

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Física Gleb Wataghin**

**Determinação de Estados Eletrônicos de Superfície  
em Metais de Transição**

**Alexandre Abdalla Araújo**

**Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks**

**Co-orientador: Prof. Dr. Sergio B. Legoas**

*Este exemplar  
corresponde à redação  
da tese de mestrado  
defendida pelo aluno  
Alexandre Abdalla Araújo  
e aprovada pela Comissão  
Sulgardora.  
Bernardo Laks  
11/02/2003.*

Tese apresentada ao Instituto de Física  
Gleb Wataghin da Universidade Estadual  
de Campinas para a obtenção do título de  
Mestre em Física.

**Campinas, julho de 2002**



**PÓS**  
GRADUADO

**Instituto  
de Física  
Gleb Wataghin**

C.P. 6165  
CEP: 13083-970  
Tel. (19) 788-5305  
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ALEXANDRE ABDALLA ARAÚJO – RA 920053** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23/07/2002.

**COMISSÃO JULGADORA:**

*Bernardo Laks*

Prof. Dr. Bernardo Laks (Orientador do Candidato) – DFA/IFGW/UNICAMP

*Helena Maria Petrilli*

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli – IF/USP

*George Gershon Kleiman*

Prof. Dr. George Gershon Kleiman – DFA/IFGW/UNICAMP

# DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais

***Marlene Ferraz Abdalla de Araújo e Antônio James de Araújo,***

ao meu irmão ***Renato Abdalla Araújo*** e

à minha tia ***Maria de Lourdes de Araújo.***

## AGRADECIMENTOS

Ao professor, orientador e amigo Bernardo Laks, exemplo de dedicação incansável e de amizade verdadeira em todos esses anos de difícil, mas linda caminhada. Obrigado pelas conversas na cantina, pelas brigas nas horas certas, pela compreensão em todos os momentos e por não ter desistido.

Aos professores George Gershon Kleiman, Luiz Marco Brescansin e Fernando Paixão, pelas orientações, pelas discussões frutíferas e por todo o apoio.

À professora Sonia Frota-Pessôa.

Ao Sergio B. Legoas, pela co-orientação deste trabalho.

Ao Silvio José Fernandes, pela amizade e pelos socorros computacionais.

Às meninas da Biblioteca, Celia Marina Dionisio, Tania Macedo Folegatti, Dina e Rita.

Às secretárias do Departamento de Física Aplicada, Lúcia e Flávia.

Aos amigos da Pós e do Prédio D: Tércio, Rogério Gelamo, Paulo Barbieri, Alex Bernardini, Marcio Peron, Hugo Bonette, Marco Ferreira Dias, Israel, Valter, Pepe Dias e Fernando Sato.

Ao irmão e amigo, de trabalho e de diversão, Nei Marçal, pelos anos incontáveis e infinitos. Quanta coisa aprendemos juntos e ainda haveremos de aprender!

Ao amigo e irmão Jordan del Nero, pelo apoio, carinho e exemplo que me tem dedicado desde que nos conhecemos. Que a pesquisa e a amizade continuem presentes em nossas vidas.

Aos colegas de grupo do GSONM: Stefan Tenenbaum, Ana Cláudia, Ricardo Doretto, Ronaldo Giro, Sheila, Vitor Colucci.

Aos amigos da infância e de sempre, da nossa querida São José do Rio Preto, Pedro Rui Jr., Marcelo Viscone, Marcos Vinícius Mendonça, Adriano Cândido de Oliveira, Fabio Andrade Silva, Julio Cesar (o Paquinha), Fabrício e Maurício Castellan, José Luis dos Santos, Renatão, Marciel, Luciano, Alê, por todos os motivos do mundo e mais alguns...

À Carol, Ana Carolina Santos Nogueira, por tudo que passamos juntos, pela paciência desde os tempos difíceis da graduação. Por sobrevivermos com tão pouco, por chorarmos e rirmos juntos e por haveremos vivido uma linda história de amor. Mais ainda, pelo seu caráter, pela sua pureza e pela sua lealdade, que pude conhecer e compartilhar muito profundamente.

Ao amigo Morrison, que morreu tão cedo e deixou tanta saudade.

Ao Renílson Rosa Ribeiro, pelas histórias de vida e pelos anos de amizade verdadeira.

Aos amigos matemáticos, Osmar Aléssio e Edson Donizeti.

Aos grandes amigos da M12-A: Marcos Alberto de Oliveira, Fernando J. da Silveira Jr., Alfredo Rodrigues Vaz, Abner Siervo, Rodrigo Plaza, Renilson Rosa Ribeiro, Mairon, JHelder Javier R. Naupauri, Fabiana Fonseca, Sandra Marta G. Dias, Danilo Neves de Martins, Leandro Sobral Barra, Joelson e todos que ainda virão, pela história que construímos juntos, pela convivência de anos, pela cumplicidade, pela palavra amiga nas horas difíceis, pela alegria e pelas festas. Vocês são a minha segunda família.

Ao Prof. Momotaro Imaizumi, por estar sempre me incentivando a novos desafios.

Aos amigos dos Congressos da vida: Ricardo Marinho e Jeverson

Aos amigos do Movimento Estudantil: Osmar Coelho, Sérgio José Custódio, Roniclever Rosa Ribeiro, Igor, Xaxá, Adriana Camargo, Adriana Baraldi, Marta Bataglia, Siber, Luis Alex, Tatiana Adamov Semeghini, Maurício e Andréia, Marcelo Dantas, Érica, seu Borghi, Dona Marilize, Bahiano, e a quem por acaso não lembrei de citar, pelo sonho, pela poesia, pela esperança de um mundo e de um Brasil melhor, que tão de perto chegamos a sentir. “Dia a dia trajeto novo. Tem trabalho esse trem chamado sonho”.

Aos amigos e agregados da G1: Alf, Dany, Daniel Gardelli, Anastácia, Hector, Mauricinho, Lourenço, Rui, Ricardo Palpitz, Emerson Luna, pelos churrascos e pelas festas.

Aos amigos de Ibirá, José de Mello Jr., Vinícius Pereira Silveira, Nelson e João Rossi Torralbo e José Domingos Rizzo, pela poesia silenciosa que escrevemos nas ruas daquela cidade.

Á Pri, à Paula e à Renata.

A toda a galera do Puxadinho: Camila, Juliana, Nanda, Verônica, Taniele, Cris e Daiane.

A toda a minha família, que sempre me apoiou mesmo à distância.

À Capes, pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	x
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. RS-LMTO-ASA.....</b>	<b>5</b>
2.1 O FORMALISMO LMTO-ASA .....	9
2.1.1 FORMALISMO LMTO-ASA NA BASE CANÔNICA $\{\chi_{RL}^o\}$ .....	11
2.1.2 FORMALISMO LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA $\{\chi_{RL}^G\}$ .....	20
2.1.3 BASE ORTOGONAL $\{\chi_{RL}\}$ E BASE TIGHT-BINDING $\{\bar{\chi}_{RL}\}$ .....	22
2.2 FORMALISMO RS-LMTO-ASA.....	23
2.3 O PROCESSO AUTOCONSISTENTE NO RS-LMTO-ASA.....	25
2.3.1 PARTE GERAL.....	25
2.3.2 PARTE ATÔMICA .....	30
2.4 AUTOCONSISTÊNCIA PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS " .....	33
<b>3. MATRIZ TRANSFERÊNCIA .....</b>	<b>36</b>
3.1 DENSIDADE ESPECTRAL DE ESTADOS.....	38
3.2 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO – MÉTODO DE SOLUÇÃO.....	40
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>43</b>
4.1 DETERMINAÇÃO DE UM ESTADO DE SUPERFÍCIE .....	43
4.2 INTENSIDADE DE UM ESTADO DE SUPERFÍCIE.....	46
4.3 DISPERSÃO DE UM ESTADO DE SUPERFÍCIE .....	47
4.4 LINHAS DE SIMETRIA NA ZONA DE BRILLOUIN 2D .....	47
4.5 CARÁTER ORBITAL DOS ESTADOS DE SUPERFÍCIE.....	48
4.6 ZONA DE BRILLOUIN PROJETADA .....	49
4.7 DADOS IMPORTANTES SOBRE OS METAIS DE INTERESSE.....	50
TUNGSTÊNIO.....	55
4.7.2 MOLIBDÊNIO.....	55
4.7.3 TÂNTALO .....	56
4.7.4 NIÓBIO.....	56
DIREÇÃO [100].....	57
4.8.1 TUNGSTÊNIO (100) .....	58
4.8.2 MOLIBDÊNIO (100) .....	62
4.8.3 TÂNTALO (100) .....	65
4.8.4 NIÓBIO (100).....	67
4.9 DIREÇÃO [110].....	68
4.9.1 TUNGSTÊNIO (110) .....	69
4.9.2 MOLIBDÊNIO (110) .....	75
4.9.3 TÂNTALO (110) .....	78
4.9.4 NIÓBIO (110).....	81
4.10 DIREÇÃO [111].....	84
4.10.1 TUNGSTÊNIO (111) .....	85
4.10.2 MOLIBDÊNIO (111) .....	88
4.10.3 TÂNTALO (111) .....	89
4.10.4 NIÓBIO (111).....	90
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>91</b>

<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>104</b>

## RESUMO

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidas inúmeras pesquisas em sistemas metálicos com simetria bidimensional como filmes finos, multicamadas e superfícies, principalmente naqueles sistemas compostos por metais de transição, devido às suas diversas propriedades de interesse e à sua importância tecnológica em fenômenos como catálise, adsorção, corrosão entre outros.

O objetivo desta tese é fazer um estudo da existência e caracterização dos estados eletrônicos de superfície para uma família de metais de transição com estrutura cúbica de corpo centrado - Tungstênio, Molibdênio, Tântalo e Nióbio – nas direções de clivagem [100], [110] e [111].

Superfícies de metais de transição apresentam uma certa dificuldade de serem tratadas teoricamente devido à coexistência de elétrons *d* localizados e *sp* deslocalizados. A maioria dos métodos desenvolvidos para calcular a estrutura eletrônica desses sistemas, de forma autoconsistente, requer uma perfeita simetria bidimensional.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o formalismo RS-LMTO-ASA (*Real Space – Linear Muffin-Tin Orbital – Atomic Sphere Approximation*), que é baseado no formalismo LMTO-ASA de espaço recíproco, mas que ao contrário deste, utiliza o método de Recorrência para resolver o problema de autovalores no espaço direto. Por ser um método de espaço direto, o RS-LMTO-ASA não requer qualquer simetria espacial.

A densidade espectral de estados e os estados eletrônicos de superfície foram obtidos por um formalismo de função de Green com o auxílio do método da Matriz Transferência.

Nossos resultados para as superfícies W(100), Mo(100) e W(110) estão de acordo com dados obtidos por diversos cálculos e experimentos encontrados na literatura.

## ABSTRACT

In recent years, research in metallic systems with two-dimensional symmetry such as thin films, surfaces and multi-layers has been focused primarily on the transition metals, because of their interesting properties and their technological importance.

The aim of this dissertation is to study the existence and characterization of electronic surface states for a class of transition metals having a body-centered cubic structure – Tungstein, Molibdenum, Tantalum and Niobium – in the [100], [110] and [111] cleavage.

Transition-metal surfaces are much more difficult to treat theoretically because of the coexistence of the localized *d* electrons and the delocalized *sp* electrons. Most of developed methods to calculate, self-consistently, the electronic structure of these systems, require perfect two-dimensional symmetry.

The electronic structure calculation were carried out using the RS-LMTO-ASA (Real Space – Linear Muffin-Tin Orbital – Atomic Sphere Approximation) formalism, which is based on the standard LMTO-ASA approach and uses the recursion method to solve the eigenvalue problem in real space.

The spectral density of states and electronic surface states are obtained by a Green function formalism with the aid of the transfer matrix method.

Our results for W(100), Mo(100) and W(110) are in good agreement with experimental observations and theoretical dates found in the literature.

# 1. INTRODUÇÃO

No atual estágio de desenvolvimento científico e tecnológico, constata-se um grande interesse no aperfeiçoamento das propriedades de materiais já conhecidos, bem como na obtenção de novos materiais, com propriedades avançadas ou ainda desconhecidas. Neste sentido, sistemas metálicos como ligas, superfícies, interfaces, filmes finos, multicamadas e impurezas, entre outros, têm sido largamente estudados teórica e empiricamente.

Os metais de transição ocupam um papel de destaque nesse crescente interesse, devido à existência de uma banda  $d$  semipreenchida, que confere aos metais desta classe características especiais. Existe uma intensa atividade de pesquisa sobre as superfícies destes metais.

Basicamente, três razões podem justificar esta situação :

1. aplicações tecnológicas em microeletrônica (dispositivos de gravação e memória, *displays*) e em processos químicos como corrosão, adsorção, catálise etc.
2. Desenvolvimento de técnicas experimentais de produção e caracterização de superfícies, que permitem obter a composição química, a estrutura e a dinâmica dos átomos da região superficial, bem como o crescimento de cristais. Boa parte dessas técnicas são ambientadas em ultra-alto-vácuo, o que permite conseguir superfícies com um alto grau de pureza. Destacamos algumas técnicas como difração de elétrons de baixa energia (LEED), espectroscopia de elétron Auger, espectroscopias de fotoemissão com resolução angular (ARPES), de fotoemissão de raios-X (XPS), de fotoemissão ultravioleta (UPS), microscopia de tunelamento (STM) e também a construção de novos Síncrotrons, como o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).
3. Desenvolvimento de modelos teóricos, bem como de métodos de cálculo computacionais bastante avançados, permitindo, ao mesmo tempo, uma grande capacidade de armazenamento e uma alta velocidade de processamento.

