{III.11})$$

$$P_1 = (1 - \beta) P_1^{\text{nov}} + \beta P_1^{\text{antigo}}$$

onde P_1 é um parâmetro associado à derivada logarítmica no contorno e $\beta = 0.1$, em geral. Repete-se todo o procedimento para os novos valores $M^{(0)}$, $M^{(2)}$ e P_1 e assim sucessivamente até atingir a autoconsistência nos resultados.

III.2 - PROCEDIMENTO AUTOCONSISTENTE DE ESPAÇO DIRETO

O procedimento autoconsistente descrito acima é feito no espaço recíproco e é bastante eficiente para sistemas cristalinos com um pequeno número de átomos por cela (por volta de 10). No entanto, para sistemas cristalinos com um grande número de átomos por cela, ele torna-se pouco eficiente pois o custo computacional cresce com o cubo do número de átomos tratados. Além disso ele não é aplicável a sistemas sem simetria.

Para tratarmos sistemas complexos (sistemas sem simetria ou cristalinos com muitos átomos por cela), substituímos a segunda parte do procedimento autoconsistente no espaço recíproco (obtenção da estrutura eletrônica através da diagonalização das matrizes), pelo método de recorrência de Haydock⁽¹²⁾. Por ser desenvolvido no espaço direto pode ser aplicado a sistemas sem simetria e apresenta uma dependência linear do custo computacional com o número de átomos não-equivalentes.

Para aplicarmos o método de recorrência, necessitamos escrever a hamiltoniana numa representação que gere uma matriz esparsa. Para isso, ao invés de escrevermos a matriz hamiltoniana em termos dos parâmetros ortogonais (C, Δ, Q), utilizamos a representação ortogonal da matriz hamiltoniana expressa em termos de parâmetros da representação "tight-binding", ou seja:

$$H = \bar{H}^{(1)} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{-1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

onde as barras indicam a representação "tight-binding". Os parâmetros \bar{C} e $\bar{\Delta}$, são obtidos a partir dos parâmetros ortogonais através da expressão:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \frac{\bar{C}-E_{\nu}}{C-E_{\nu}} = 1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C-E_{\nu}}{\Delta} \quad (\text{III.13})$$

onde lembramos que os valores de \bar{Q} são constantes independentes da estrutura e do material e a matriz de estrutura localizada \bar{S} é dada por:

$$\bar{S} = S^0(I - \bar{Q}S^0)^{-1} \quad (\text{III.14})$$

Como vemos da expressão acima, a obtenção da matriz de estrutura \bar{S} implica no cálculo da matriz inversa $(I - \bar{Q}S^0)^{-1}$, trabalho não muito fácil quando lembramos que a matriz acima tem dimensões $9N \times 9N$, onde N em geral é da ordem de 1000 átomos. No entanto, o caráter local de \bar{S} permite que consideremos um "cluster" bem menor (cerca de 20 átomos) em torno de cada sítio. Dessa forma, o problema reduz-se à inversão de matrizes da ordem de 180×180 (9 orbitais, 20 átomos), para cada sítio do material. Um aspecto importante a se ressaltar é que a matriz de estrutura \bar{S} não se altera durante o processo autoconsistente já que está definida em termos de S^0 , que só depende da estrutura, e de \bar{Q} , dado por constantes independentes do potencial.

Outro aspecto importante a ser levantado é que devido ao

fato de termos considerado o potencial como nulo na superfície da esfera, devemos incluir o termo de Madelung, que é dado, para cada sítio, pelas contribuições eletrostáticas devido às cargas nos sítios vizinhos adicionadas à contribuição eletrostática da esfera situada no próprio sítio, ou seja:

$$V_{\text{MAD}}^i = \frac{2Q_i}{s} + \sum_{i \neq j} \frac{2Q_j}{|r_i - r_j|} \quad , \quad i, j \text{ índices de sítio} \quad (\text{III.15})$$

Essa série converge muito lentamente mas, para estruturas cristalinas, métodos usando a simetria da rede como os métodos de Ewald⁽²⁴⁾ e Evjen⁽²⁵⁾ foram desenvolvidos, facilitando o trabalho de calcular este termo. Em sistemas sem simetria, calcula-se este termo pela utilização direta da expressão acima.

O termo de Madelung deve ser adicionado ao parâmetro C, que está associado aos centros das bandas, e à escala de energia $E_{\nu,1}$. Analisando a fórmula de conversão dos parâmetros (III.12), vemos que o parâmetro $\bar{\Delta}$ não será alterado por esta correção já que depende de C e E_{ν} através da subtração entre eles. Já o parâmetro \bar{C} depende dessa correção, como mostramos abaixo:

$$\bar{C} = (C - E_{\nu}) \frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} + E_{\nu} = (C + V_{\text{MAD}} - E_{\nu} - V_{\text{MAD}}) \frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} + E_{\nu} + V_{\text{MAD}}$$

$$\bar{C} = (C - E_{\nu}) \frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} + E_{\nu} + V_{\text{MAD}} \quad (\text{III.16})$$

Obtidos os parâmetros de potencial \bar{C} e $\bar{\Delta}$ e a matriz de estrutura \bar{S} , podemos construir a matriz hamiltoniana e usando o método de recorrência de Haydock, obtemos a estrutura eletrônica. Dessa forma, a diagonalização das k matrizes $(H^k - E(k)0)$ de dimensão $9N \times 9N$ necessárias para a resolução dos k problemas de autovalores. No espaço recíproco, são substituídos por um único problema de autovalores no espaço direto, para cada banda e direção de spin.

Como vimos no capítulo II, a densidade de estados eletrônicos no método de recorrência, $N_1(E)$, para um dado orbital $|u_1\rangle$ é dado através da expressão:

$$N_1(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(E)\}$$

onde $G_0(E)$ é o elemento diagonal da função de Green, dado por:

$$G_0(E) = \langle u_1 | (E-H)^{-1} | u_1 \rangle$$

e devido ao fato da matriz H ser esparsa, permite uma transformação para uma nova base na qual a matriz H é tridiagonal, possibilitando que a matriz $(E - H)^{-1}$ seja expressa como uma fração continuada em termos dos parâmetros a_n e b_n do modelo de cadeia. Com o auxílio do terminador de Beer-Pettifor, tornamos essa densidade de estados discreta num espectro contínuo de estados e dessa forma podemos obter, por integração, a ocupação (momento zero) e o primeiro e

segundo momentos da densidade de estados, definidos por:

$$m_1^{(n)} = \int E^n N_1(E) dE \quad (\text{III.17})$$

Como no procedimento de espaço recíproco, fazemos a conversão dos momentos $m_1^{(0)}$, $m_1^{(1)}$ e $m_1^{(2)}$ para a escala de energia do centro da banda ocupada, $E_{\nu_1} = m_1^{(1)}/m_1^{(0)}$, dada pelas expressões (III.10). Com os valores de E_{ν_1} e os valores de C_1 , Δ_1 e Q_1 calculamos os valores do parâmetro P_1 , associado à derivada logarítmica através da expressão⁽²⁶⁾:

$$P_1 = -\frac{1}{\pi} \text{ATAN} \left\{ 1 + (2l+1) \left[\frac{Q_1^{-1}}{2(2l+1)} \cdot \frac{C - E_{\nu_1}}{C_1 - E_{\nu_1} - \Delta_1 Q_1^{-1}} - 1 \right] \right\} + \frac{1}{2} \quad (\text{III.18})$$

Fazemos então as médias ponderadas entre os novos e antigos valores de $M_1^{(0)}$, $M_1^{(2)}$ e P_1 dadas pelas expressões (III.10). Os valores para os momentos e P_1 dados por essas médias (III.11), são usados para definir novas densidades de carga eletrônica por spin e conseqüentemente novos parâmetros de potencial, que gerarão nova estrutura de bandas e assim sucessivamente até a autoconsistência dos resultados, ou seja, até que os momentos da densidade de estados e P_1 usados para obter os parâmetros de potencial sejam iguais aos obtidos da estrutura de bandas, dentro dos critérios de convergência adotados. Nas figuras

III.1 e III.2, esquematizamos as duas partes do método autoconsistente de espaço direto.

Comparando os dois procedimentos apresentados acima, vemos que a primeira parte (parte atômica) é a mesma tanto no espaço direto como no recíproco pois obtém os parâmetros de potencial através de um processo autoconsistente realizado dentro de cada esfera para cada sítio não-equivalente, não fazendo uso portanto, de propriedades de simetria. Para a construção da matriz hamiltoniana, utiliza-se nos dois procedimentos a representação ortogonal, só que ao contrário do método de espaço recíproco, que utiliza em geral os parâmetros ortogonais, utilizamos no espaço direto, os parâmetros mais localizados, ou "tight-binding". É a possibilidade de escrever a matriz hamiltoniana em termos desses parâmetros que torna viável a utilização do método de recorrência para a obtenção da estrutura de bandas no espaço direto, que é onde reside a grande diferença entre os dois procedimentos.

Nos dois próximos capítulos, aplicamos o método de espaço direto aplicado a dois problemas concretos: primeiro ao cálculo da distribuição de momentos magnéticos nas ligas cristalinas FeMn e FeNi₃, que serviram para testar a precisão do método (capítulo IV) e, em seguida, procedemos o cálculo da distribuição de momentos para um sistema sem simetria, constituído de uma impureza de Fe numa matriz de Cu (capítulo V).