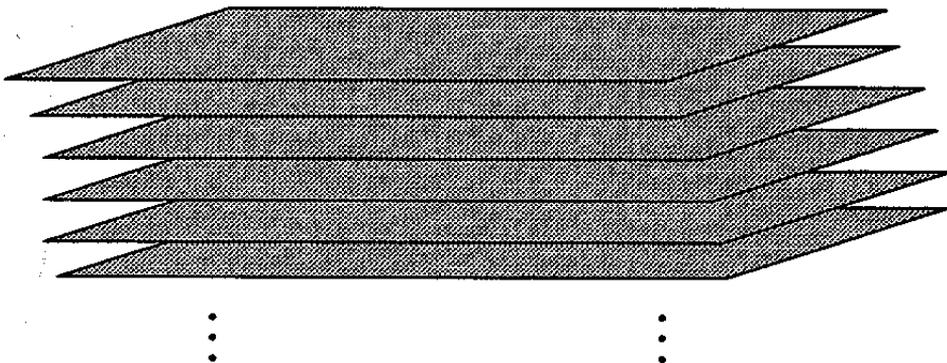
Existem vários métodos teóricos desenvolvidos para calcular, de maneira autoconsistente, a estrutura eletrônica das superfícies de metais de transição.

Utilizamos o RS-LMTO-ASA (*Real Space – Linear Muffin-Tin Orbital – Atomic Sphere Approximation*), um método desenvolvido no espaço real, que faz uso de orbitais *muffin-tin* e da aproximação da esfera atômica. Por ser um método de espaço real, o RS-LMTO-ASA não requer simetria translacional, servindo assim, muito bem para estudo de superfícies.

Este método pode então ser acoplado ao método da Matriz Transferência para a obtenção das densidades eletrônicas para os vetores de onda de planos paralelos ao plano de superfície. Com essas densidades podemos determinar os estados de superfície e estudar a dispersão bem como o caráter orbital desses estados para diferentes linhas de simetria da zona de Brillouin bidimensional.

Os cálculos com o RS-LMTO-ASA fornecem um hamiltoniano *tight-binding* de primeiros princípios para a superfície em estudo. Este hamiltoniano é então utilizado no esquema da Matriz Transferência para calcular as densidades espectrais de estados para os principais pontos de simetria da Zona de *Brillouin* de Superfície, o que nos permite encontrar os estados de superfície e estudar suas dispersões para os diferentes metais nas diferentes clivagens.

A superfície pode ser entendida como um cristal semi-infinito, dividido em um conjunto de planos paralelos ao plano de clivagem, como podemos ver na Figura 1-1 abaixo.



**Figura 1-1. Estrutura de Superfície, composta por um conjunto semi-infinito de planos paralelos ao plano de superfície.**

A presença de uma superfície ocasiona uma perda de simetria na direção perpendicular ao plano desta superfície, o que causa modificações nas funções de onda, gerando por conseguinte, o aparecimento de três tipos de estados:

- 1) Estados de volume: representados por ondas espalhadas em todo o cristal e possuindo valores de energia situados em regiões permitidas.
- 2) Estados de superfície: representados por ondas que se atenuam conforme penetram no cristal e possuindo valores de energias em regiões proibidas (*gaps*).
- 3) Estados de ressonância superficial: representados por ondas que, por um lado são espalhadas em todo o cristal, mas por outro, apresentam característica de atenuação na região superficial. Estes estados se situam em ambas as regiões de energias (permitidas e *gaps*).

As características destes três tipos de estados podem ser vistas na Figura 1-2 abaixo, onde representamos primeiramente a dispersão em energia, ou seja  $E(k)$ , e em seguida a forma das funções em relação à posição perpendicular no cristal (eixo  $z$ ).

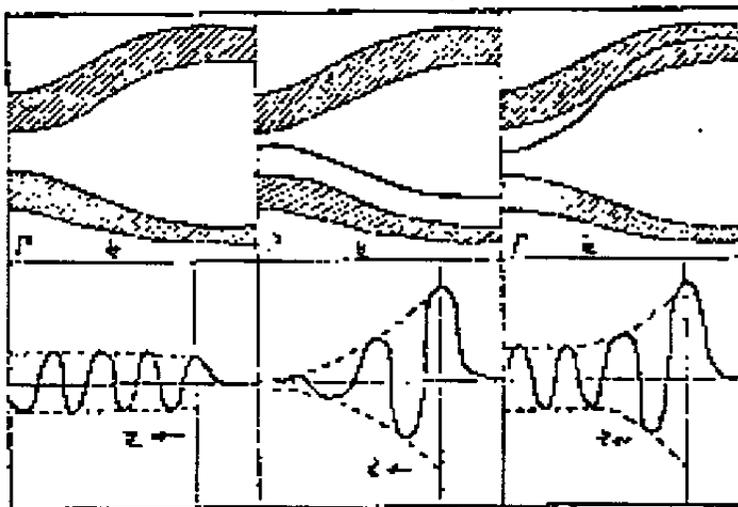


Figura 1-2. Os 3 tipos de estados eletrônicos e funções de onda que ocorrem devido à presença de uma superfície.

Em metais, como não ocorrem *gaps* de energia absolutos, os estados de superfície situam-se geralmente em determinadas regiões da zona de Brillouin bidimensional. Para os demais valores do vetor de onda 2D os estados de superfície são degenerados com os estados de volume, ou seja, temos um estado de ressonância superficial.

O objetivo desta tese é fazer um estudo da existência e caracterização dos estados eletrônicos de superfície para uma família de metais de transição com estrutura cúbica de corpo centrado - Tungstênio, Molibdênio, Tântalo e Nióbio – nas direções de clivagem [100], [110] e [111], conforme a Figura 1-3.

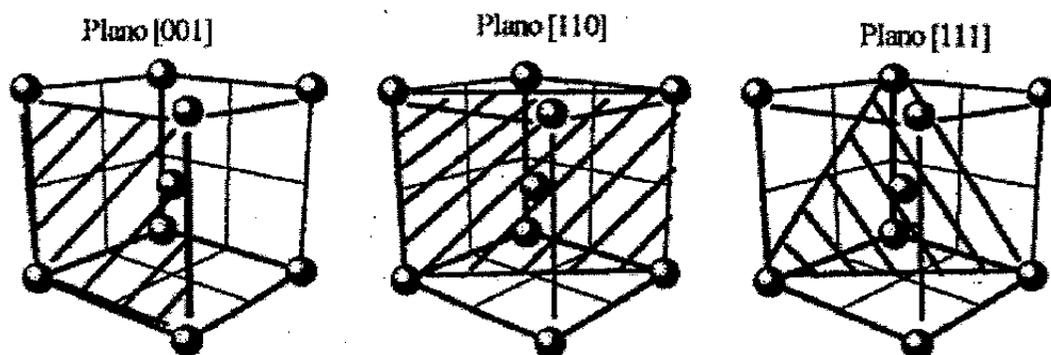


Figura 1-3. Estruturas cúbicas de corpo centrado. As áreas hachuradas correspondem, da esquerda para a direita, aos planos de simetria (100), (110) e (111).

No capítulo 2 apresentamos o método RS-LMTO-ASA, que permite a determinação da estrutura eletrônica dos sistemas. No capítulo 3 descrevemos o método da Matriz Transferência, que calcula as densidades espectrais de estados. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos e a discussão para todos os sistemas. Finalmente, no capítulo 5 apresentamos nossas conclusões.

## 2. RS-LMTO-ASA

O RS-LMTO-ASA<sup>1</sup> é um método de cálculo de primeiros princípios, desenvolvido no espaço real e que permite determinar a estrutura eletrônica de inúmeros sistemas metálicos.

Este método é linear e faz uso dos orbitais *muffin-tin* e da aproximação da esfera atômica e foi desenvolvido pelo grupo da prof<sup>a</sup> Sônia Frota-Pessôa do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

O RS-LMTO-ASA é baseado nos formalismos LMTO e LMTO-ASA de espaço recíproco, desenvolvido por Andersen<sup>2,3,4</sup> e Skriver<sup>5</sup>.

Por ser um método de espaço real, o RS-LMTO-ASA não requer simetrias, sendo uma alternativa para o estudo de sistemas metálicos complexos, como por exemplo, ligas, interfaces, superfícies, impurezas entre outros.

Nos dias de hoje há um grande interesse no aperfeiçoamento das propriedades dos materiais usuais, bem como uma busca por novos materiais - mais duros, que corroam menos, melhores catalisadores, etc.

Materiais magnéticos são de grande utilidade nos dispositivos de gravação e memória. Semicondutores são usados nos mais diversos ramos da microeletrônica.

Com certeza, os futuros computadores deverão apresentar propriedades supercondutoras para acelerar a velocidade de transmissão da informação. Além do mais, propriedades ainda desconhecidas, serão muito bem vindas à Ciência e à Engenharia dos Materiais.

Acredita-se que os avanços nessas áreas ocorrerão quando pudermos desenvolver uma melhor compreensão sobre o comportamento microscópico dos sistemas cristalinos ou moleculares. Boa parte desse conhecimento poderá ser obtido a partir das informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais, pois o comportamento dos elétrons é quem governa muitas das propriedades microscópicas desses sistemas, uma vez que eles são partículas muito leves e acompanham rapidamente o movimento dos núcleos, muito mais pesados.

Para tentar determinar a estrutura eletrônica de um sólido é necessário estudar um problema de muitos corpos (férmions) interagentes e solucionar este problema corresponde a resolver a equação de Dirac (para os casos em que os efeitos relativísticos são relevantes) ou a equação de Schrödinger (quando esses efeitos podem ser desprezados). Para o desenvolvimento da teoria, utilizaremos a equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (2-1)$$

onde a dinâmica do sistema é caracterizada pelo seguinte hamiltoniano (em unidades atômicas):

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2M} \sum_n \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n,i} \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}, \quad (2-2)$$

sendo M a massa de um dado núcleo.

Temos, neste caso, seguindo a ordem dos termos, dois termos cinéticos, um dos elétrons e outro dos núcleos, um termo de repulsão elétron-elétron, um de atração elétron-núcleo e, por último, um termo de interação núcleo-núcleo. Embora se apresente de maneira simples, esta equação possui uma enorme complexidade e sua exata solução, para os nossos padrões atuais, é computacionalmente inviável. Assim, para contornar esta dificuldade, devemos recorrer a algumas aproximações.

A primeira aproximação é a de Born-Oppenheimer<sup>6</sup> ou, aproximação adiabática, que permite desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear na solução da equação de Schrödinger e assim, estudar cada parte separadamente, ou seja, primeiro encontramos os estados estacionários para o sistema de elétrons movendo-se no campo eletrostático dos núcleos fixos e, numa segunda etapa, utilizamos a energia do estado fundamental, obtida como função da posição nuclear, como energia potencial para o movimento dos núcleos.

A partir daqui, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade<sup>7</sup> de Hohenberg e Kohn, que assegura a existência de um único funcional da densidade eletrônica e que o valor deste funcional é mínimo para a densidade correta e corresponde ao valor do estado fundamental do sistema, para qualquer potencial externo.

No corpo desta teoria podemos fazer uso de duas considerações.

A primeira delas consiste em transformar o problema de  $n$  elétrons em  $n$  problemas de um elétron, resultando na conhecida equação de Kohn-Sham<sup>8</sup>

$$\left(-\nabla^2 + V_c(\vec{r}) - E_j\right)\psi_j(\vec{r}) = 0 \quad (2-3)$$

que é uma equação tipo Schrödinger de uma partícula, onde os termos entre parêntesis representam, respectivamente, a energia cinética, a energia potencial e a autoenergia e  $\psi_j$  representa as autofunções para uma dada partícula.

A segunda, é a aproximação da densidade local (LDA)<sup>8, 9, 10</sup>, que faz com que o potencial de um elétron,  $V_c(\vec{r})$ , seja escrito como um termo relacionado à densidade eletrônica total,  $V_{ES}(\vec{r})$ , um termo relativo a correlação e troca,  $V_{xc}(\vec{r})$ , (devido à indistinguibilidade dos elétrons) e um potencial nuclear,  $V_N(\vec{r})$ , ou seja:

$$V_c(\vec{r}) = V_{ES}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (2-4)$$

Este potencial de um elétron, na prática, é obtido de maneira autoconsistente. Os detalhes do processo autoconsistente serão apresentados nas seções 2.3 (para um caso genérico) e 2.4 (para o caso de superfícies metálicas).

Assim, a primeira etapa do processo consiste em encontrar as autofunções e autoenergias do sistema resultante. Podemos realizar esta tarefa via métodos *ab initio* (também conhecidos com métodos de primeiros princípios), que utilizam apenas informações estruturais, (como por exemplo parâmetro de rede, tipo de estrutura cristalográfica) e informações atômicas (como por exemplo o número atômico).

O que distingue os vários métodos *ab initio* é a forma como, em cada um deles, é expandida a função de onda do sistema.

Há a expansão em ondas parciais, como ocorre com o método de função de Green (KKR)<sup>11</sup>, desenvolvido por Korringa, Kohn e Rostocker e com o método de ondas planas aumentadas (APW)<sup>12</sup>. Há também os métodos de bases fixas, como é o caso do LCAO<sup>13</sup>, onde as funções de base são combinações lineares dos orbitais atômicos. Podemos ter ainda, uma expansão em primeira ordem em energia, em torno de uma energia de referência, resultando em métodos lineares como o linear de ondas planas aumentadas (LAPW)<sup>14</sup> e o linear de orbitais *muffin-tin* (LMTO).