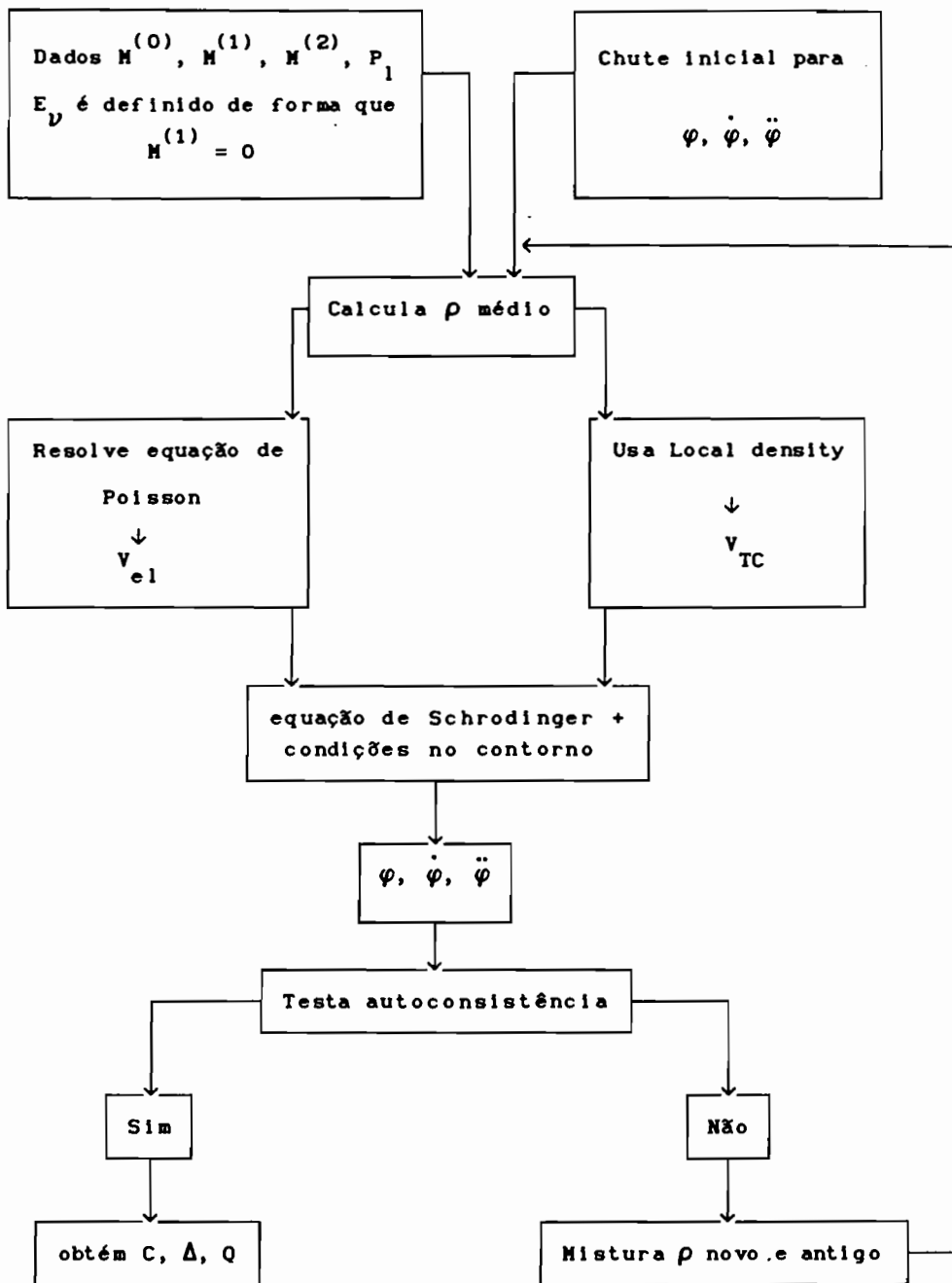


Figura III.1. - Esquema da parte "atômica".

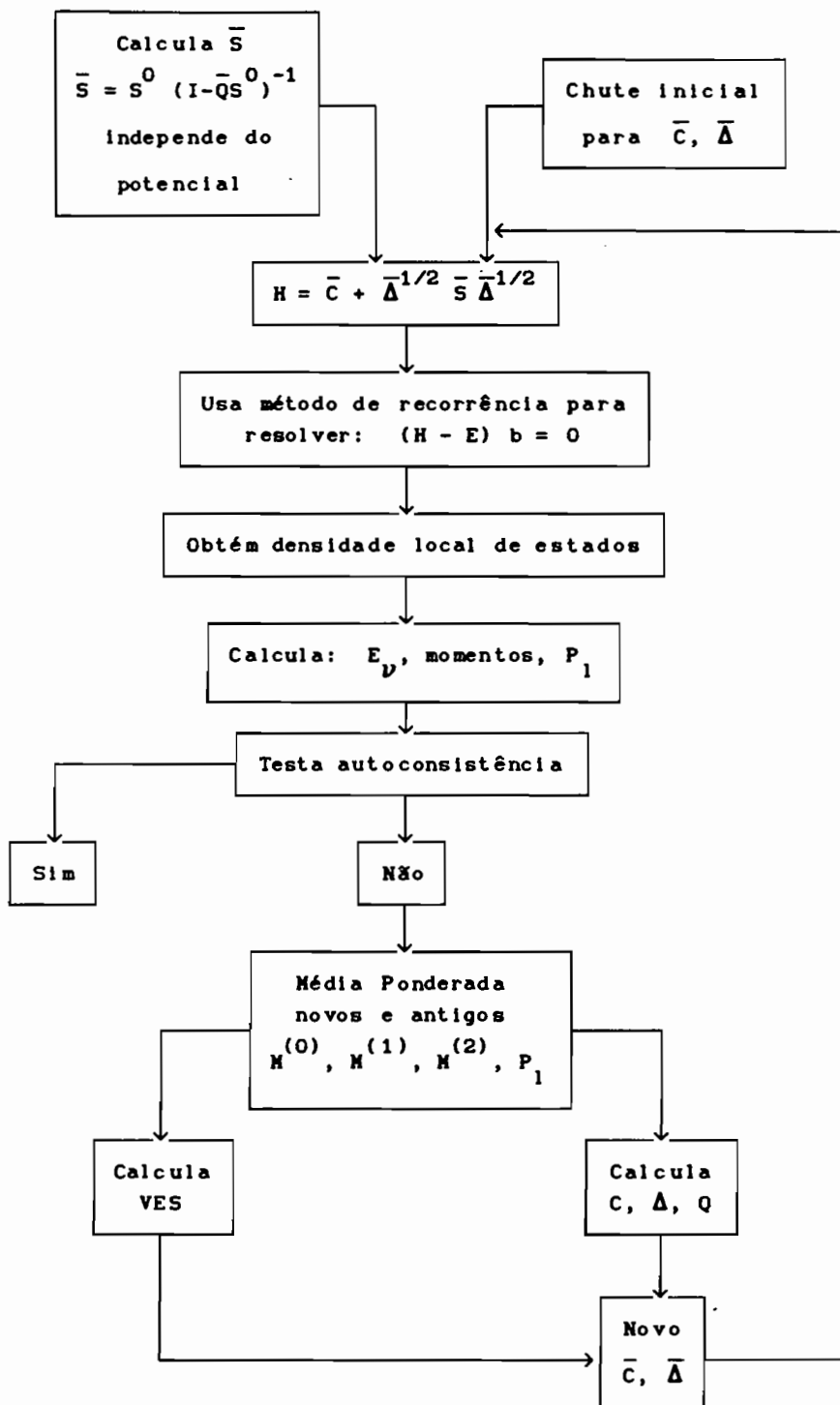


Figura III.2. Esquema da segunda parte do procedimento de espaço direto onde se obtém a estrutura eletrônica.

CAPÍTULO IV: CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS LIGAS CRISTALINAS FeNi₃ E FeMn.

No capítulo anterior, propusemos um método que, em princípio, permite cálculos de estrutura eletrônica autoconsistentes e de primeiros princípios no espaço direto. A fim de testar o método, fizemos cálculos para as ligas cristalinas FeNi₃ e FeMn. Escolhemos esses sistemas porque, devido à simplicidade da cela unitária, permitem cálculos de espaço recíproco que possibilitam uma avaliação da precisão do método, além de estudarmos comportamentos magnéticos distintos. Antes de entrarmos nos cálculos de primeiros princípios de espaço direto para as duas ligas, apresentamos na próxima seção um método parametrizado de espaço direto proposto anteriormente⁽²⁷⁾ baseado no LMTO-ASA e no critério de Stoner na forma $\Delta E = mI$ e, discutimos os resultados obtidos por este método para a distribuição de momentos em FeNi₃ e FeMn.

IV.1 - MÉTODO PARAMETRIZADO SPIN POLARIZADO DE ESPAÇO DIRETO.

Esse método também utiliza a representação ortogonal para a matriz hamiltoniana, expressa em termos de parâmetros "tight-binding" e o método de recorrência para obter a estrutura eletrônica mas ao invés de determinar \bar{C} e \bar{A} autoconsistentemente, os calcula a partir de parâmetros de potencial na representação

ortogonal tabelados para os metais puros. Os parâmetros $\bar{\Delta}$ são mantidos constantes durante todo o processo e \bar{C} é ajustado a cada nova iteração de forma a lograr neutralidade aproximada de carga. Como parte-se de parâmetros de potencial tabelados para cálculos paramagnéticos, a densidade de estados obtida na primeira iteração é paramagnética. A partir dessa densidade de estados, utiliza-se uma construção geométrica para obter as diferenças entre os centros das bandas up e down, que satisfazem o critério de Stoner, que definirão os centros das bandas para a iteração seguinte.

Em linhas gerais, a idéia do procedimento é transferir eletrons da banda d down para a banda d up, que em cálculos paramagnéticos têm a mesma forma, mantendo o número de eletrons d constante. Para cada transferência, calcula-se o deslocamento em energia ΔE necessário para haver coincidência das energias de Fermi para eletrons com spin up e spin down na nova situação e o momento magnético m , igual à diferença de ocupação entre as bandas. Tendo m e ΔE , calcula-se a grandeza $\bar{N} = m/\Delta E$ e colocamos num mesmo gráfico $\bar{N} \times m$ e $1/I \times m$, onde I é o parâmetro de Stoner do elemento puro. Pela intersecção das duas curvas, encontramos o momento magnético e a diferença entre os centros das bandas que satisfaz o critério de Stoner nesta situação. Desloca-se então os centros das bandas d paramagnéticas da quantidade ΔE encontrada e recalculamos a densidade de estados que, nesta segunda iteração, apresentará formas diferentes para a banda up e para banda down, devido à diferença entre os centros das bandas. Repetimos o procedimento de transferência de eletrons entre as bandas e calculamos graficamente

os momentos e diferença entre os centros das bandas que satisfazem o critério de Stoner para esta nova situação e assim sucessivamente até a autoconsistência.

Cálculos usando esse procedimento para a liga FeNi_3 , resultaram em um momento magnético no sítio de Fe de $2,5 \mu_B$ e $0,76 \mu_B$ no sítio de Ni, resultados que estão em boa concordância com outros cálculos feitos^(28,29). Já para o sistema FeMn, esse esquema parametrizado indica claramente que se algum magnetismo estiver presente, o sistema será antiferromagnético, que é o comportamento esperado para este sistema. No entanto, o cálculo parametrizado converge vagorosamente para um estado paramagnético. Esse bom resultado para FeNi_3 e mau resultado para FeMn via esquema parametrizado, pode ser entendido pela grande estabilidade dos momentos em FeNi_3 e pela grande sensibilidade dos momentos em FeMn a pequenas variações na constante da rede⁽²⁸⁾. Outra aproximação feita no cálculo parametrizado é supor que as larguras de banda up e down são iguais. As diferenças nas larguras da banda up e down são em geral pequenas mas para um sistema sensível como o FeMn, essas diferenças podem ser relevantes. Em termos de cálculos de espaço direto, esse método parametrizado era o que de melhor dispúnhamos para obter distribuição de momentos magnéticos autoconsistentemente. O método de primeiros princípios apresentado no capítulo III veio jogar um pouco mais de luz sobre o problema da obtenção de momentos magnéticos no espaço direto. Usando como teste os sistemas FeNi_3 e FeMn, obtivemos excelentes resultados para ambas as ligas, como veremos na próxima seção.

IV.2 - RESULTADOS PARA FeNi_3 E FeMn VIA MÉTODO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE ESPAÇO DIRETO.

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para a distribuição de momentos em FeNi_3 e FeMn , utilizando o método proposto no capítulo III.

A liga FeNi_3 , que se orienta ferromagneticamente, foi simulada através de uma cela unitária cúbica de face centrada (fcc) com 1 átomo de Fe no vértice e 3 átomos de Ni nas faces, com parâmetro de rede de 6.620 a. u.. Para a liga FeMn , antiferromagnética, utilizamos uma cela unitária com 2 átomos de Fe e 2 átomos de Mn, de parâmetro de rede 6.850 a. u.. Para ambos os sistemas, utilizamos um aglomerado com 1372 átomos e, a fim de evitar efeitos de superfície, escolhemos átomos próximos ao centro do aglomerado para obtermos a estrutura eletrônica.

Definida a estrutura, precisamos construir a matriz hamiltoniana. Como vimos no capítulo I, a matriz hamiltoniana na representação ortogonal em termos de parâmetros mais localizados, correta até primeira ordem em $(E - E_v)$ é dada por:

$$H = \bar{C} + \bar{A}^{-1/2} \bar{S} \bar{A}^{1/2}$$

onde

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

Devido ao caráter localizado da matriz de estrutura na

representação mais localizada, \bar{S} , consideramos 20 átomos em torno de cada sítio não-equivalente para procedermos à inversão da matriz $(1 - \bar{Q}S^0)$. Assim, consideramos clusters com 20 átomos em torno dos sítios do Fe e do Ni no FeNi_3 e do Fe e do Mn no FeMn . Como \bar{Q} independe do potencial, a matriz de estrutura \bar{S} é mantida constante durante todo o processo autoconsistente.

Os parâmetros \bar{C} e $\bar{\Delta}$ foram obtidos a partir dos parâmetros ortogonais C , Δ e Q , através da expressão:

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

Como o objetivo destes cálculos é apenas verificar a precisão e aplicabilidade do método, partimos de parâmetros de potencial parcialmente convergidos no espaço recíproco como ponto de partida para o procedimento autoconsistente no espaço direto. Os parâmetros de potencial C , Δ e Q foram obtidos autoconsistentemente para cada sítio não-equivalente, através da resolução da equação de Schrödinger dentro das esferas. Antes de converter os parâmetros de potencial para a representação mais localizada cumpre lembrar que no LMTO-ASA o espaço é preenchido com esferas iguais cujo raio é escolhido de forma a ocupar o máximo volume possível da cela unitária do material. Quando se está fazendo cálculos com materiais monoatômicos, os valores para os parâmetros de potencial obtidos através da autoconsistência na esfera atômica podem ser usados diretamente. Em materiais que envolvem mais de uma espécie atômica,

o raio de Wigner-Seitz de cada componente pode diferir do valor médio a ser usado nos cálculos da estrutura eletrônica. Os parâmetros de potencial $\Delta^{1/2}$ e Q na representação ortogonal são dados por⁽¹⁸⁾:

$$\Delta^{1/2} = \left[\frac{s}{a} \right]^{1+1/2} \frac{1}{\dot{\varphi}(s)} \left[\frac{1}{D(\dot{\varphi}(s)) + 1 + 1} \right]$$

$$Q_1 = \left[\frac{s}{a} \right]^{2l+1} \frac{1}{2(2l+1)} \left[\frac{D(\dot{\varphi}(s)) - 1}{D(\dot{\varphi}(s)) + 1 + 1} \right]$$

onde a é o raio de Wigner-Seitz médio, s o raio de Wigner-Seitz do metal puro e $D(\dot{\varphi}(s))$ a derivada logarítmica de $\dot{\varphi}$ avaliada em s . Quando tratamos materiais monoatômicos e assumimos s como o raio de Wigner-Seitz médio, o termo a/s é igual a 1 e podemos usar os parâmetros de potencial obtidos diretamente da autoconsistência na esfera atômica. Em materiais envolvendo 2 ou mais elementos, a/s difere da unidade e devemos multiplicar os parâmetros de potencial obtidos pela autoconsistência na esfera atômica por esta correção, ou seja:

$$\Delta_{\text{corr}}^{1/2} = \left[\frac{s}{a} \right]^{1+1/2} \Delta^{1/2}$$

$$Q_{\text{corr}} = \left(\frac{s}{a} \right)^{2l+1} Q$$

Os valores de s/a usados na expressão acima foram: 1,0137 e 0,9908 para Fe e Ni em FeNi_3 e 0,9944 e 1,0082 para Fe e Mn em FeMn , respectivamente.

Outra correção, feita nos centros das bandas, é a introdução da energia de Madelung que leva em conta a distribuição de cargas nos sítios vizinhos e também a contribuição eletrostática de cada sítio. Isso é necessário porque assumimos potencial zero na superfície da esfera na resolução da equação de Schrödinger dentro das esferas de Wigner-Seitz.

Assim, para os cálculos no espaço direto, obtivemos a matriz hamiltoniana como descrito acima e em seguida, utilizamos o método de recorrência a fim de obter os novos momentos que geram os novos parâmetros de potencial e assim sucessivamente até a autoconsistência. Para a obtenção do conjunto $\{a_n, b_n\}$ do método de recorrência, usamos um parâmetro de corte $LL = 20$. O método de recorrência produz resultados para os momentos da densidade de estados com precisão de milieletrons e utilizamos, por isso, um critério de convergência de 5×10^{-3} para os momentos.

Para controle do método de espaço direto, realizamos cálculos de espaço recíproco com duas aproximações diferentes: uma usando as mesmas aproximações para a matriz hamiltoniana que os cálculos de espaço direto, ou seja, hamiltoniana correta até primeira ordem em energia na base ortogonal em termos de parâmetros

localizados, e a segunda usando o desenvolvimento standard do LMTO-ASA.

Como visto no capítulo I, o potencial atômico é univocamente determinado pelos momentos da densidade de estados e as derivadas logarítmicas para cada direção de spin. Dentre essas grandezas, a que observamos ser mais sensível foi o momento de ordem zero (ocupação das bandas). Assim, mostramos nas tabelas IV.1 e IV.2 os resultados de espaço direto (ER) e os resultados de espaço recíproco para as duas aproximações usadas: utilizando a hamiltoniana de primeira ordem (HP) e utilizando o procedimento standard do LMTO (HT), obtidos para as ocupações das bandas. Na última linha das tabelas estão anotados os valores para os momentos magnéticos nos sítios de Fe e Ni em FeNi_3 e Fe e Mn em FeMn. Comparando os resultados de (HP) e (HT) vemos que os efeitos de segunda ordem e da inclusão de "combined corrections"⁽¹⁾ não são muito importantes, acarretando que a matriz hamiltoniana de espaço direto deve representar bem os dois sistemas.