Este último apresenta duas grandes vantagens: economia computacional e transparência física. A desvantagem é o uso de um número reduzido de funções de base. Mas, para propriedades eletrônicas e magnéticas, ele tem apresentado resultados muito bons em relação a outros métodos que utilizam um número maior de funções de base. Já para propriedades estruturais ou para cálculo de energia total, seu uso não fornece tão bons resultados.

Dependendo do sistema a ser estudado, pode ser vantajoso utilizarmos um método de espaço recíproco ou um método de espaço real. Para sistemas que apresentam invariância translacional, ou seja, em que vale o teorema de Bloch, torna-se vantajoso o uso de um método de espaço recíproco. Já para sistemas que apresentam quebra de periodicidade, pode ser mais oportuno utilizarmos um método de espaço direto, o que evita a construção de supercélulas. Por esta razão, foi desenvolvido o LMTO de espaço direto, que permite ampliar o leque de possibilidades para sistemas metálicos complexos a baixo custo computacional.

Na seção 2.1 descrevemos o formalismo LMTO-ASA de espaço recíproco em diferentes funções de base: *canônica*, *genérica*, *ortogonal* e *localizada (tight-binding)*, e, na seção 2.2 apresentaremos os aspectos que possibilitaram a transposição para um LMTO-ASA de espaço real, ou seja, para o RS-LMTO-ASA. Por se tratar de um método exhaustivamente estudado apresentaremos uma descrição sucinta, que pode ser vista em maiores detalhes nas diversas teses de alunos orientados pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sônia Frota-Pessôa como por exemplo nas teses de A. B. Klautau<sup>15</sup>, S. B. Legoas<sup>16</sup>, S. Ferreira<sup>17</sup> e R. N. Nogueira<sup>18</sup>.

## 2.1 O FORMALISMO LMTO-ASA

O formalismo LMTO-ASA é composto por dois ingredientes fundamentais: potencial *muffin-tin* e aproximação da esfera atômica (aproximação ASA).

O potencial *Muffin-tin*, MT, é esfericamente simétrico dentro de cada esfera centrada no sítio R e constante nos interstícios, conforme indicado na Figura 2-1.

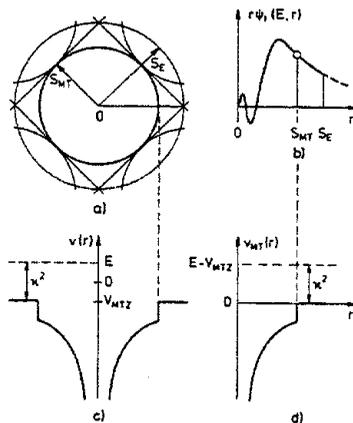


Figura 2-1. A aproximação *muffin-tin* (de acordo com a fig. 5.1 de Skriver<sup>5</sup>); a) célula unitária, esfera *muffin-tin* de raio  $S_{MT}$  e a esfera externa de raio  $S_E$ . b) A função de onda radial. c) A parte *muffin-tin* do potencial cristalino  $v(r)$ . d) O potencial *muffin-tin*  $v_{MT}$ .

A aproximação ASA considera o cristal totalmente preenchido por esferas centradas em cada átomo, conforme podemos ver na Figura 2-2, mas sob a condição de que o volume ocupado pelas esferas seja igual ao volume do material. Consequentemente, os desvios de esfericidade são desprezados.

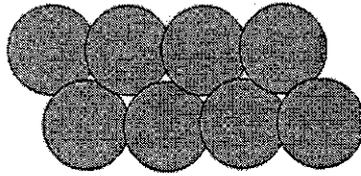


Figura 2-2. Aproximação da esfera atômica (ASA). Os átomos são substituídos por esferas centradas nos sítios atômicos.

Segundo ainda a aproximação ASA, consideramos a energia cinética nos interstícios como sendo constante (podendo, por conseguinte, ser escolhida nula). Para que isto ocorra, a expansão da função de onda requer uma base de funções independentes da energia.

Com essas hipóteses satisfeitas, podemos, utilizando o Princípio Variacional<sup>19</sup>, transformar a equação de Schrödinger num problema de autovalores

$$(H - EO)u = 0 \quad (2-5)$$

de onde surgem a matriz Hamiltoniana e a matriz Sobreposição (*Overlap*), dadas pelas seguintes expressões:

$$H_{R'L,RL} \equiv \langle \chi_{R'L} | \nabla^2 + V_C | \chi_{RL} \rangle \quad (2-6)$$

e

$$O_{R'L,RL} \equiv \langle \chi_{R'L} | \chi_{RL} \rangle \quad (2-7)$$

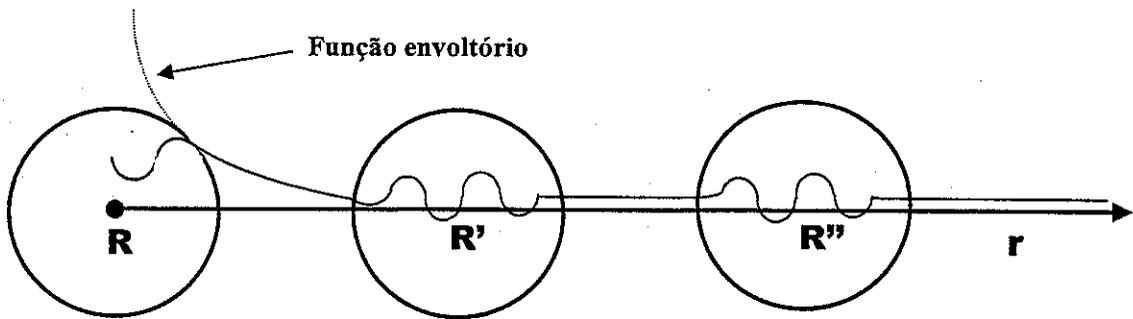
### 2.1.1 FORMALISMO LMTO-ASA NA BASE CANÔNICA $\{\chi_{RL}^o\}$

A escolha das funções de base é orientada pela busca de um conjunto mínimo de valores de  $L = \ell m$ , (onde  $L$  é um índice composto que representa número quântico de momento angular  $\ell$  e de momento magnético  $m$ ) para cada sítio dado, de forma que os autovalores da equação de Schrödinger possam ser descritos em termos de um conjunto com um número reduzido de funções de base.

Queremos também funções de base independentes da energia, o que permite a reduzir a equação de Schrödinger a uma equação de autovalores.

E, por último, desejamos que as funções de base sejam contínuas e diferenciáveis em todo o espaço.

Com isto em mente, uma boa escolha para a construção das funções de base seria utilizarmos soluções da equação de Schrödinger em cada sítio. Isto pode ser feito introduzindo uma função,  $K_{RL}$ , conhecida como *função envoltório* ou *função envelope*, relacionada ao sítio centrado em  $R$ , substituindo a parte que penetra nas esferas centradas nos sítios  $R' \neq R$  por funções relacionadas à solução da equação de Schrödinger dentro das esferas  $R'$ , de modo que as derivadas logarítmicas nos contornos das esferas sejam contínuas. Tais funções têm por objetivo assegurar as condições de contorno nas esferas para as funções de base, num processo conhecido como *augment*, conforme podemos ver na Figura 2-3.



Representação de  $\chi_{RL}^0$

Figura 2-3. *Augment*: as funções envoltório  $K_{RL}^0$  são substituídas pelas funções de base  $\chi_{RL}^0$ , respeitando as condições de contorno em cada esfera.

Assim, temos uma parte definida na própria esfera centrada em R e uma expansão em todas as outras esferas centradas em  $R' \neq R$ .

A equação de Schrödinger de nosso interesse, por causa da simetria esférica do problema, imposta pelo potencial MT, apresenta-se como uma equação radial, dada pela expressão:

$$[r\varphi_{Rl}(E, r)]'' = [V_R(\vec{r}) + l(l+1)r^{-2}]r\varphi_{Rl}(E, \hat{r}) \quad (2-8)$$

A partir das soluções  $\varphi_{Rl}(E, r)$  podemos definir as funções de onda (conhecidas como *ondas parciais*):

$$\varphi_{RL}(E, \vec{r}_R) \equiv \varphi_{Rl}(E, r_R)Y_L(\hat{r}_R) \quad (2-9)$$

onde  $\vec{R}$  denota a posição de um átomo,  $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$ ,  $\hat{r}_R$  nos dá a direção do vetor posição  $\vec{r}_R$  e  $Y_L$  é uma harmônico esférico.

As soluções radiais  $\varphi_{Rl}$  podem ser expandidas em série de Taylor em torno de uma energia arbitrária,  $E_0$ , obtendo-se:

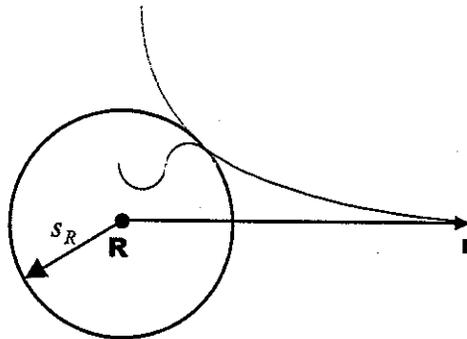
$$\varphi_{RI}(E, r) = \varphi_{RI}(r) + (E - E_{RI, \nu}) \dot{\varphi}_{RI}(r) + o(E - E_{RI, \nu}) \quad (2-10)$$

sendo  $\varphi_{RI}(r) \equiv \varphi_{RI}(E_{\nu}, r)$ ,  $\dot{\varphi}_{RI}(r) \equiv [\partial\varphi(E, r)/\partial E]_{E_{\nu}}$  e  $o(E - E_{RI, \nu})$  representando as ordens da expansão superiores à primeira.

Como os termos lineares descrevem bem o comportamento da função de onda em toda a esfera atômica, podemos concluir que a construção das funções de base pode ser expressa em combinações lineares das funções  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$ . Estas funções apresentam algumas propriedades de interesse como, normalização de  $\varphi$ , ortogonalidade entre  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$  e ortogonalidade destas em relação aos estados de caroço<sup>3</sup>. Isto reduz o número de funções de base necessárias para uma boa descrição dos sistemas.

Com as informações acima, podemos encontrar as funções de base *canônicas* ou *tradicionais*.

O procedimento consiste inicialmente em obter a solução radial de uma esfera isolada de raio  $s_R$ , centrada no sítio  $R$ , sob ação de um potencial tipo MT, conforme é mostrado na Figura 2-4.



Representação de  $\chi_{RI}^0$  na esfera  $R$ .

Figura 2-4. Esfera MT isolada de raio  $s_R$ .

A solução dentro de uma dada esfera  $R$  depende da forma da solução fora desta esfera, devendo obedecer às condições de continuidade da função de onda e de sua derivada no contorno das esferas.

Dada a aproximação ASA, podemos considerar a energia cinética nula fora da esfera  $R$  e como nessa região o potencial é nulo, a equação tipo *Schrödinger* se reduz à equação de Laplace, cuja solução regular no infinito é:

$$K_{RL}(\vec{r}) \equiv \left(\frac{r_R}{w}\right)^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R), \quad r \geq s_R \quad (2-11)$$

onde  $w$  é um fator de escala arbitrário (raio de Wigner-Seitz, parâmetro de rede, etc.), escolhido de modo a tornar a função adimensional.

Podemos agora expandir a função  $K_{RL}$  em torno de qualquer sítio  $R' \neq R$  usando as soluções regulares na origem da equação de Laplace:

$$\left(\frac{r_R}{w}\right)^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R) = -\sum_{L'} \left(\frac{r_{R'}}{w}\right)^{l'} \frac{Y_{L'}(\hat{r}_{R'})}{2(2l'+1)} S_{R'L',RL}^o \quad (2-12)$$

onde os coeficientes  $S_{R'L',RL}^o$  dependem somente da posição dos sítios na estrutura dada e se anulam em  $R' \neq R$ , sendo portanto chamados de *coeficientes da matriz de estrutura canônica*.

Fazendo  $J_l^o(r) \equiv [2(2l+1)]^{-1} \left(\frac{r}{w}\right)^l$  e simbolizando por  $|J_{RL}^o\rangle$  e  $|K_{RL}\rangle$  as funções radiais vezes o harmônico esférico  $Y_L$ , a função envoltório final, centrada na esfera  $\bar{R}$ , fica definida por:

$$|K_{RL}^o\rangle^\infty = |K_{RL}\rangle - \sum_{R'L'} |J_{R'L'}^o\rangle S_{R'L',RL}^o, \quad (2-13)$$

onde  $|\rangle^\infty$  indica que a uma determinada função está definida em todo o espaço, e  $|\rangle$  indica que a respectiva função está definida somente no interior de uma dada esfera.

As funções são definidas nulas fora das esferas em que estão centradas. Na notação de Dirac, temos a seguinte representação simplificada<sup>4</sup>:

$$|K^o\rangle^\infty = |K\rangle - |J^o\rangle S^o \quad (2-14)$$

Podemos escrever a função de base  $\chi_{RL}^{o\infty}$  (independente da energia), como uma combinação linear das soluções normalizadas  $\varphi_{R'}(r, E)$  e  $\dot{\varphi}_{R'}(r, E)$  dentro de cada esfera  $R$  não equivalente, escolhendo-se uma dada energia  $E = E_{R',\nu}$ :

$$\chi_{RL}^{o\infty}(\vec{r}_R) = \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}(r_{R'}) Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \alpha_{R'L'} + \varphi_{R'L'}(r_{R'}) Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \beta_{R'L',RL} \quad (2-15)$$

que em notação vetorial fica:

$$|\chi^o\rangle^\infty = |\dot{\varphi}\rangle\alpha + |\varphi\rangle\beta \quad (2-16)$$

As funções  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$  são definidas como zero fora da esfera  $R$  a qual pertencem. Além disso, a parte angular, representada pelos harmônicos esféricos  $Y_L(\hat{r}_R)$  em torno de cada sítio  $R$ , é normalizada.