Para FeNi_3 , vemos que os resultados de espaço direto concordam bem com os valores (HP) de espaço recíproco. As diferenças entre as ocupações das bandas s e p via (ER) e (HP) são desprezíveis e mesmo para a banda d, as diferenças nas ocupações são da ordem de centieletrons, que são da mesma ordem de grandeza que as diferenças obtidas em cálculos de espaço direto para sistemas não-magnéticos⁽²⁶⁾. Os resultados para momento magnético também apresentaram boa concordância tanto com os cálculos via LMTO-ASA de espaço recíproco (tabela IV.1) como para cálculos DVM

(método variacional discreto) utilizando um aglomerado de 19 átomos⁽²⁹⁾ (momento magnético para o Fe de $3.1 \mu_B$ e $0.82 \mu_B$ para o Ni).

Para FeMn vemos, comparando as ocupações das bandas via (ER) e (HP), que os resultados para as bandas s e p estão em boa concordância, enquanto que as ocupações das bandas d, diferem por 0.1 elétron. A diferença é pequena, mas muito maior que a esperada (da ordem de centieletrons, obtida para cálculos não-magnéticos). Apesar dessa diferença nos resultados, o que é importante ressaltar é que embora os cálculos (ER) tenham apresentado momentos magnéticos menores que os obtidos via (HP) e (HT), eles convergiram para valores de momentos magnéticos que não deixam dúvida sobre o comportamento antiferromagnético dos spins em FeMn. Partindo dos resultados (ER) convergidos para FeMn, fizemos cálculos parametrizados a fim de investigar as razões para a perda do magnetismo em FeMn. Para a obtenção do momento magnético no esquema parametrizado, utiliza-se o critério de Stoner na forma $\Delta E = mI$, onde ΔE é a diferença entre os centros das bandas d up e down, m o momento magnético e I o parâmetro de Stoner do metal puro. Usando as diferenças entre os centros e os momentos magnéticos da banda d obtidos do cálculo (ER), precisaríamos de um decréscimo de 8% no parâmetro de Stoner do Fe puro e um decréscimo de 17% no parâmetro de Stoner do Mn puro, para estabilizar os momentos. Usando esses valores para o parâmetro de Stoner e continuando o processo parametrizado, obtivemos um decréscimo rápido do momento magnético do Fe e do Mn, indicando uma tendência para um estado

não-magnético. No processo parametrizado, um único valor do parâmetro $\bar{\Delta}$, associado com a largura da banda, é usado para as bandas up e down, o que não ocorre no procedimento autoconsistente de primeiros princípios. Esse resultado para FeMn nos mostra que o procedimento parametrizado deve falhar para sistemas onde pequenas diferenças nos parâmetros podem determinar se o sistema é magnético ou não. Levando em conta a dificuldade do problema, nossos resultados para FeMn nos mostram que mesmo para sistemas muito sensíveis a parâmetros, o método autoconsistente de espaço direto é confiável.

No próximo capítulo, apresentamos resultados para um sistema constituído de uma impureza de Fe numa matriz de Cu. A falta de simetria desse sistema torna impossível a aplicação de métodos de espaço recíproco.

FeNi ₃		Fe			Ni		
		ER	HP	HT	ER	HP	HT
↑	s	0.325	0.327	0.320	0.333	0.332	0.325
	p	0.368	0.376	0.377	0.355	0.356	0.366
	d	4.664	4.671	4.656	4.667	4.631	4.602
↓	s	0.320	0.321	0.311	0.354	0.354	0.342
	p	0.378	0.382	0.383	0.416	0.416	0.416
	d	1.782	1.750	1.783	3.929	3.969	4.006
mom. mag.		2.877	2.921	2.876	0.656	0.580	0.529

Tabela IV.1. - Resultados para as ocupações das bandas up (↑) e down (↓) para o método de espaço direto (ER), LMTO-ASA de espaço recíproco com hamiltoniana de primeira ordem (HP) e para cálculos LMTO-ASA standard. Momentos magnéticos dados em μ_B .

FeNi ₃		Fe			Ni		
		ER	HP	HT	ER	HP	HT
↑	s	0.350	0.352	0.341	0.319	0.315	0.307
	p	0.421	0.431	0.428	0.378	0.376	0.374
	d	3.929	4.068	4.028	2.071	1.961	2.013
↓	s	0.332	0.330	0.320	0.339	0.337	0.325
	p	0.394	0.400	0.400	0.424	0.428	0.418
	d	2.588	2.449	2.515	3.453	3.553	3.530
mom. mag.		1.386	1.672	1.562	-1.448	-1.666	-1.579

Tabela IV.2. - Resultados para as ocupações das bandas up (↑) e down (↓) para o método de espaço direto (ER), LMTO-ASA de espaço recíproco com hamiltoniana de primeira ordem (HP) e para cálculos LMTO-ASA standard. Momentos magnéticos dados em μ_B .

CAPÍTULO V: DISTRIBUIÇÃO DE MOMENTOS MAGNÉTICOS PARA UMA IMPUREZA DE Fe NUMA MATRIZ DE Cu.

Neste capítulo, apresentamos resultados para distribuição de momentos magnéticos num sistema constituído por uma impureza de Fe numa matriz de Cu. Devido à falta de simetria, esse sistema não permite cálculos via métodos de espaço recíproco.

Para simular a estrutura deste sistema, construímos uma rede cúbica de face centrada (fcc) de Cu com 1192 átomos de parâmetro de rede $a = 3.6129 \text{ \AA}$, onde substituímos o átomo central de Cu por um átomo de Fe. Essa estrutura foi construída de forma a garantir que o átomo de Fe central e os átomos de Cu nas primeira, segunda, terceira e quarta vizinhanças tivessem átomos a sua volta até uma distância de 3-4 parâmetros de rede. Isso foi feito para evitarmos efeitos de superfície. Definida a estrutura, podemos obter a matriz de estrutura \bar{S} , necessária para a construção da matriz hamiltoniana. Como vimos no capítulo I, a matriz \bar{S} independe do potencial e portanto, é constante durante todo o processo autoconsistente.

Tendo a matriz \bar{S} , necessitamos dos parâmetros de potencial para o Fe e Cu necessários para obtermos a matriz hamiltoniana. Como vimos no capítulo III, para obtermos os parâmetros de potencial, necessitamos dos momentos zero, primeiro e segundo da densidade de estados e da derivada logarítmica na superfície da esfera de Wigner-Seitz. Para a escolha inicial dessas grandezas (momentos e derivadas logarítmicas) partimos, para o Cu, de resultados autoconsistentes LMTO-ASA para

Cu-fcc paramagnético. Para o Fe, utilizamos resultados LMTO-ASA para Fe ferromagnético na liga FeCu_3 . Essa liga de FeCu_3 foi simulada por uma rede fcc com Fe nos vértices e Cu nas faces, com um parâmetro de rede igual ao dos cálculos com Cu-fcc. Partimos dessa escolha inicial de momentos e derivadas logarítmicas para o Fe porque nessa estrutura o Fe possui uma primeira vizinhança semelhante à da impureza de Fe na matriz de Cu. Definida a escolha inicial dos momentos e derivada logarítmica, resolvemos a equação de Schrödinger dentro da esfera de Fe e de Cu e obtivemos os parâmetros de potencial ortogonais. Utilizando a fórmula de conversão (I.3.26), obtivemos os parâmetros \bar{C} e \bar{A} na representação "tight-binding" e construímos a matriz hamiltoniana \bar{H} . Tendo \bar{H} , usamos o método de recorrência para obter a densidade de estados local para elétrons com spin up e spin down para o Fe. Normalmente, o nível de Fermi é obtido em cada iteração preenchendo-se as bandas até o número de elétrons de valência do material. No entanto, para a impureza de Fe numa matriz de Cu, o nível de Fermi já está definido e deve ser aquele para o Cu puro. Se preenchermos as bandas do Fe e, por exemplo, dos 12 primeiros vizinhos de Cu com os elétrons de valência, obteremos um nível de Fermi que não necessariamente será aquele para o Cu puro. Para contornarmos esse problema, desenvolvemos um novo procedimento para obter a ocupação das bandas. Fixamos a energia de Fermi do sistema Cu + impureza de Fe, na posição obtida para a energia de Fermi da matriz de Cu e calculamos os momentos da densidade de estados nessa energia. Caso haja um excesso ou falta de carga no Fe, assumimos que a falta ou excesso foi transferida para, ou

cedida pela, primeira camada de átomos de Cu em torno do átomo de Fe. O termo de Madelung no sítio de Fe é então calculado, assumindo esta configuração de cargas. Obtidos os momentos da densidade de estados, calculamos os novos parâmetros de potencial para o Fe e obtivemos uma nova hamiltoniana \bar{H} . Continuamos esse processo até convergirmos os momentos da densidade de estados para o Fe, mantidos os parâmetros de potencial para os sítios de Cu, nos valores para o Cu puro. Incluímos então os primeiros 12 vizinhos do Fe e obtivemos as ocupações do Fe e Cu no nível de Fermi do Cu puro. Assumimos novamente que qualquer excesso ou falta de elétrons, é devido a transferências de, ou para a camada de vizinhos seguintes, ou seja, os 6 segundos vizinhos Cu do Fe. Obtivemos o potencial de Madelung para essa nova distribuição de carga, construímos uma nova hamiltoniana e assim sucessivamente até à convergência da impureza de Fe junto com o primeiro vizinho Cu. Incluímos os 6 segundos vizinhos Cu do Fe e repetimos todo o processo, até que os parâmetros de potencial da última camada de Cu, incluída nos cálculos, sejam os mesmos que os obtidos para o Cu puro. Para o sistema estudado, fomos até a quarta camada de átomos de Cu em torno do Fe.

A densidade local de estados final para a impureza de Fe, quando o sistema como um todo (impureza de Fe + 4 vizinhanças de Cu), atingiu a convergência, está mostrada na figura V.1. Essa densidade de estados está em excelente concordância com a obtida para este sistema, usando o formalismo KKR-funções de Green⁽³⁰⁾, mostrando a eficácia do método. A forma geral da densidade de estados local obtida na convergência final (figura V.1), difere

pouco da obtida pela convergência apenas no sítio de Fe. Na figura V.2, mostramos a densidade de estados local do sítio de Fe obtida na primeira iteração do processo autoconsistente. Nesta primeira iteração, fixando a energia de Fermi como sendo aquela do Cu puro, obtivemos uma grande transferência de carga (1,4 eletrons) da matriz de Cu para a impureza de Fe. Comparando as figuras V.1 e V.2, vemos que nosso chute inicial nos deu uma péssima descrição do sistema. Isto nos mostra que mesmo quando partimos de um mau chute inicial, o cálculo converge para a situação correta.

Nos sítios de Cu, a densidade de estados local para os 12 primeiros vizinhos do Fe é bastante diferente da densidade de estados para o Cu puro. Nas camadas de vizinhos seguintes, a densidade de estados local é bastante parecida à do Cu puro, como podemos ver comparando as figuras V.3 (Cu puro), figura V.4 (Cu primeiro vizinho) e V.5 (Cu segundo vizinho).

O fato do nível de Fermi se situar, na banda down para o Fe, sobre o maior pico da densidade de estados, tornou a ocupação da banda e o momento magnético do Fe, extremamente sensíveis a pequenas variações nos parâmetros de potencial, forçando-nos a usar um parâmetro de mistura β pequeno ($\beta = 0.04$).

Na tabela V.1 abaixo, mostramos os resultados para momentos magnéticos e transferências de carga para a impureza de Fe e as quatro primeiras camadas de vizinhos Cu. Alguns dos valores apresentados na tabela são pequenos (milieletrons) e estão no limite da nossa precisão.

TABELA V. 1					
	Fe	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
MOMENTO MAGNÉTICO	2.71	0.01	-0.006	-0.002	-0.002
TRANSF. CARGA	-0.20	0.02	0.004	-0.005	0.001

TABELA V.1: Tabela dos valores para momentos magnéticos (em μ_B) e transferência de cargas para a impureza de Fe e quatro vizinhanças de Cu.

Obtivemos um momento de $2.71 \mu_B$ e uma transferência de 0.20 elétrons do sítio de Fe para os sítios de Cu, quando o sistema está totalmente convergido. Estes valores variam pouco, dos obtidos quando convergimos somente o átomo de Fe ($m = 2.70 \mu_B$ e transferência de 0.20 elétrons) ou quando convergimos a impureza e os 12 primeiros vizinhos de Cu ($m = 2.71 \mu_B$ e transferência de 0.22 elétrons). A mesma tendência para o momentos é verificada nos resultados via método KKR-funções de Green⁽³¹⁾, quando vamos do caso da impureza isolada para o caso onde incluímos a primeira camada de vizinhos Cu, mas estes cálculos apresentam um valor de $2,5 \mu_B$ para o momento magnético da impureza de Fe. Resultados experimentais^(32,33,34) dão valores um pouco maiores para o momento magnético do Fe (entre $2,7$ e $3,0 \mu_B$), que os obtidos via método KKR-funções de Green, mostrando que o nosso resultado concorda melhor com os resultados experimentais.

Nosso resultado final, mostrou que os átomos de Cu na primeira camada de vizinhos em torno do Fe, desenvolveram um

pequeno momento magnético de $0.010 \mu_B$, com a mesma orientação do momento no Fe. O momento do Cu é ainda menor, se somente convergimos o sistema até a primeira camada de Cu ($m = 0.007 \mu_B$). Novamente, nossos resultados concordam com os resultados via cálculos KKR-funções de Green, que obtiveram um momento de $0.006 \mu_B$ com o mesmo tipo de ordenamento.

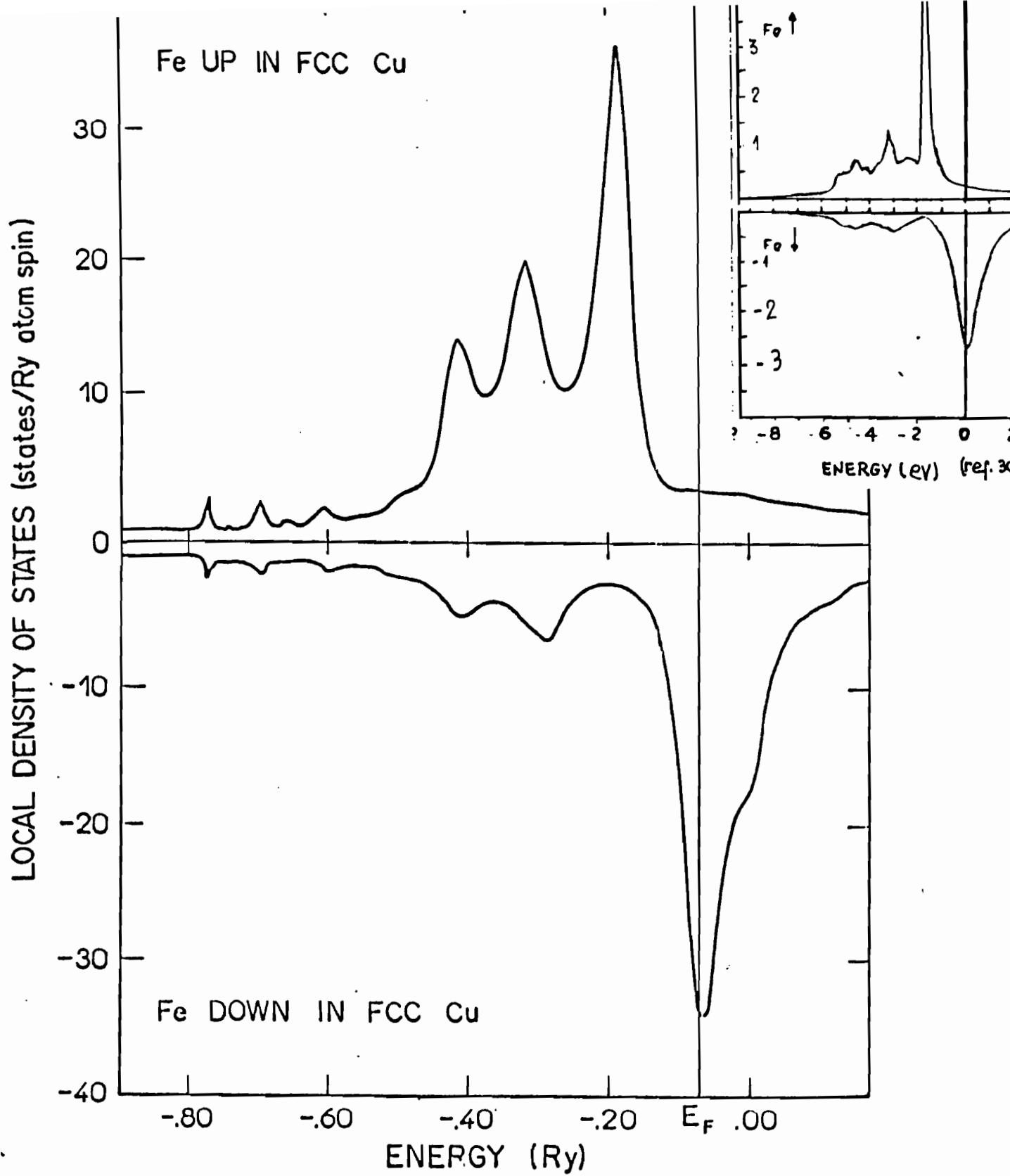


Figura V.1: Densidade local de estados convergida no sítio de impureza de Fe.