Para que a função de base canônica  $\chi_{RL}^{o\infty}$  obedeça às condições de contorno dadas pela função envoltório, escrevemos os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  de modo a termos  $\chi_{RL}^{o\infty}$  em termos de funções centradas em  $R$  e de expansões nas outras esferas  $R'$ , de maneira análoga à equação de  $K_{RL}^{o\infty}$ <sup>3</sup>.

Além disso, podemos definir uma nova função de onda<sup>3</sup>

$$|\dot{\varphi}^o\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^o \quad (2-17)$$

que é também uma combinação linear de  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$ .

Assim o conjunto das funções de base em todo o espaço pode ser escrito como:

$$|\chi_{RL}^o\rangle^\infty = |\varphi_{RL}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'L'}^o\rangle h_{R'L',RL}^o \quad (2-18)$$

onde os coeficientes  $h_{R'L',RL}^o$  e  $o_{R'L',RL}^o$  devem ser determinados de forma que  $|\chi_{RL}^o\rangle^\infty$  seja contínua e diferenciável no contorno das esferas.

Temos portanto, as funções na base *canônica ou tradicional*, que na notação vetorial simplificada ficam:

$$|\chi^o\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^o\rangle h^o \quad (2-19)$$

e

$$|\dot{\varphi}^o\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^o \quad (2-20)$$

As funções  $|\varphi_{RL}\rangle$  e  $|\dot{\varphi}_{RL}^o\rangle$  satisfazem as expressões:

$$(-\nabla^2 + V_C - E_\nu)\varphi_{RL} = 0 \quad (2-21)$$

e

$$(-\nabla^2 + V_C - E_\nu)\dot{\varphi}_{RL}^o = |\varphi_{RL}\rangle. \quad (2-22)$$

De um modo geral os vetores  $|\varphi\rangle$ ,  $|\dot{\varphi}\rangle$  e  $|\dot{\varphi}^o\rangle$  satisfazem as seguintes igualdades:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1 \quad (2-23)$$

$$\langle\varphi|\dot{\varphi}\rangle = 0 \quad (2-24)$$

$$\langle\varphi|\dot{\varphi}^o\rangle = o^o \quad (2-25)$$

$$\langle\dot{\varphi}^o|\dot{\varphi}^o\rangle = p^o = o^{o^2} + p \quad (2-26)$$

sendo  $p \equiv \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle$  uma matriz diagonal com elementos  $p_{Rl} \equiv \int_0^{s_R} \dot{\phi}_{Rl}(E, r)^2 r^2 dr$ .

Da comparação entre as equações (2.16) e (2.19) vemos que os coeficientes da combinação linear devem ser tais que

$$\alpha = (1 + o^o h^o) \quad (2-27)$$

e

$$\beta = h^o. \quad (2-28)$$

Resta-nos a seguir, determinar as matrizes  $h^o$  e  $o^o$  que definem a base canônica. Isto é feito através do casamento das funções radiais da função envoltório

$$K_{Rl}(r) = \left( \frac{r}{w} \right)^{-l-1} \quad (2-29)$$

e

$$J_{Rl}^o(r) = \left( \frac{r}{w} \right)^l \frac{1}{2(2l+1)} \quad (2-30)$$

com uma combinação linear de  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$ , de forma a garantirmos continuidade e diferenciabilidade no ponto  $r = s$ , que é o contorno da esfera.

Este casamento é realizado pela utilização de *Wronskianos*, pois sabemos que uma função qualquer,  $f(r)$ , é conectada a combinação linear de duas outras funções,  $a(r)$  e  $b(r)$ , no ponto  $r = s$ , por:

$$f(r) \rightarrow [a(r)W\{f, b\} - b(r)W\{f, a\}]W\{a, b\}^{-1}, \quad (2-31)$$

onde  $W\{a, b\} \equiv s^2 [a(s)b'(s) - a'(s)b(s)] = sa(s)b(s)[D(b) - D(a)] \quad (2-32)$

é o Wronskiano das funções  $a$  e  $b$  e  $D$  é uma derivada logarítmica radial definida como

$$D(\varphi) \equiv \left[ \partial \ln \varphi(r) / \partial \ln r \right]_s = s \varphi'(s) / \varphi(s) \quad (2-33)$$

que, para o caso de uma região esférica, é uma medida da curvatura da função radial  $\varphi$  nos contornos da esfera de raio  $s$ . Fazendo então  $a(r) \equiv \dot{\varphi}^\circ(r)$  e  $b(r) \equiv \varphi(r)$  em (2.31) e substituindo em (2.29) e (2.30), temos:

$$K(r) \equiv (r/l)^{-l-1} = \left[ \dot{\varphi}^\circ(r) W\{K, \varphi\} - \varphi(r) W\{K, \dot{\varphi}^\circ\} \right] W\{\dot{\varphi}^\circ, \varphi\}^{-1} \quad (2-34)$$

na esfera  $\bar{R}$  e

$$J_l^\circ(r) \equiv [2(2l+1)]^{-1} (r/w)^l = \left[ \dot{\varphi}^\circ(r) W\{J^\circ, \varphi\} - \varphi(r) W\{J^\circ, \dot{\varphi}^\circ\} \right] W\{\dot{\varphi}^\circ, \varphi\}^{-1} \quad (2-35)$$

nas outras esferas centradas em  $\bar{R}'$ .

A partir disso, chegamos às seguintes expressões para as matrizes  $h^\circ$  e  $o^\circ$ :

$$\begin{aligned} h^\circ &= -W\{K, \varphi\} W\{K, \dot{\varphi}^\circ\}^{-1} + (2/w)^{1/2} W\{J^\circ, \varphi\} S^\circ W\{J^\circ, \varphi\} (2/w)^{1/2} = \\ &= C^\circ - E_\nu + \Delta^{\circ 1/2} S^\circ \Delta^{\circ 1/2} \end{aligned} \quad (2-36)$$

e

$$o^\circ = -\frac{W\{J^\circ, \dot{\varphi}^\circ\}}{W\{J^\circ, \varphi\}} \quad (2-37)$$

onde foram definidos os seguintes *parâmetros de potencial*:

$$C^\circ \equiv E_\nu - W\{K, \varphi\} W\{K, \dot{\varphi}^\circ\}^{-1} = E_\nu - (2/w) W\{K, \varphi\} W\{J^\circ, \varphi\} \quad (2-38)$$

e

$$\Delta^{\circ 1/2} \equiv -(2/w)^{1/2} W\{J^\circ, \varphi\} \quad (2-39)$$

Com a determinação de  $h^o$  e  $o^o$  completamos a determinação das funções de base canônicas. Agora, podemos obter as matrizes  $H^o$  e  $O^o$  em termos de  $o^o$  e  $h^o$ :

$$O^o \equiv \langle \chi^o | \chi^o \rangle^\infty = (1 + o^o h^o)^\dagger (1 + o^o h^o) + h^{o\dagger} p h^o \quad (2-40)$$

e

$$H^o \equiv \langle \chi^o | -\nabla^2 + V | \chi^o \rangle^\infty = (1 + o^o h^o)^\dagger h^o + E_v O^o \quad (2-41)$$

De posse das equações acima para  $H^o$  e  $O^o$  podemos escrever a equação de autovalores do LMTO:

$$(H^o - E_j O^o) \mu_j^o = 0 \quad (2-42)$$

Resolvendo esta equação, a estrutura eletrônica do material fica completamente especificada.

## 2.1.2 FORMALISMO LMTO-ASA NUMA BASE GENÉRICA $\{\chi_{RL}^G\}$

No LMTO podemos migrar de uma base para outra<sup>3</sup>. Sendo assim, vamos adotar uma base genérica (representada com o índice sobrescrito G) que depois poderá ser particularizada de acordo com nossos interesses. O conjunto de funções envoltório para esta base é na verdade uma combinação de funções envoltórios da base canônica. Assim, a função envoltório da base genérica é dada, analogamente a base canônica, por:

$$|K_{RL}^G\rangle^\infty = |K_{RL}\rangle - \sum_{R'L'} |J_{R'L'}^G\rangle S_{R'L',RL}^G \quad (2-43)$$

onde a única diferença reside na mistura de uma fração  $Q_{R'L'}^G$  de soluções irregulares  $K_{R'L'}^G$  às soluções regulares nas esferas  $R'$  de tal modo que:

$$|J_{R'L'}^G\rangle^\infty = |J_{R'L'}^o\rangle - K_{R'L'} Q_{R'L'}^G \quad (2-44)$$

ou na notação vetorial:

$$|K^G\rangle^\infty = |K\rangle - |J^G\rangle S^G \quad (2-45)$$

$$|J^G\rangle = |J^o\rangle - |K\rangle Q^G \quad (2-46)$$

Comparando as equações (2.14) e (2.45) encontramos a matriz estrutura genérica em termos da matriz estrutura canônica, ou seja:

$$S^G = S^o (1 - Q^G S^o)^{-1} \quad (2-47)$$

sendo 1 uma matriz unitária. Como  $S^o$  é uma constante, a base genérica fica definida pelo parâmetro de mistura  $Q^G$ .

Repetindo de forma análoga o processo de obtenção das funções de base canônica, chegaremos a uma expressão para a base genérica  $|\chi^G\rangle^\infty$  em termos dos parâmetros  $h^G$  e  $o^G$ :

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^G\rangle h^G \quad (2-48)$$

onde

$$|\dot{\varphi}^G\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^G \quad (2-49)$$

a qual pode ser escrita, como no caso canônico, por uma combinação linear de  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$ :

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle(1 + o^G h^G) + |\dot{\varphi}\rangle h^G \quad (2-50)$$

Fazendo novamente o *augment*, substituímos a função envoltório nas esferas  $R$  por combinações das funções  $\varphi_{Rl}(r)$  e  $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$ .

Os parâmetros  $h^G$  e  $o^G$ , serão analogamente dados por:

$$\begin{aligned} h^G &= -\frac{W\{K, \varphi\}}{W\{K, \dot{\varphi}^G\}} + (2/w)^{1/2} W\{J^G, \varphi\} S^G W\{J^G, \varphi\} (2/w)^{1/2} \\ &= C^G - E_v + \Delta^{G/2} S^G \Delta^{G/2} \end{aligned} \quad (2-51)$$

e

$$o^G = -\frac{W\{J^G, \dot{\varphi}\}}{W\{J^G, \varphi\}}, \quad (2-52)$$

onde os parâmetros de potencial foram definidos como:

$$C^G \equiv E_v - W\{K, \varphi\}W\{K, \varphi^G\}^{-1} = E_v - (2/w)W\{K, \varphi\}W\{J^G \varphi\} \quad (2-53)$$

e

$$\Delta^{G^{1/2}} \equiv -(2/w)^{1/2}W\{J^G, \varphi\} \quad (2-54)$$

De posse das funções de base  $|\chi^G\rangle^\infty$ , podemos agora determinar as matrizes *hamiltoniana* e de *sobreposição* na base genérica, dadas por:

$$O^G \equiv \langle \chi^G | \chi^G \rangle^\infty = 1 + o^G h^G + (o^G h^G)^\dagger + (o^G h^G)^\dagger o^G h^G + h^{G\dagger} p h^G \quad (2-55)$$

e

$$H^G \equiv \langle \chi^G | -\nabla^2 + V | \chi^G \rangle^\infty = h^G + (o^G h^G)^\dagger h^G + E_v O^G \quad (2-56)$$

Vale a pena observar que o procedimento foi desenvolvido para uma base genérica, admitindo qualquer valor para o parâmetro  $o^G$  (ou  $Q^G$ , pois eles estão relacionados). Podemos assim, construir qualquer conjunto de funções de base, dependendo de nosso interesse.

### 2.1.3 BASE ORTOGONAL $\{\chi_{RL}\}$ E BASE TIGHT-BINDING $\{\bar{\chi}_{RL}\}$

Duas são as nossas bases de interesse: a ORTOGONAL (representada sem índice sobrescrito) e a LOCALIZADA OU *TIGHT-BINDING*, TB, (representada por uma barra sobrescrita). Note que as equações para essas duas bases são as mesmas da seção anterior. O que muda são os valores de  $Q$  adotados por cada uma delas.

A base Ortogonal adota valores de  $Q$  de forma a se ter  $o = 0$ , o que transforma a matriz *Overlap* numa matriz Identidade, facilitando assim, a solução do Problema de Autovalores.

A base *Tight-binding* adota valores de  $Q$  escolhidos de forma a torná-la a base mais localizada possível, de maneira que as interações entre sítios vizinhos sejam de curto alcance, facilitando assim, o uso do *Método de Recorrência*<sup>20</sup> (ver também o APÊNDICE A). Os valores escolhidos foram:  $\bar{Q}_s = 0.3485$ ,  $\bar{Q}_p = 0.05303$  e  $\bar{Q}_d = 0.010714$ . Esses valores foram obtidos por Andersen<sup>4</sup> de modo a satisfazerem dados disponíveis na literatura. Nesta representação, a matriz constante de estrutura  $\bar{S}$ , definida para a mistura  $\bar{Q}_l$ , é dada em termos da matriz de estrutura canônica  $\bar{s} = S^o(1 - \bar{Q}_l S^o)^{-1}$  e como  $S^o$  e  $\bar{Q}_l$  são constantes, a matriz de estrutura TB, também passa a depender exclusivamente da conexão entre os sítios.

Podemos assim, encontrar para essas duas bases, os  $h$  e  $o$ , bem como os parâmetros de potencial  $C$  e  $\Delta$  e assim, escrever as matrizes *hamiltoniana* e de sobreposição, chegando finalmente ao problema de autovalores, que, se resolvido, nos fornecerá a estrutura eletrônica do sistema. Todavia, o custo computacional para isso pode se tornar proibitivo, o que sugere como saída, a utilização do RS-LMTO-ASA.

## 2.2 FORMALISMO RS-LMTO-ASA

O método LMTO-ASA, em qualquer das representações, permite resolver o Problema de Autovalores no espaço recíproco. Este esquema é apropriado para sistemas com periodicidade translacional. Mas para casos em que há rompimento da periodicidade, pode ocorrer a necessidade de uma célula unitária com muitos átomos, o que torna o cálculo inviável.

Para superar este obstáculo, fazemos uso do LMTO-ASA de espaço direto, que é o RS-LMTO-ASA.

Assim, como estamos interessados, por um lado, em uma matriz Hamiltoniana Ortogonal - o que facilita resolver o problema de Autovalores - e por outro, em uma Hamiltoniana *Tight Binding* - necessária para uma eficiente utilização do Método de Recorrência - (vide APÊNDICE A) e como, em primeira ordem as duas representações

são equivalentes, podemos adotar uma Hamiltoniana na representação Ortogonal em termos de Parâmetros de Potencial na base *Tight Binding* :

$$\begin{aligned} H &= E_v + \bar{h}(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} = E_v + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} - \dots \cong E_v + \bar{h} \\ &= \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \end{aligned} \quad (2-57)$$

onde os parâmetro TB  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  são descritos nas equações (2-53) e (2-54).

A relação entre essas duas representações é dada pela seguinte expressão<sup>3</sup>:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - E_v}{\Delta} = \frac{\bar{C} - E_v}{C - E_v} \quad (2-58)$$

com a hamiltoniana H podemos montar e resolver a equação secular

$$(H - E)u = 0 \quad (2-59)$$

que por fim fornece a solução da equação de Schrödinger

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum [\varphi_{Rl}(r_R) + (E_j - E_{Rl,v})\dot{\varphi}_{Rl}(r_R)] Y_L(\hat{r}_R) u_{RL,j} \quad (2-60)$$

finalizando o cálculo da estrutura eletrônica.

Com isto, conseguimos um conjunto de funções de base capaz de fornecer uma boa descrição de estrutura eletrônica, sob uma forma fisicamente transparente e computacionalmente barata.

Na seção seguinte descreveremos o processo autoconsistente para se obter estrutura eletrônica de um sistema metálico genérico e na secção 2.4 descreveremos a autoconsistência para o caso específico de superfícies metálicas.

## 2.3 O PROCESSO AUTOCONSISTENTE NO RS-LMTO-ASA

A autoconsistência está dividida em dois processos entrelaçados: a *parte atômica* e a *parte geral*.

A parte atômica fornece o potencial e os parâmetros de potencial ( $C_\ell$ ,  $\Delta_\ell$  e  $Q_\ell$ ) para cada sítio não equivalente resolvendo-se a equação tipo Schrödinger dentro das esferas *Muffin-tin*.

Na parte geral, resolve-se o problema de autovalores do sistema todo, utilizando os parâmetros de potencial que foram encontrados na parte atômica. Com isto encontramos as soluções da equação de Schrödinger para o sistema e as densidades eletrônicas de estados.

Descrevemos sucintamente, nas duas seções seguintes, essas duas partes do processo autoconsistente, que pode ser compreendido em maiores detalhes através da Ref. 15.

### 2.3.1 PARTE GERAL

Conforme vimos na seção anterior, a hamiltoniana é escrita na representação ortogonal em termos de parâmetros de potencial *tight Binding*

$$H = E_v + \bar{h}(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1} = E_v + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} - \dots \quad (2-61)$$

que na aproximação de primeira ordem fica

$$H = E_v + \bar{h} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (2-62)$$

Como os  $\bar{Q}_\ell$  foram adotados possuindo valores constantes e independentes do potencial, podemos separar a hamiltoniana em duas partes e resolver cada uma separadamente.

A primeira parte está relacionada à estrutura do material, ou seja, à posição dos sítios não equivalentes e implica na obtenção da matriz de estrutura TB

$$\bar{S} = S^\circ (1 - \bar{Q}S^\circ)^{-1} \quad (2-63)$$

onde 1 é a matriz identidade e  $S^\circ$  a matriz de estrutura canônica. Como os valores de  $\bar{Q}_\ell$  são constantes e também os são os de  $S^\circ$  encontrados na literatura, os coeficientes da matriz de estrutura TB permanecem constantes, sendo necessário calculá-los apenas uma vez.

A segunda parte consiste em obter os parâmetros de potencial TB ( $\bar{C}_\ell$  e  $\bar{\Delta}_\ell$ ), que variam em cada iteração do processo. Assim, temos que partir de valores iniciais para  $\bar{C}_\ell$  e  $\bar{\Delta}_\ell$ , calculados na parte atômica para cada esfera não equivalente e construir a hamiltoniana ortogonal. De posse da matriz H podemos montar o problema de autovalores no espaço direto

$$(H - E)\mu = 0 \quad (2-64)$$

resolvê-lo e obter também a densidade local de estados projetada (*Local Density of States*), LDOS, para cada sítio não equivalente e para cada orbital  $L = \ell m$ , simbolizada por  $\rho_{RL}(E)$ . Para este fim utilizamos o Método de Recorrência no espaço real, que exige uma matriz de estrutura localizada, ou seja, relacionando apenas vizinhos mais próximos.

Com as densidades de estado projetadas, calculamos os seus momentos de ordem  $n$  para uma energia  $E_{R,\nu}$  definidos por:

$$m_{RI}^{(n)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_{RI,\nu})^n N_{RI}(E) dE \quad (2-65)$$

Depois de encontrar os momentos da densidade local de estados, precisamos obter os parâmetros de potencial  $P_\ell$  ( $\ell = 0,1,2$ ), que fornecem as condições de contorno para cada esfera e são definidos em termos da derivada logarítmica da solução tipo Schrödinger<sup>3</sup> (uma medida da curvatura no contorno destas esferas):

$$P_\ell = -\frac{1}{\pi} \text{arctg}(D_\nu) + 0.5 \quad (2-66)$$

Se os valores de  $P_\ell$  e  $m_{RI}^{(n)}$  forem dados, os parâmetros de potencial  $\bar{C}_\ell$  e  $\bar{\Delta}_\ell$  e o próprio potencial para cada esfera, ficam definidos a menos de uma constante. Esta constante é ajustada de modo a termos o potencial igual a zero no contorno das esferas.

De posse dos momentos da densidade de estados, dos  $P_\ell$  e da energia  $E_{RI,\nu}$  pode-se calcular a parte atômica, de onde saem os novos  $C_\ell$ ,  $\Delta_\ell$  e  $Q_\ell$ <sup>21,22</sup>. Daí, podemos utilizar as relações entre a base ortogonal e TB para obter os  $\bar{C}_\ell$ ,  $\bar{\Delta}_\ell$  e  $\bar{Q}_\ell$ :

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - E_\nu}{\Delta} = \frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu} \quad (2-67)$$

Com os parâmetros de potencial TB construímos a nova hamiltoniana ortogonal  $H$ . Com ela podemos resolver o problema de autovalores utilizando o método de recorrência, de onde extrairemos uma nova LDOS.

Obtemos então novos  $E_{RI,\nu}$ ,  $P_\ell$  e  $m_{RI}^{(n)}$  e neste passo, testamos a autoconsistência nos  $P_\ell$  e  $m_{RI}^{(n)}$ . Se as diferenças entre os valores anteriores e os atuais forem maiores que os critérios de convergência, fazemos uma média ponderada entre os valores das duas iterações sucessivas e utilizamos essas médias como dados

de entrada para um novo ciclo autoconsistente, repetindo-se o processo até se atingir a convergência.

Na Figura 2-5 mostramos o esquema que representa a parte geral do processo autoconsistente.

# O PROCESSO AUTOCONSISTENTE NO RS-LMTO-ASA

## PARTE GERAL

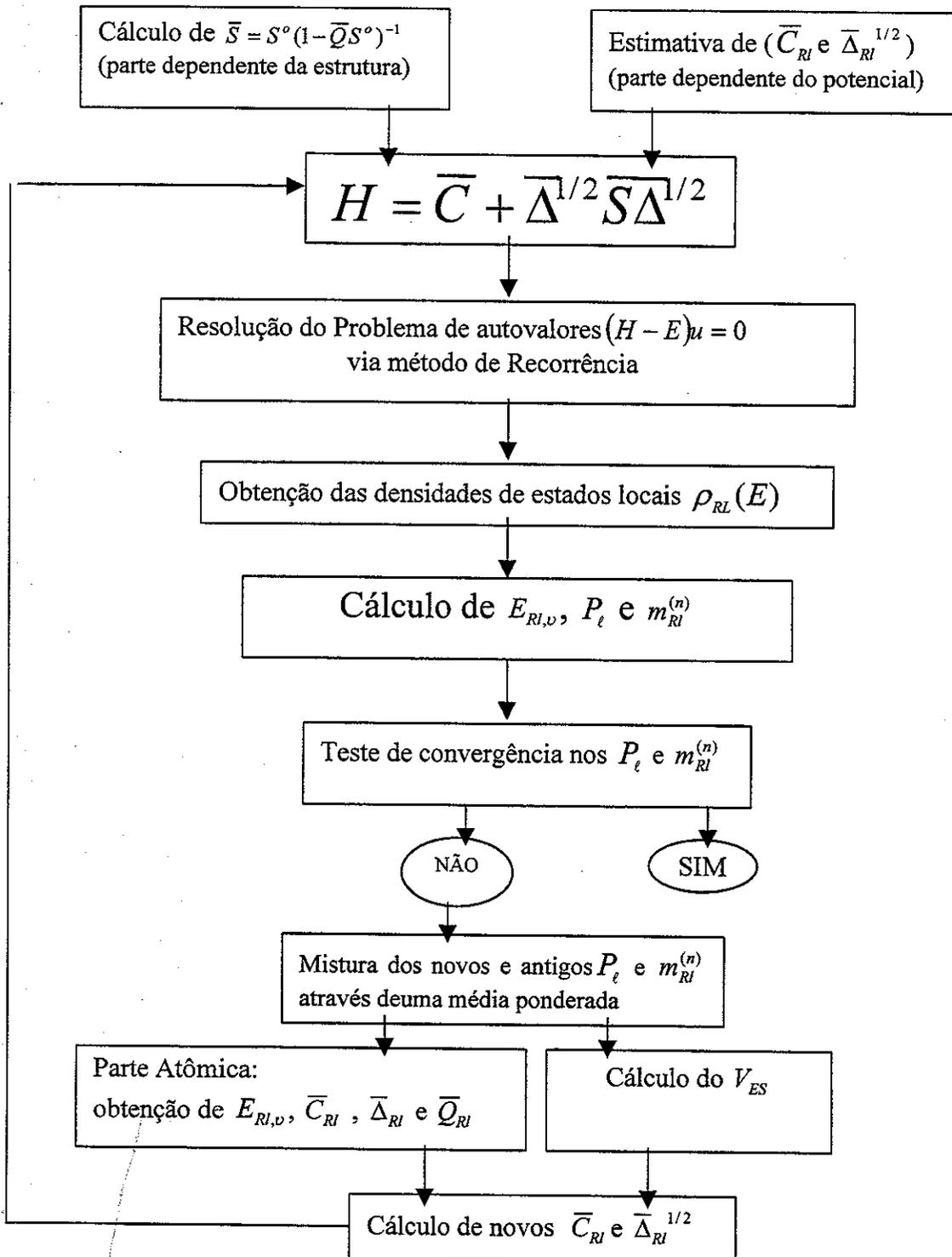


Figura 2-5. Parte Geral da autoconsistência.

### 2.3.2 PARTE ATÔMICA

O objetivo da autoconsistência na parte atômica é obter os parâmetros de potencial para cada esfera não equivalente do material, em acordo com as condições estabelecidas pelos momentos da densidade eletrônica,  $m_{RI}^{(n)}$ , e pelos  $P_\ell$ .

Para tanto, temos que encontrar a média esférica da densidade eletrônica dentro de cada esfera R, dada por<sup>3</sup>

$$\rho_R(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_l \{m_{RI}^{(0)} \varphi_{RI}^2 + m_{RI}^{(2)} [\dot{\varphi}_{RI}^2 + \varphi_{RI} \ddot{\varphi}_{RI}]\} \quad (2-68)$$

Com as densidades eletrônicas podemos calcular o potencial eletrostático,  $V_{ES}(\vec{r})$ , (resolvendo a eq. de Poisson) e o potencial de correlação e troca,  $V_{xc}(\vec{r})$ , a partir da aproximação LDA. Somando-se a esses dois termos o potencial nuclear  $V_N(\vec{r})$ , obtemos o potencial na esfera R, dado por

$$V_C(\vec{r}) = V_{ES}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (2-69)$$

De posse do potencial e utilizando as condições de contorno dadas pelos  $P_\ell$ , podemos obter as funções de onda resolvendo a equação tipo Schrödinger na esfera R para a energia de referência  $E_\nu$

$$[-\nabla^2 + V_R] \varphi_{RI}(r) = E_{R,\nu} \varphi_{RI}(r) \quad (2-70)$$

assim como suas derivadas em relação à energia  $E_\nu$ . Com estas funções e com os momentos das densidades, podemos por fim, calcular a nova densidade eletrônica  $\rho_R(r)$ .

Testamos então a convergência na densidade eletrônica. Se aquela ainda não foi atingida, faz-se uma média ponderada entre a nova e a antiga densidade, através de um fator  $\beta$ ,  $0 < \beta < 1$

$$\rho_R = \beta \rho_{R_{novo}} + (1 - \beta) \rho_{R_{antigo}} \quad (2-71)$$

utilizando o valor de  $\rho_R(r)$  como entrada para um novo ciclo.