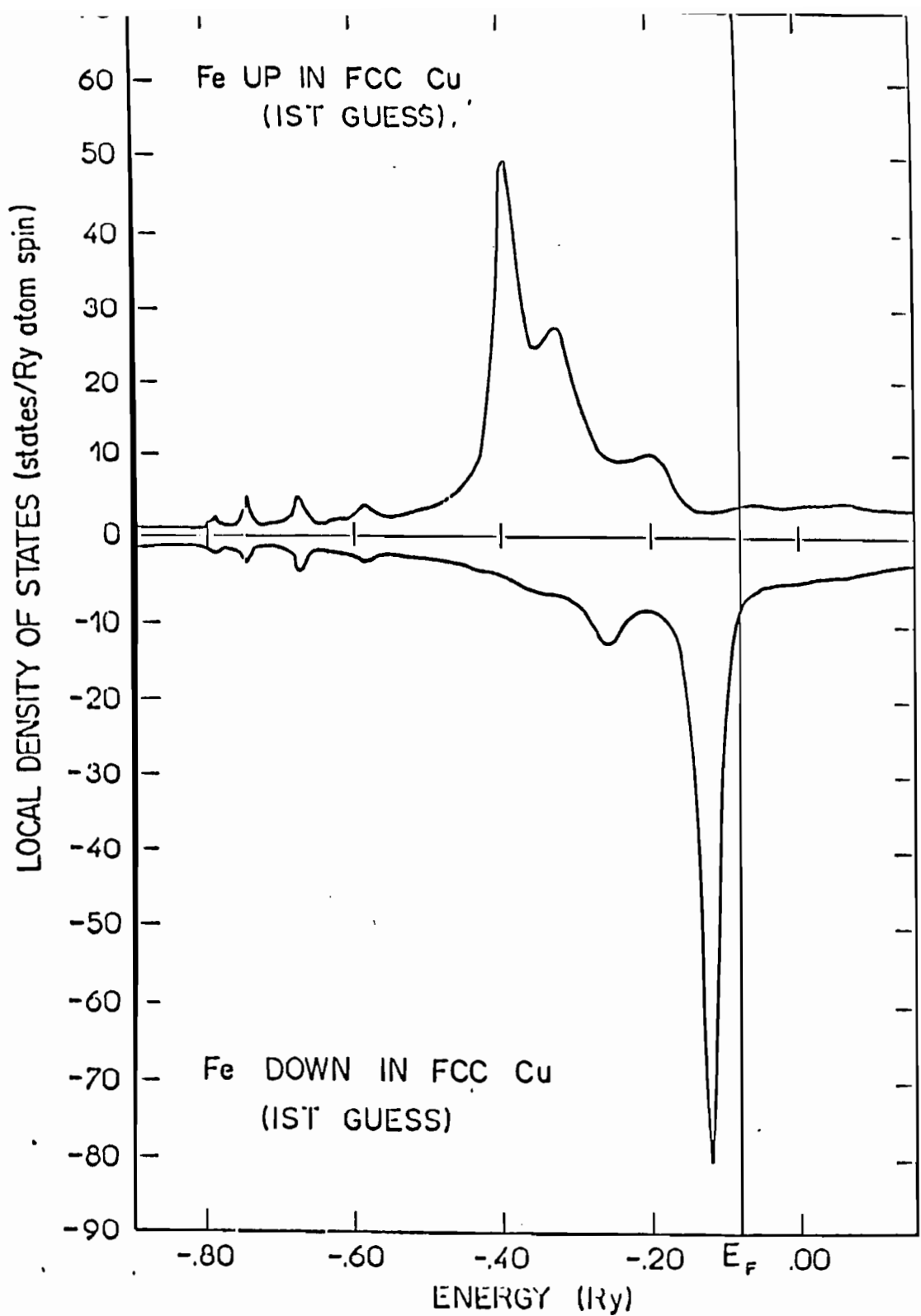


Figura V.2: Densidade local de estados no sítio da impureza de Fe obtida com parâmetros de potencial para o Fe e FeCu_3 .

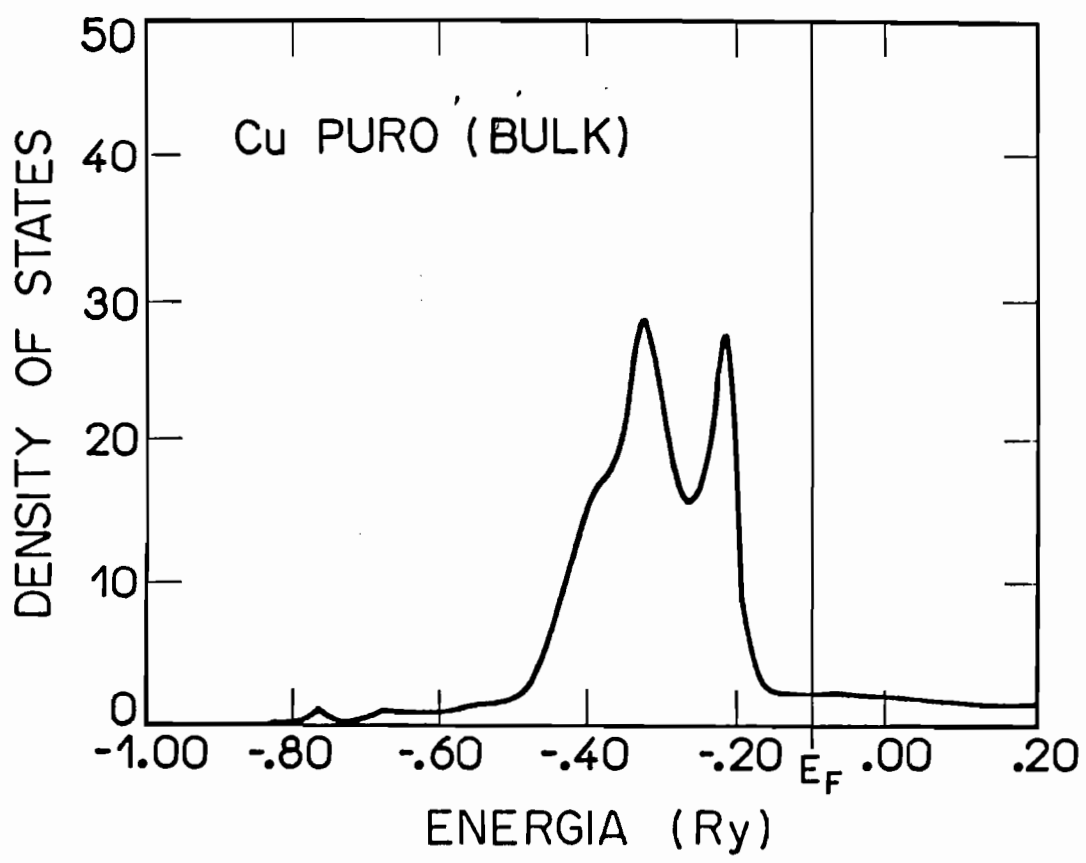


Figura V.3: Densidade local de estados paramagnética para o Cu-fcc.

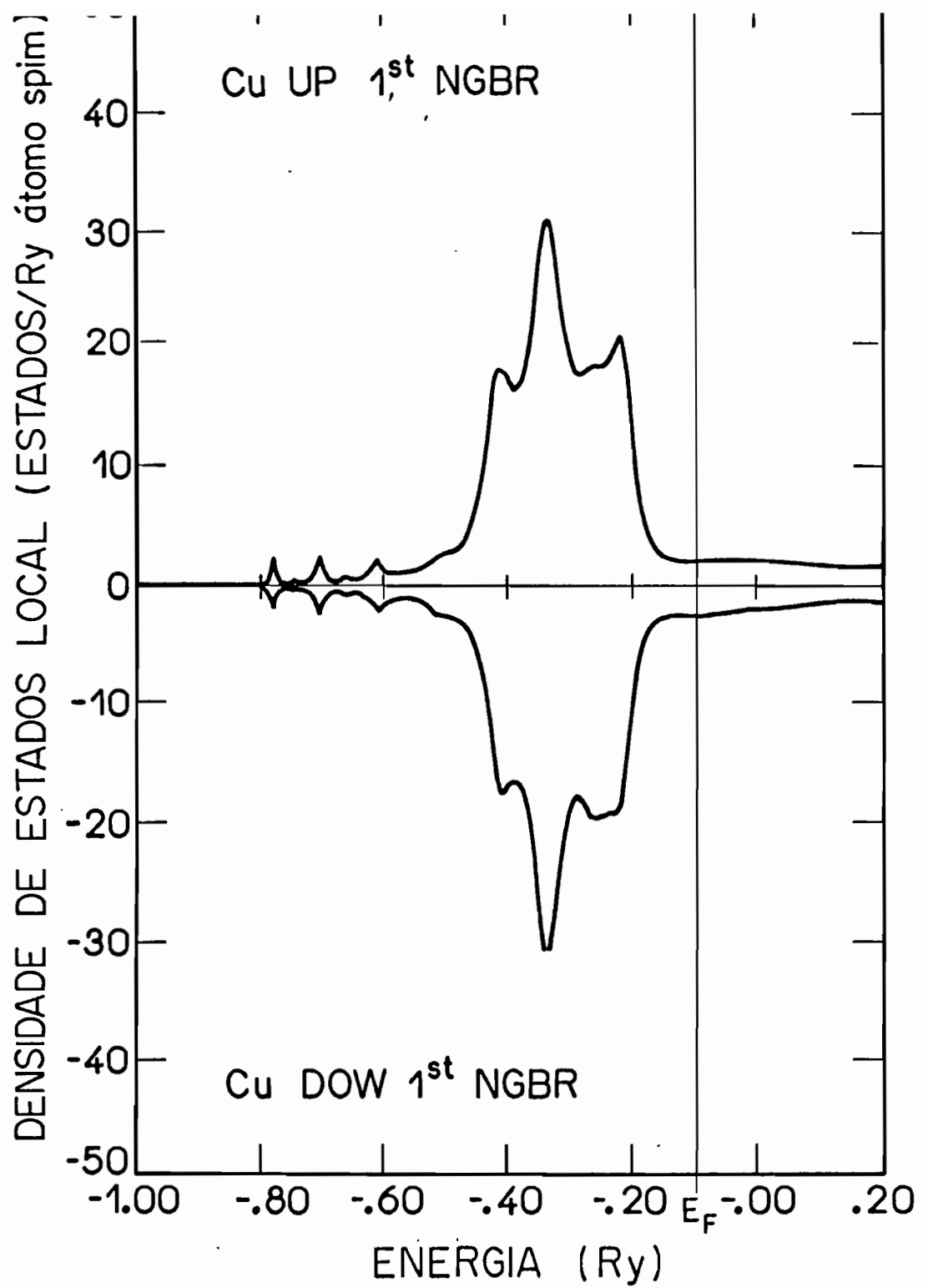


Figura V.4: Densidade local de estados convergida para o Cu na primeira vizinhança do Fe