Uma vez atingida a convergência ficam determinadas as  $\varphi_{RI}$  para os  $m_{RI}^{(n)}$  e  $P_\ell$ .

Com estes dados podemos finalmente, obter os parâmetros de potencial  $C_{RI}$ ,  $\Delta_{RI}$  e  $Q_{RI}$  na base ortogonal.

Temos também que encontrar o potencial eletrostático em todos os sítios não equivalentes

$$V_{ES,i} = \sum_{j \neq i} \frac{2DQ(j)}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|} + \frac{2DQ(i)}{R_{WS}} \quad (2-72)$$

onde o primeiro termo à direita representa o potencial na esfera  $j$  devido à interação coulombiana com as outras esferas (potencial de Madelung), e o segundo termo representa o potencial na esfera  $j$  devido à carga na própria esfera. Nessa expressão,  $i$  e  $j$  são dois sítios distintos,  $R_{WS}$  é o raio de Wigner-Seitz e  $DQ(i)$  é a transferência de carga no sítio  $i$ .

O efeito do potencial eletrostático é deslocar a energia de  $E_v$  para  $E_v + V_{ES}$  e  $C$  para  $C + V_{ES}$ .

Na Figura 2-6 apresentamos o esquema referente à parte atômica do cálculo autoconsistente.

# O PROCESSO AUTOCONSISTENTE NO RS-LMTO-ASA

## PARTE ATÔMICA

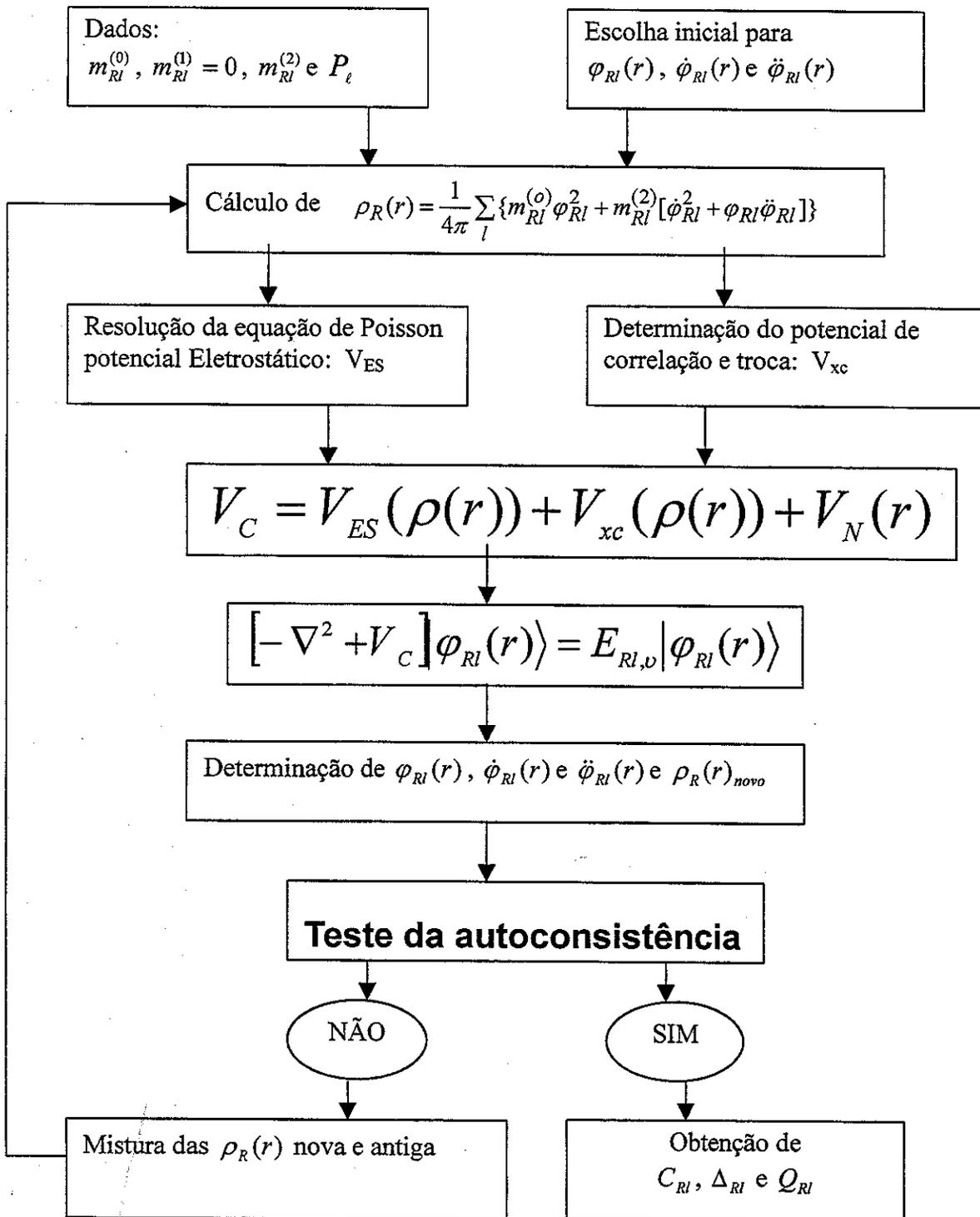


Figura 2-6. Parte Atômica da autoconsistência.

## 2.4 AUTOCONSISTÊNCIA PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS<sup>23,24,25</sup>

O processo autoconsistente descrito na seção anterior pode ser aplicado ao cálculo da estrutura eletrônica de superfícies metálicas, sendo que o potencial eletrostático  $V_{ES}$  e a energia de Fermi,  $E_F$ , devem ser obtidos de acordo com as particularidades do sistema em estudo.

Para estudarmos os sistemas de superfícies metálicas, utilizamos aglomerados compostos por um número da ordem de milhares de átomos, distribuídos em diversos planos paralelos ao plano de clivagem, conforme esquematizamos na Figura 2-7.

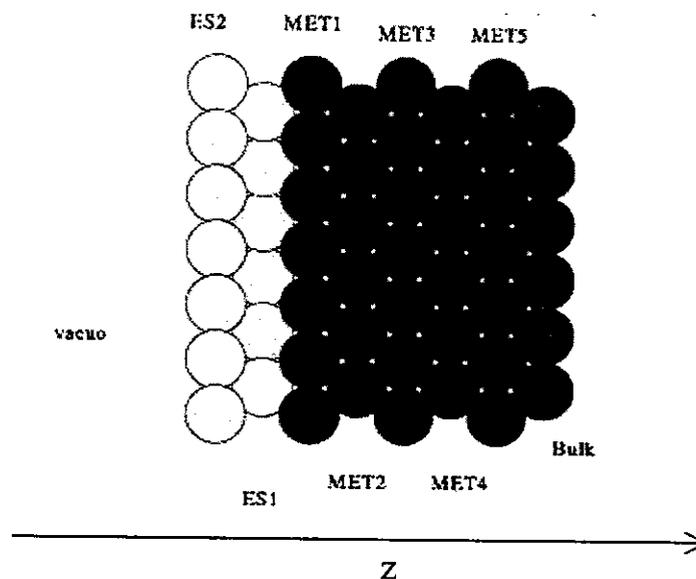


Figura 2-7. Representação esquemática de uma superfície. ES2 e ES1 representam os planos de esferas vazias (EV2 e EV1); MET1 representa o plano da superfície (S) e MET2, MET3, etc., representam os planos abaixo da superfície (S-1, S-2, etc.)

Devido ao fato de uma pequena quantidade de carga poder ser localizada fora das esferas de *Wigner-Seitz* da superfície<sup>26, 27</sup>, incluímos um ou dois planos de esferas de WS vazias, EV, acima do plano da superfície para comportar essa carga excedente<sup>26</sup>. Como a segunda camada de esferas vazias apresenta ocupações muito

baixas (abaixo de milésimos de elétrons) consideramos serem suficientes duas camadas de esferas vazias para simular a região de vácuo.

No caso de sistemas de superfície, o valor do nível de Fermi utilizado é aquele encontrado no cálculo autoconsistente para o volume (*bulk*) através de

$$\sum_{RL} \int_{RL}^{E_F} N_{RL}(E) dE = \text{carga de valência} \quad (2-73)$$

Com a  $E_F$  fixa, podemos encontrar as LDOS e as transferências de carga em cada sítio, inclusive nas esferas vazias.

Como estamos tratando de planos paralelos à superfície, cada plano possui um potencial eletrostático  $V_{ES}$  diferente<sup>4,5</sup>.

No entanto, ao nos distanciarmos do plano de superfície em direção aos planos de volume (em torno de 3 a 4 planos), vamos percebendo que os átomos vão tendendo a apresentar características semelhantes a dos átomos de volume, sendo impossível, dentro da precisão do método, distinguirmos entre um átomo de um dado plano e um do plano de volume.

Logo, no cálculo autoconsistente escolhemos um número tal de planos de esferas vazias, um outro número de planos abaixo da superfície e depois incluímos os planos de volume. O número de planos abaixo da superfície deve ser composto de todos os planos que apresentem características diferentes dos planos de volume.

Iniciamos o processo autoconsistente considerando o plano de superfície, S (representado por MET1 na Figura 2-7) e o primeiro plano de esfera vazia, EV1 (representado por ES1 na mesma figura). A partir de estimativas iniciais para os  $m_{RI}^{(n)}$  e  $P_i$ , calculamos os parâmetros de potencial  $C$  e  $\Delta$  relativos aos átomos dos dois planos considerados.

Assumimos neste momento que os demais planos são planos de volume. Com isto obtemos a hamiltoniana  $H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}$  e com ela as LDOS e seus momentos  $m_{RI}^{(n)}$  para os dois referidos planos. Ainda, com as transferências de carga, obtemos os

potenciais eletrostáticos  $V_{ES}$ . Em seguida obtemos novos  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ . Efetuando o deslocamento devido ao  $V_{ES}$  em  $\bar{C}$ , podemos agora, utilizando novamente a matriz de estrutura TB constante, os novos  $\bar{\Delta}$  e a constante de estrutura  $\bar{S}$ , construir a nova hamiltoniana. Por fim, obtemos os novos LDOS,  $m_{RI}^{(n)}$  e  $P_i$  para EV1 e S. Diante de uma nova distribuição de cargas, novos potenciais eletrostáticos são obtidos, o que exige um novo deslocamento dos centros das bandas. Em seguida, montamos outra nova hamiltoniana. Segue-se o processo até se atingir a convergência.

Atingida a autoconsistência para estes dois planos, incluímos um novo plano de esferas vazias (EV2) ao processo, impondo neutralidade de carga. Agora, o cálculo passa a ter três átomos não equivalentes: EV2, EV1 e S. Repete-se mais uma vez o processo autoconsistente e, após nova convergência, inclui-se um quarto átomo não equivalente ao processo: S-1.

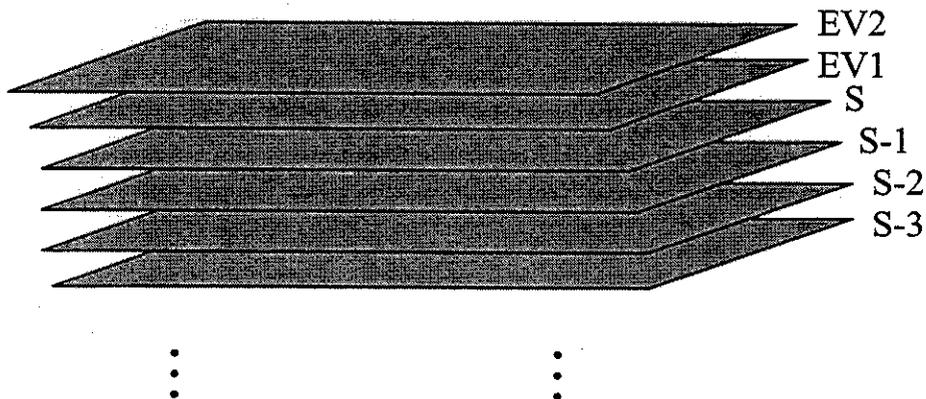
Assim, vamos incluindo sucessivamente, planos atômicos (S-2, S-3, etc.) e obtendo novos resultados convergidos. Fazemos isto até que os momentos das LDOS e os  $P_i$  de um determinado plano difiram dos valores de volume, uma quantidade preestabelecida. Neste ponto, dizemos que foi alcançada a autoconsistência total do sistema de superfície.

### 3. MATRIZ TRANSFERÊNCIA

A presença de uma superfície em um cristal ocasiona uma perda de simetria translacional na direção normal ao plano de superfície. Isto impossibilita o uso do teorema de Bloch em três dimensões. Para contornar este problema utilizamos apenas a simetria translacional, que se mantém nas direções paralelas à superfície, o que permite utilizar o teorema de Bloch em duas dimensões<sup>28</sup>.

Os auto-estados dos elétrons são caracterizados por um vetor de onda de Bloch  $k$  em duas dimensões definidos em uma zona de Brillouin bidimensional.

Um cristal semi-infinito pode ser entendido como um conjunto de planos de átomos paralelos à direção de clivagem, ou seja, à superfície, conforme podemos ver na Figura 3-1 abaixo, onde temos então periodicidade translacional em cada plano, ou seja, periodicidade translacional bidimensional.



**Figura 3-1. Planos paralelos ao plano de superfície: de esferas vazias (EV2 e EV1); de superfície (S); sub-superficiais (S-1, S-2, S-3, ...).**

Isto possibilita um tratamento de espaço recíproco (através de um formalismo de Bloch) na direção paralela à superfície e um tratamento de espaço direto (através de um formalismo de Green) na direção normal à superfície.

Pode-se então escolher dois vetores  $\vec{t}_1$  e  $\vec{t}_2$  definidos no plano paralelo à superfície para formar a rede bidimensional:

$$\vec{t} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 \quad (3-1)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são números inteiros. Isto determina um espaço recíproco 2D gerado por dois vetores não colineares que têm componentes paralelas ao plano de superfície, bem como uma zona de Brillouin 2D, denominada Zona de Brillouin de Superfície, SBZ.

O hamiltoniano do sistema é escrito numa representação *tight-binding*

$$H = \sum_{i,v} E_v(\vec{R}_i) |\vec{R}_i, v\rangle \langle \vec{R}_i, v| + \sum_{i \neq j} \sum_{\nu\mu} V_{\nu\mu}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) |R_i, \nu\rangle \langle R_j, \mu| \quad (3-2)$$

onde  $|\vec{R}_i, \nu\rangle$  são orbitais de Wannier de um elétron localizados em torno do sítio  $\vec{R}_i$ ,  $E_v(\vec{R}_i)$  são as auto-energias de sítio e  $V_{\nu\mu}(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$  são as integrais de sobreposição (*overlap*).

Os estados de Bloch 2D são caracterizados por um índice de plano  $n$  ( $n=0,1,2,3,\dots$ ) e um vetor de onda  $\vec{k}$  definido em uma zona de Brillouin bidimensional.

Assim, os estados de Bloch correspondentes aos estados de Wannier em duas dimensões ficam dados por

$$|n\vec{k}, \nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{\vec{r}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} |n\vec{r}_n, \nu\rangle \quad (3-3)$$

onde  $N_2$  é o número de sítios nos planos paralelos à superfície e  $\vec{r}_n$  é o vetor posição que caracteriza a posição do sítio no plano  $n$ . As autofunções podem ser escritas como:

$$|\vec{k}, \vec{k}_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-i\vec{k} \cdot n\vec{d}} |n\vec{k}, \nu\rangle \quad (3-4)$$

onde  $d$  é a distância entre planos adjacentes,  $N$  é o número de planos no cristal periódico que são paralelos ao plano de clivagem do cristal e  $k_z$  é a projeção do vetor de onda na direção normal à superfície.

O hamiltoniano do sistema pode ser escrito então nesta nova base como<sup>29</sup>:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu\mu} \left[ \left| n\vec{k}\nu \right\rangle H_{\nu\mu}(n|\vec{k}) \left\langle n\vec{k}\nu \right| + \sum_{n' \neq n} \left| n'\vec{k}\nu \right\rangle H_{\nu\mu}(n',n|\vec{k}) \left\langle n\vec{k}\nu \right| \right] \quad (3-5)$$

onde

$$H_{\nu\mu}(n|\vec{k}) = E_{\nu}(n)\delta_{\nu\mu} + \sum_{\vec{r}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} V_{\nu\mu}(n\vec{r}_n, n\vec{0}) \quad (3-6)$$

corresponde às interações intra-planos e

$$H_{\nu\mu}(n',n|\vec{k}) = \sum_{\vec{r}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} V_{\nu\mu}(n'\vec{r}_n, n\vec{0}) \quad (3-7)$$

corresponde às interações inter-planos.

A soma em  $\vec{k}$  é feita em todos os valores da SBZ.

As matrizes hamiltonianas  $V_{\nu\mu}(n\vec{r}_n, n\vec{0})$  e  $V_{\nu\mu}(n'\vec{r}_n, n\vec{0})$  acima são aquelas obtidas a partir do cálculo autoconsistente e também representam respectivamente as interações entre átomos de um mesmo plano e entre átomos de planos diferentes.

### 3.1 DENSIDADE ESPECTRAL DE ESTADOS

Como estamos interessados em conhecer a estrutura eletrônica do cristal e os efeitos determinados pela presença da superfície, nosso objetivo aqui é calcular a densidade espectral de estados que é uma grandeza de maior interesse devido a sua relação com os resultados obtidos pelas diversas espectroscopias, como por exemplo experimentos de fotoemissão com resolução angular<sup>30</sup>.

A densidade espectral de estados no  $n$ -ésimo plano, para um dado orbital  $\nu$ , é definida por<sup>31</sup>:

$$\rho_{\nu}(n | \vec{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle n\vec{k}\nu | G(\omega + iO^+) | n\vec{k}\nu \rangle \quad (3-8)$$

onde

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \quad (3-9)$$

é o operador de Green de uma partícula correspondente ao hamiltoniano  $H$  <sup>32</sup>.

A densidade espectral total de estados é obtida fazendo uma soma sobre as diversas orbitais localizadas em uma célula primitiva da rede cristalina:

$$\rho(n | \vec{k}, \omega) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(n | \vec{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{tr} G_{nm}(\vec{k}\omega + iO^+) \quad (3-10)$$

onde  $G_{nm}$  são matrizes de ordem  $N_o \times N_o$ , cujos elementos são dados por

$G_{nm}(\vec{k}, \omega)_{\nu\mu} = \langle n\vec{k}\nu | G(\omega) | m\vec{k}\mu \rangle$  e  $\text{tr}$  indica o traço da matriz sobre o índice de orbital.

O valor de  $N_o$  é obtido da regra da soma, ou seja:

$$\int \rho(n | \vec{k}, \omega) d\omega = N_o \quad (3-11)$$

A densidade local de estados no plano  $n$  é obtida somando-se as densidades espectrais neste plano sobre todos os valores do vetor de onda bidimensional:

$$\rho(n | \omega) = \frac{1}{N_2} \sum_{\vec{k}} \rho(n | \vec{k}, \omega) \quad (3-12)$$

### 3.2 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO – MÉTODO DE SOLUÇÃO

Os elementos de matriz que aparecem na expressão da densidade espectral de estados são obtidos resolvendo-se a equação de movimento do operador de Green de uma partícula:

$$zG(z) = 1 + HG(z) \quad (3-13)$$

Esta equação, chamada de equação de Dyson, pode ser então resolvida com o uso da Matriz Transferência<sup>33, 34</sup>.

Da equação de Dyson obtemos o seguinte conjunto infinito de equações acopladas:

$$\begin{aligned} [\omega_1 - H(0|\bar{k})]G_{00} &= 1 + H(0,1|\bar{k})G_{10} \\ [\omega_1 - H(1|\bar{k})]G_{10} &= H(1,0|\bar{k})G_{00} + H(1,2|\bar{k})G_{20} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ [\omega_1 - H(N|\bar{k})]G_{N0} &= H(N,N-1|\bar{k})G_{N-10} + H(N,N+1|\bar{k})G_{N+10} \\ [\omega_1 - H(n|\bar{k})]G_{n0} &= H(1,V|\bar{k})G_{n-1-0} + H(-1,V|\bar{k})G_{n+10} \quad \text{para } n > N \end{aligned} \quad (3-14)$$

Definindo uma matriz transferência  $T(\vec{k}, \omega)$  tal que:

$$G_{n+10}(\vec{k}, \omega) = T(\vec{k}, \omega)G_{n0}(\vec{k}, \omega) \quad \text{para } n > N \quad (3-15)$$

obtemos uma equação quadrática para  $T(\vec{k}, \omega)$ :

$$H(-1, V | \vec{k})T^2 - [\omega_1 - H(V | \vec{k})]T + H(1, V | \vec{k}) = 0 \quad (3-16)$$

Resolvendo esta equação quadrática podemos determinar  $G_{00}(\vec{k}, \omega)$  que é a densidade espectral na superfície:

$$G_{00}(\vec{k}, \omega) = \{\omega_1 - H(0 | \vec{k}) - H(0, 1 | \vec{k})[\omega_1 - H(V | \vec{k}) - H(-1, V | \vec{k})T(\vec{k}, \omega)]H(1, 0 | \vec{k})\}^{-1} \quad (3-17)$$

De modo análogo, podemos escrever a densidade para qualquer plano paralelo à superfície, como por exemplo para o primeiro plano abaixo da superfície teremos:

$$[\omega_1 - H(0 | \vec{k})]G_{01} = H(0, 1 | \vec{k})G_{11}$$

$$[\omega_1 - H(1 | \vec{k})]G_{11} = 1 + H(1, 0 | \vec{k})G_{01} + H(1, 2 | \vec{k})G_{21}$$

$$[\omega_1 - H(2 | \vec{k})]G_{21} = H(2, 1 | \vec{k})G_{11} + H(2, 3 | \vec{k})G_{31}$$

$$\begin{array}{ccc} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{array}$$

$$[\omega_1 - H(N | \vec{k})]G_{N1}H(N, N-1 | \vec{k})G_{N-11} + H(N, N+1 | \vec{k})G_{N+11}$$

$$[\omega_1 - H(n | \vec{k})]G_{n1} = H(n, n-1 | \vec{k})G_{n-11} + H(n, n+1 | \vec{k})G_{n+11} \quad \text{para } n > N \quad (3-18)$$

Definimos uma nova matriz transferência  $S(\vec{k}, \omega)$  tal que:

$$G_{n+11}(\vec{k}, \omega) = S(\vec{k}, \omega)G_{n1}(\vec{k}, \omega) \quad \text{para } n > N \quad (3-19)$$

que na verdade é igual a  $T(\vec{k}, \omega)$ .

Assim, conhecendo-se apenas uma matriz transferência pode-se obter as densidades espectrais para todos os planos para um valor de  $k$  fixo.

A função  $G_{11}$  (que esta relacionada à densidade espectral no primeiro plano abaixo da superfície) é dada neste caso por :

$$G_{11} = \left\{ G_{00}^{-1} - H(1, V | \vec{k}) [\omega_1 - H(V | \vec{k})]^{-1} H(-1, V | \vec{k}) \right\}^{-1} \quad (3-20)$$

Para calcular a densidade espectral para um plano de volume, isto é para um plano no interior do cristal onde o efeito de superfície não é sentido, definimos uma outra matriz transferência  $T_1(\vec{k}, \omega)$  dada por:

$$G_{n-1, m}(\vec{k}, \omega) = T_1(\vec{k}, \omega) G_{nm}(\vec{k}, \omega) \quad \text{onde } n \neq m \quad (3-21)$$

Da mesma forma, esta matriz obedece uma equação quadrática:

$$H(1, V | \vec{k}) T_1^2 + [H(V | \vec{k}) - \omega_1] T_1 + H(-1, V | \vec{k}) = 0 \quad (3-22)$$

de onde podemos encontrar a densidade espectral de volume  $G_{nm}$  dada por:

$$G_{nm} = \left\{ \omega_1 - H(V | \vec{k}) - H(-1, V | \vec{k}) T - H(1, V | \vec{k}) T_1 \right\}^{-1} \quad (3-23)$$

Assim, podemos encontrar uma densidade de estados para cada plano paralelo à superfície, o que nos possibilitará determinar os estados de superfície, conforme descreveremos no capítulo seguinte.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 DETERMINAÇÃO DE UM ESTADO DE SUPERFÍCIE

Com a utilização do esquema da matriz transferência podemos encontrar para todos os planos atômicos (e de esferas vazias) paralelos à superfície, as respectivas densidades de estados em função da energia, para cada vetor de onda paralelo à superfície,  $k_{||}$ , da zona de Brillouin bidimensional.

Conforme já dissemos, um estado de superfície é aquele que possui uma função de onda que decai rapidamente conforme vamos, a partir da superfície, penetrando no cristal, numa direção perpendicular à superfície. A esse comportamento podemos associar o comportamento da densidade de estados para os diferentes planos paralelos à superfície.

Assim, um estado de superfície é caracterizado por uma queda brusca no valor da densidade de estados (para uma mesma energia e um mesmo vetor de onda), partindo da superfície e considerando sucessivos planos abaixo desta. Este comportamento pode ser visto na Figura 4-1 onde apresentamos um exemplo de estado de superfície do Ta(100) para o vetor de onda  $k = (0.7\pi/a, 0.7\pi/a)$ .

Nesta figura podemos notar picos de densidades de estados para um valor de energia de 0.143 eV abaixo do nível de Fermi. Todos estes picos ocorrem neste mesmo valor de energia. Podemos observar o decaimento exponencial da densidade de estados que tem o valor de 102.25 u.a. para o pico de superfície (S), 56.36 u.a. para o primeiro plano abaixo da superfície (S-1), 16.65 u.a. para o segundo plano abaixo da superfície (S-2), 3.05 u.a. para o plano (S-3) e finalmente, 2.0 u.a. para o plano de volume.

Com isto, podemos constatar que a partir do quarto ou quinto plano abaixo da superfície os valores já estão bem próximos aos valores de volume. Podemos ainda reconhecer a estrutura de volume pelas singularidades de Van Hove.

Assim, podemos localizar todos os estados de superfície que ocorrem para um determinado vetor de onda.