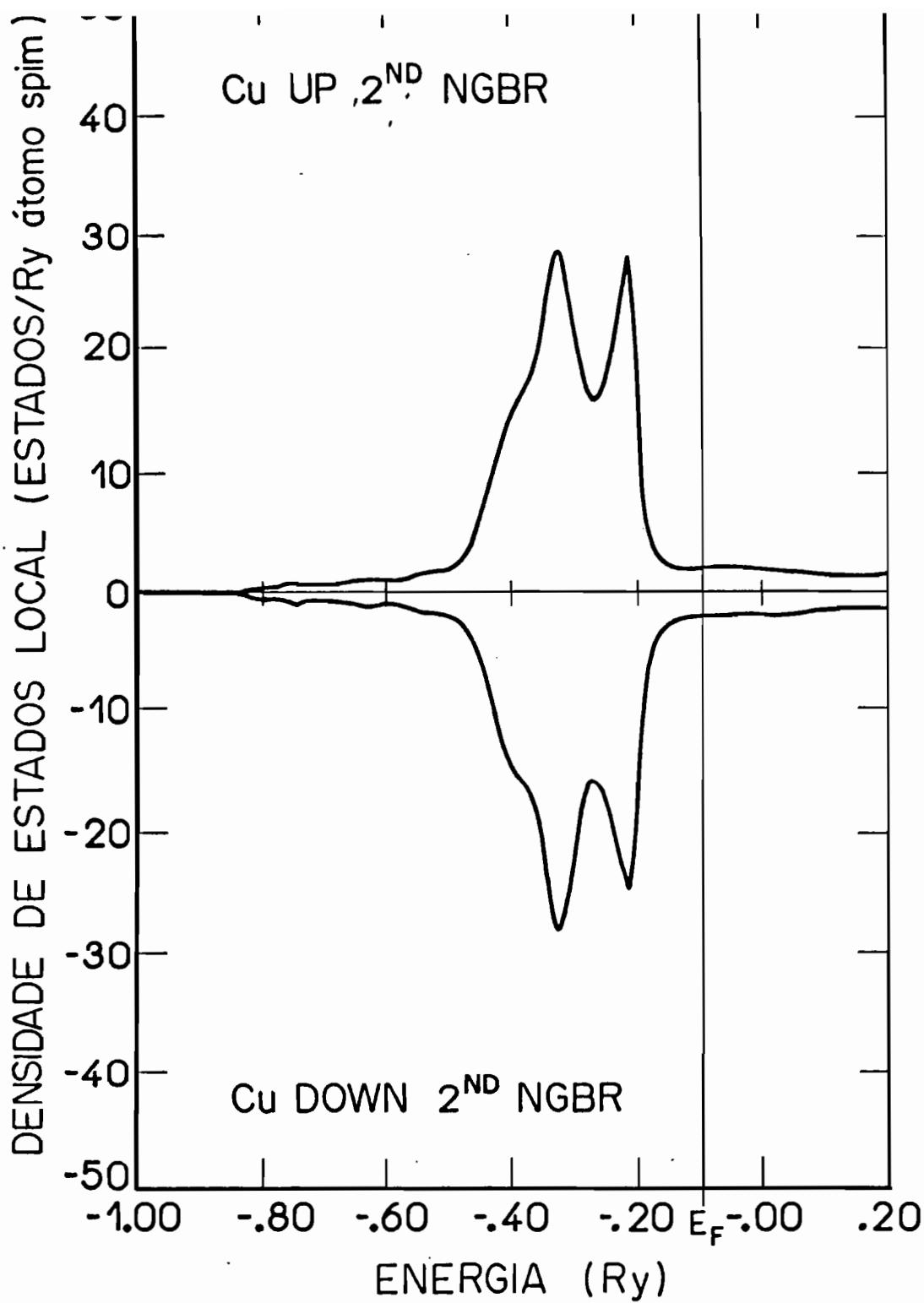


Figura V.5: Densidade local de estados convergida para o Cu na segunda vizinhança do Fe.

CONCLUSÕES

Neste trabalho propusemos um método autoconsistente de primeiros princípios com polarização de spin de espaço direto para a obtenção da distribuição de momentos magnéticos em sistemas complexos. O método aqui apresentado é baseado no método LMTO-ASA na representação ortogonal expressa em termos de parâmetros "tight-binding" para a descrição da hamiltoniana e no método de recorrência, para a obtenção da estrutura eletrônica. O método de espaço direto só difere do método LMTO de espaço recíproco no momento de obter a estrutura eletrônica: o de espaço direto faz uso do método de recorrência e o de espaço k usa a diagonalização das matrizes. Portanto, os dois métodos utilizam exatamente as mesmas aproximações para o potencial.

Para testar o método, obtivemos a estrutura eletrônica e a distribuição de momentos magnéticos dos sistemas cristalinos FeNi_3 e FeMn , utilizando o método de espaço direto e duas aproximações diferentes para a matriz hamiltoniana LMTO-ASA de espaço recíproco. Para FeNi_3 , os resultados de espaço direto e de espaço recíproco apresentaram boa concordância. Efeitos da inclusão de termos de ordem superior na hamiltoniana não se mostraram significativos. Para FeMn , a diferença entre os resultados de espaço direto e recíproco também foi pequena sendo, no entanto, maior do que a esperada. Atribuímos essa diferença maior que a esperada ao fato do sistema FeMn apresentar um

momento magnético mais sensível a pequenas alterações no potencial, o que não ocorre no FeNi_3 , que possui um momento magnético bastante estável.

Aplicamos também o método de espaço direto para obter a estrutura eletrônica e a distribuição local de momentos magnéticos de um sistema constituído de uma impureza de Fe numa matriz de Cu. Mostramos que a forma de avaliar a energia de Fermi e o potencial eletrostático deve ser modificada, quando tratamos sistemas constituídos de impurezas locais em matrizes monoatômicas. Os resultados de espaço direto para transferências de carga e momentos magnéticos para os sítios de Fe e Cu na primeira vizinhança concordam bem com aqueles obtidos via formalismo KKR-funções de Green. Os resultados de espaço direto também apresentaram boa concordância com resultados experimentais para o momento magnético no sítio da impureza.

Concluindo, o método de espaço direto aqui proposto se mostrou competitivo: quando aplicado a sistemas densamente empacotados, ele reproduz os resultados obtidos por métodos bem estabelecidos na literatura. O que é importante ressaltar é que o método de espaço direto permite, em princípio, tratar sistemas com qualquer tipo de desordem estrutural. Problemas como a obtenção da estrutura eletrônica de sistemas constituídos de impurezas magnéticas em matrizes não magnéticas (por exemplo, Fe em Al) na presença de relaxação da rede, ou a distribuição de momentos magnéticos em interfaces magnéticas, não são fáceis de ser tratados pelos métodos usuais de estado sólido e podem, em

princípio, ser resolvidos aplicando-se o método de espaço direto proposto neste trabalho.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES DAS ONDAS PARCIAIS.

Neste apêndice, provamos duas propriedades importantes das ondas parciais. Como dito no capítulo I, no LMTO-ASA parte-se de ondas parciais normalizadas, ou seja:

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

Esta escolha de $\varphi(E)$, implica que a onda parcial $\varphi(E)$ é ortogonal à sua primeira derivada em relação à energia $\dot{\varphi}(E)$, como mostramos abaixo.

Derivando a relação (A.1) acima, em relação à energia temos:

$$\langle \varphi(E) | \dot{\varphi}(E) \rangle + \langle \dot{\varphi}(E) | \varphi(E) \rangle = 0$$

$$2 \langle \varphi(E) | \varphi(E) \rangle = 0$$

$$\therefore \langle \dot{\varphi}(E) | \varphi(E) \rangle = 0 \quad (\text{A.2})$$

Para obtermos a expressão (I.2.30), utilizamos uma expressão para a derivada da equação de Schrödinger em relação à energia que obtemos abaixo.

A equação radial de Schrödinger dentro da esfera

"muffin-tin", é dada por:

$$(-\nabla^2 + V)|\varphi(E)\rangle = E|\varphi(E)\rangle \quad (\text{A.3})$$

Derivando a equação acima em relação à energia, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial E} (-\nabla^2 + V)|\varphi(E)\rangle = \frac{\partial}{\partial E} E|\varphi(E)\rangle$$

$$(-\nabla^2 + V)|\dot{\varphi}(E)\rangle = |\varphi(E)\rangle + E|\dot{\varphi}(E)\rangle$$

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

Colocando $E = E_\nu$ nas equações (A.2) e (A.4), obtemos:

$$\langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$(-\nabla^2 + V - E_\nu)|\dot{\varphi}\rangle = |\varphi\rangle \quad (\text{A.6})$$

APÊNDICE B

OBTENÇÃO DOS WRONSKIANOS $W\{K, J\}$ E $W\{\dot{\varphi}^0, \varphi\}$

Utilizando a expressão (I.2.12) para o wronskiano de duas funções, podemos escrever para $W\{K, J\}$:

$$W\{K, J\} = s^2 \left[K(s)J'(s) - K'(s)J(s) \right] = sK(s)J(s) \left[D\{K\} - D\{J\} \right] \quad (\text{B.1})$$

As funções $K(r)$ e $J(r)$, são dadas por:

$$K(r) = \left[\frac{r}{a} \right]^{-1-1} \quad \text{e} \quad J(r) = [2(2l + 1)]^{-1} \left[\frac{r}{a} \right]^l \quad (\text{B.2})$$

Substituindo (B.2) na expressão (B.1) para o $W\{K, J\}$, obtemos:

$$\begin{aligned} W\{K, J\} &= [2(2l + 1)]^{-1} \left\{ \left[\frac{r}{a} \right]^{-1-1}, \left[\frac{r}{a} \right]^l \right\} \\ W\{K, J\} &= [2(2l + 1)]^{-1} s^2 \left[\left(\frac{s}{a} \right)^{-1-1} \frac{1}{a^1} s^{l-1} + \left(\frac{s}{a} \right)^l \frac{1}{a^1} s^{l-1} \right] \\ W\{K, J\} &= [2(2l + 1)]^{-1} (2l + 1)a = \frac{a}{2} \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

Queremos determinar agora $W\{\dot{\varphi}^0, \varphi\}$. Usando a identidade:

$$\langle \psi | -\nabla^2 + V - E | \phi \rangle - \langle \phi | -\nabla^2 + V - E | \psi \rangle = s\psi(s)\phi(s) \left[D\{\psi\} - D\{\phi\} \right]$$

Substituindo $\phi = \dot{\varphi}^0$, $\psi = \varphi$ e $E = E_\nu$, e comparando o segundo membro com a definição (B.1) para o wronskiano de duas funções, temos:

$$\langle \varphi | -\nabla^2 + V - E | \dot{\varphi}^0 \rangle - \langle \dot{\varphi}^0 | -\nabla^2 + V - E | \varphi \rangle = W\{\dot{\varphi}^0, \varphi\} \quad (\text{B.4})$$

Mas, $(-\nabla^2 + V - E)|\varphi\rangle = 0$ (Apêndice A). Portanto:

$$W\{\varphi, \varphi\} = \langle \varphi | -\nabla^2 + V - E | \dot{\varphi}^0 \rangle \quad (\text{B.5})$$

Mas $|\dot{\varphi}^0\rangle$, por definição, é dado por:

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle_0^0$$

Substituindo em (B.5), temos:

$$W\{\dot{\varphi}^0, \varphi\} = \langle \varphi | -\nabla^2 + V - E | \dot{\varphi} \rangle - \langle \varphi | -\nabla^2 + V - E | \varphi \rangle_0^0$$

Usando a relação (A.6), obtemos:

$$W\{\dot{\varphi}^0, \varphi\} = 1$$

APENDICE C

Relação entre os parâmetros de potencial das base ortogonal e "tight-binding".

Neste apêndice representaremos, como feito na seção I.3, com uma barra os parâmetros de potencial na base mais localizada.

As definições de \bar{C} e $\bar{\Delta}^{1/2}$ (equações I.3.20) são dadas por:

$$\bar{C} = E_{\nu} - \frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \bar{\varphi}\}} \quad (C.1)$$

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

Mas, temos que :

$$W\{K, \bar{\varphi}\} W\{\bar{J}, \varphi\} = \frac{s}{2} \quad (I.2.20)$$

Substituindo na expressão para \bar{C} (C.1), temos:

$$\bar{C} - E_{\nu} = - \frac{2}{s} W\{K, \varphi\} W\{\bar{J}, \varphi\} \quad (C.4)$$

Substituindo C,2 em C.4, temos:

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

$$\frac{\bar{C} - E_{\nu}}{\bar{\Delta}^{-1/2}} = \sqrt{\frac{2}{S}} W(K, \varphi) \quad (C.5)$$

Fazendo um cálculo análogo utilizando as definições de C , $\Delta^{1/2}$ e a relação (I.2.20), definidos na base ortogonal, obtemos:

$$\frac{C - E_{\nu}}{\Delta^{1/2}} = \sqrt{\frac{2}{S}} W(K, \varphi) \quad (C.6)$$

Portanto temos:

$$\frac{\bar{C} - E_{\nu}}{\bar{\Delta}^{-1/2}} = \frac{C - E_{\nu}}{\Delta^{1/2}} \quad (C.7)$$

Obtemos uma relação entre C e $\Delta^{1/2}$ na base ortogonal e \bar{C} e $\bar{\Delta}^{-1/2}$ na base localizada. No entanto dispomos de uma equação com duas incógnitas (para passarmos da base ortogonal para a base mais localizada, sabemos os valores de C e $\Delta^{1/2}$ e temos que calcular \bar{C} e $\bar{\Delta}^{-1/2}$). Precisamos portanto de uma outra relação entre os parâmetros nas duas bases.

Para isso, vamos substituir a expressão que define $|\bar{J}\rangle$ (I.3.1) na equação (C.2) para $\bar{\Delta}^{-1/2}$:

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

$$\bar{\Delta}^{1/2} = - \sqrt{\frac{2}{S}} \left[W(J, \varphi) - W(K, \varphi) \bar{Q} \right] \quad (C.8)$$

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

$$\Delta^{1/2} = - \sqrt{\frac{2}{S}} \left[W(J, \varphi) - W(K, \varphi) Q \right] \quad (C.9)$$

Subtraindo as equações (C.8) e (C.9), obtemos:

$$\bar{\Delta}^{1/2} - \Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{S}} W(K, \varphi) (Q - \bar{Q}) \quad (C.10)$$

Subtraindo a equação (C.7) da equação acima, obtemos:

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

ou

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - \frac{C - E_{\nu}}{\Delta} (Q - \bar{Q}) = \frac{\bar{C} - E_{\nu}}{\bar{C} - E_{\nu}} \quad (C.10)$$

REFERÊNCIAS

- (1) - P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. F: Metal Phys. 17, 899 (1987).
- (2) - P. Blaha, K. Schwarz, P. Dederichs, Phys. Rev. B 37, 2792 (1988).
- (3) - B. Szpunar, J. A. Szpunar, J. Appl. Phys. 57, 4130 (1985)
- (4) - B. Szpunar, W. E. Wallace, J. A. Szpunar, Phys. Rev. B 36, 8530 (1987)
- (5) - J. Inoue, M. Shimizu, J. Phys. F: Met. Phys. 16, L157 (1986)
- (6) - J. Inoue, M. Shimizu, J. Phys. F: Met. Phys. 16, 1051 (1986)
- (7) - Zong-Quan Gu, W. Y. Ching, Phys. Rev. B 36, 8530 (1987)
- (8) - J. Duarte Jr, S. Frota-Pessôa, Zeit. Phys. Chem. 157, 503 (1988)
- (9) - W. A. Harrison, "Electronic Structure and Properties of Solids"
(W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1980)
- (10) - 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 - 1986
- (11) - O. K. Andersen, O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984)
- (12) - R. Haydock, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz
and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980), vol. 35
- (13) - N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics"
(Holt, Rinchart and Winston, 1976)

- (14) - J. Korrynga: *Physica (Wtrecht)*, **13**, 392 (1947); W. Kohn and J. Rostocker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954)
- (15) - J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 151 (1937)
- (16) - O. K. Andersen, *Solid State Commun.* **13**, 133 (1973)
- (17) - H. L. Skriver, "The LMTO Method" (Berlim, 1984)
- (18) - O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel, in "Highlights Condensed Matter Theory", edited by F. Bassani, F. Funi and M. P. Tosi (North Holland, Amsterdam, 1985)
- (19) - O. K. Andersen, "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. Phariseau and W. M. Temmerman (Plenum Publis. Corporation, 1984)
- (20) - S. Ferreira, "Parametrização LMTO-ASA no cálculo de estrutura eletrônica de metais de transição", Dissertação de Mestrado IFUSP - 1989
- (21) - R. Haydock, V. Heine, J. Kelly, *J. Phys. C:Cond. Matter* **5**, 2845 (1972)
- (22) - R. Haydock, V. Heine, J. Kelly, *J. Phys. C:Cond. Matter* **8**, 2591 (1975)
- (23) - N. Beer, D. Pettifor, "The Recursion Method and the Estimation of Local Densities", in *Electronic Structure of Complex Systems*. Plenum Press (1982)
- (24) - P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921)
- (25) - H. H. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1939)
- (26) - P. R. Peduto - "Cálculo autoconsistente de estrutura eletrônica no espaço direto", Dissertação de Mestrado - IFUSP 1990.
- (27) - S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **36**, 8530 (1987)

- (28) - O. Jepsen, F. Herman, Phys. Rev. B **41**, 6801 (1990)
Eles fizeram cálculos LMTO de estruturas de bandas com polarização de spin como função do parâmetro de rede para a série de sistemas ternários Mn-Fe-Ni fcc, inclusive FeNi₃ e FeMn. Nossos resultados de espaço recíproco concordam bem com os obtidos para o mesmo parâmetro de rede.
- (29) - D. Guenzburger, D. E. Ellis, J. A. Danon, J. Magn. Magn. Mater. **59**, 139 (1986)
- (30) - P. H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, S. Blugel and A. Oswald, Philos. Mag. B **51**, 137 (1985)
- (31) - R. Podloucky, R. Zeller, P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **22**, 5777 (1980)
- (32) - J. R. Davis and T. J. Hicks, J. Phys. F **9**, 17 (1979)
- (33) - C. M. Hurd, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1345 (1967)
- (34) - P. Steiner, S. Hüfner, W. V. Zdrojewsky, Phys. Rev. B **10**, 4704 (1974)
spin