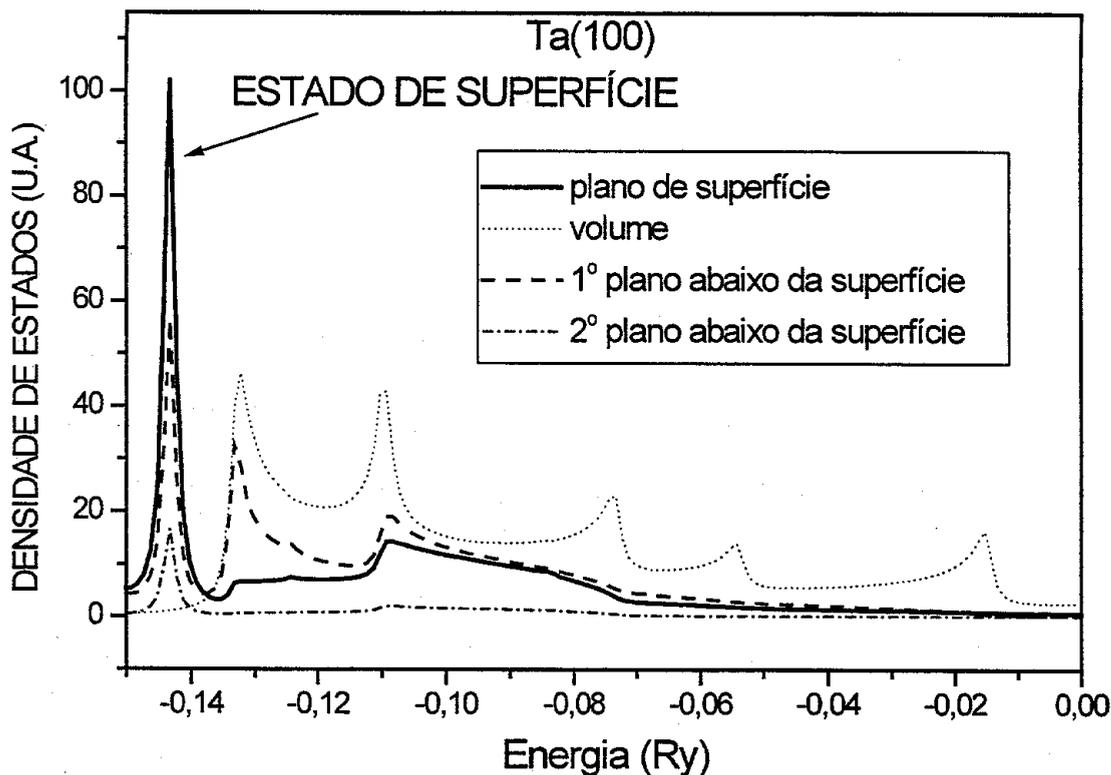


Figura 4-1. Exemplo de um estado de superfície. O sistema é Ta(100) e o vetor de onda é  $k = 0.7\pi/a, 0.7\pi/a$ . O zero de energia é relativo ao nível de Fermi.

A Figura 4-2 mostra a existência de dois estados de superfície em energias diferentes para o caso do Mo(100) onde o vetor de onda é  $k = (0.74\pi/a, 0.74\pi/a)$ .

Os estados de superfície  $S_1$  e  $S_2$  localizam-se respectivamente nas energias 0.9164 e 0.9184 Ry acima do nível de Fermi. Os valores de densidade de estados em unidades arbitrárias são os seguintes:

Estado  $S_1$ : 1400.2 para (S); 674.5 para (S-1); 167.9 para (S-2); 64.1 para (S-3) e 0.29 para o volume.

Estado  $S_2$  : 1597.7 para (S); 276.3 para (S-1); 58.0 para (S-2); 36.0 para (S-3) e 22.03 para o volume.

Observe que os valores de DOS em unidades arbitrárias apresentam um valor bem maior para esta figura do que para a anterior. Isto se deve ao fato de estarmos utilizando nas expressões (3-8) e (3-10) uma parte imaginária da energia menor. Para o caso desta figura utilizamos um valor de  $1 \times 10^{-4}$ , enquanto que para a figura anterior o valor foi de  $1 \times 10^{-3}$ . O fato de utilizarmos uma parte imaginária da energia menor faz com que o pico se estreite e em consequência, sua intensidade aumente para que a área continue constante. No caso acima preferimos adotar um valor menor para poder distinguir os dois estados de superfície  $S_1$  e  $S_2$ , que se localizam em energias bastante próximas. Mas, é importante deixar claro que deve ser escolhido um valor de energia imaginária pequeno o suficiente para se poder distinguir todos os estados e manter este valor para todos vetores de onda de um dado metal para uma dada clivagem. A escolha foi feita após um estudo para cada situação particular.

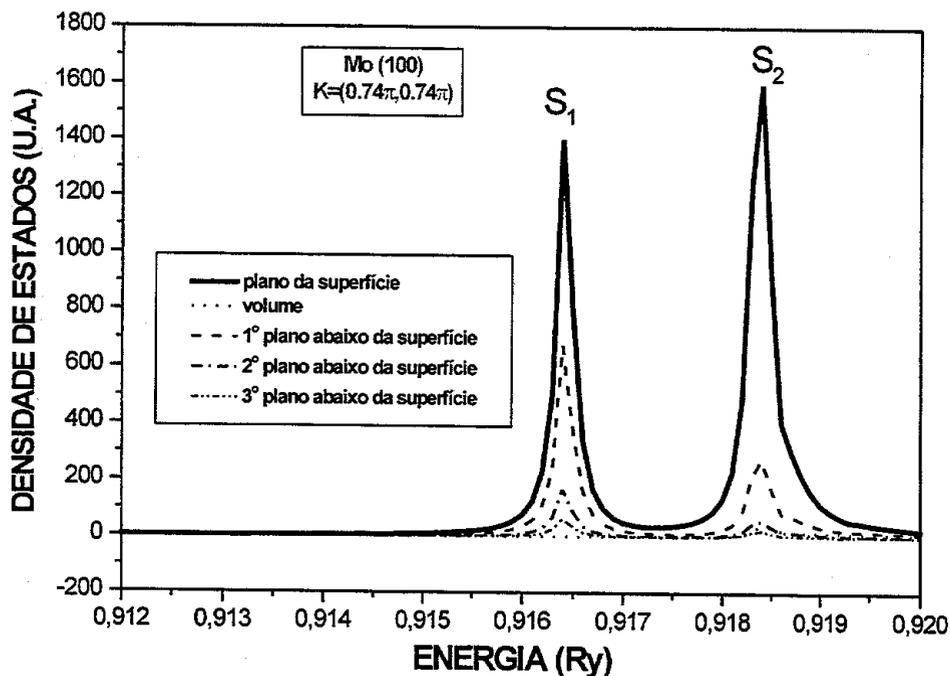


Figura 4-2. Estados de superfície para o Mo(100). O vetor de onda é  $k = (0,74\pi/a, 0,74\pi/a)$ .

## 4.2 INTENSIDADE DE UM ESTADO DE SUPERFÍCIE

As curvas de densidade de estados por plano mostram que podemos estudar as variações de intensidade em função do vetor de onda da zona de Brillouin bidimensional. Podemos, por exemplo, acompanhar a evolução da intensidade de um pico de superfície ou ressonância superficial através da variação do vetor de onda, pico de superfície ou ressonância superficial através da variação do vetor de onda, como ocorre na Figura 4-3.

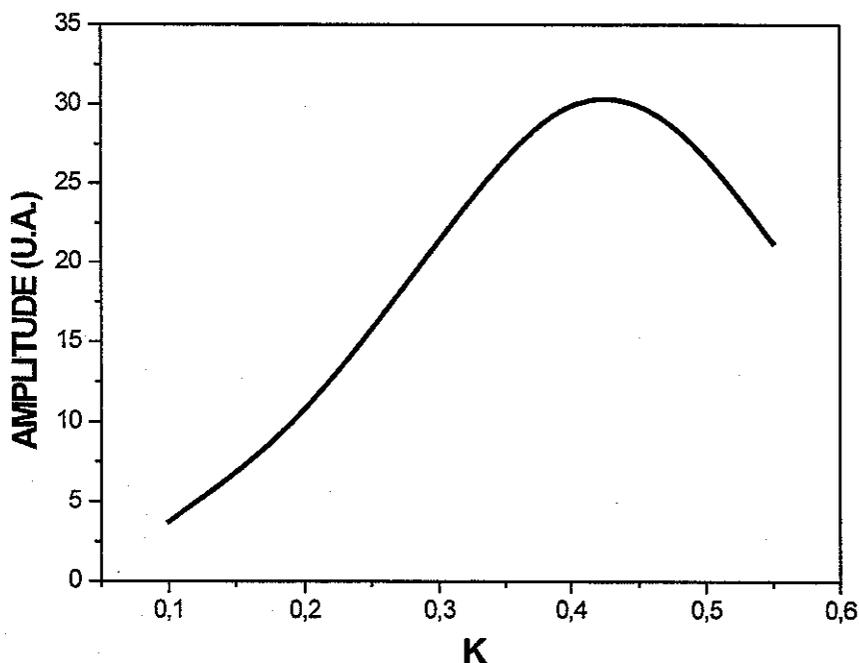


Figura 4-3. Evolução do pico de um estado de superfície em relação aos vetores de onda para o W(100).

Podemos observar que este pico tem um valor pequeno em  $0.1\pi/a$  e vai aumentando até atingir um máximo em torno de  $0.43\pi/a$ . Em seguida este pico começa a perder amplitude novamente. Com isto podemos ver que existe uma região de alta concentração de densidade de carga na vizinhança do valor máximo. Podemos, da mesma forma, acompanhar qualquer outro pico associado, por exemplo, a um outro plano abaixo da superfície. Conforme podemos também ver na Figura 4-3 há uma região de ocorrência de um estado de superfície/ressonância, ou seja, podemos encontrar a região da zona de Brillouin ou da linha de simetria desta zona em que um estado existe.

### **4.3 DISPERSÃO DE UM ESTADO DE SUPERFÍCIE**

Dado que podemos caracterizar um estado de superfície ou de ressonância superficial, podemos agora mapear a sua dispersão pelas diversas linhas de simetria da zona de Brillouin bidimensional. Isto é feito assinalando o valor da energia em que cada estado ocorre em função do vetor de onda paralelo à superfície em consideração. Assim, para cada metal e para cada direção de clivagem teremos uma figura de dispersão, onde os estados são representados por curvas num gráfico de energia versus  $k_{//}$  para as linhas de simetria na zona de Brillouin bidimensional. Estes resultados são mostrados nas secções 4.8, 4.9 e 4.10.

### **4.4 LINHAS DE SIMETRIA NA ZONA DE BRILLOUIN 2D**

Os metais de transição estudados correspondem a sistemas cristalinos cúbicos de corpo centrado. A zona de Brillouin bidimensional, SBZ, para cada tipo de superfície possui uma forma diferente.

Para a direção [100] temos um quadrado de lados  $\pi/a$  ; para a direção [110] temos um hexágono irregular e para a [111] temos um hexágono. Dentro de cada uma

dessas Zonas de Brillouin podemos determinar uma região irreduzível onde todas as informações são univocadamente fornecidas. As zonas irreduzíveis para cada direção de clivagem são mostradas na Figura 4-4. Vemos que as direções [100] e [111] são representadas por triângulos enquanto a direção [110] é representada por um quadrilátero irregular. Nas zonas irreduzíveis podemos encontrar pontos e linhas de simetria, os quais serão utilizados para representar a dispersão dos estados de superfície e ressonância. Os símbolos para estes pontos e linhas são também mostrados na Figura 4-4.

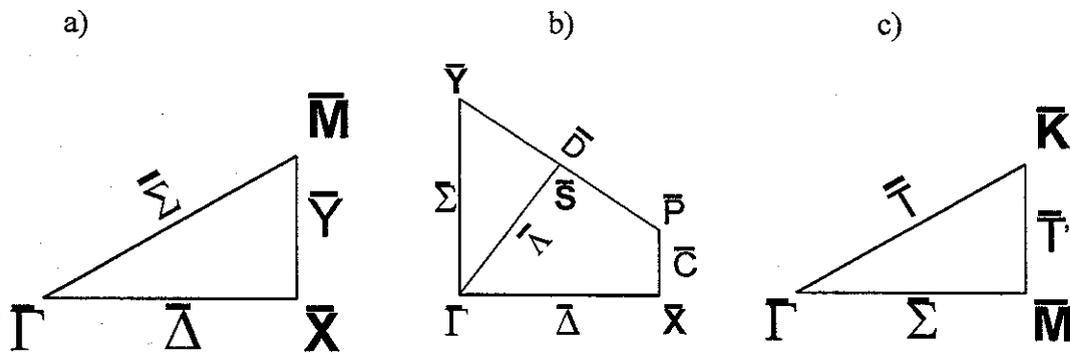


Figura 4-4. Linhas de simetria da zona de Brillouin 2D irreduzível para as direções a): [100]; b): [110] e c): [111].

#### 4.5 CARÁTER ORBITAL DOS ESTADOS DE SUPERFÍCIE

Quando estamos lidando com superfícies o cálculo autoconsistente é feito considerando-se como sistema de referência o sistema cartesiano do cristal (x,y,z), de forma que os eixos x, y e z correspondam respectivamente às direções [100], [010] e [001].

Por questão de notação a direção  $[00\bar{1}]$  é considerada a normal à superfície no caso da superfície (100). Isto faz com que a magnitude do vetor  $\bar{z}$  dos planos aumente em direção ao volume (*bulk*).

Para a superfície (110) usamos o mesmo sistema de referência, tal que a normal à superfície seja a direção  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Para a superfície (111) a normal é a direção  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .

Acontece que podemos efetuar uma mudança de coordenadas (visando decompor os estados com relação às linhas de simetria) que faça com que os novos eixos  $x$  e  $y$  estejam contidos no plano da superfície e o novo eixo  $z$  seja perpendicular à superfície. Isto pode ser muito útil na comparação com resultados de experimentais, pois nos experimentos, geralmente os feixes (de partículas ou radiação) são orientados de maneira perpendicular ou quase perpendicular à superfície. Um exemplo desta mudança de coordenadas é apresentado no APÊNDICE B para o caso das superfícies (110) e (111).

O procedimento que adotamos foi realizar o cálculo autoconsistente no sistema  $(x,y,z)$  e em seguida transformar as matrizes de interação bem como os eixos para os sistemas  $(\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z})$  referentes a cada linha de simetria particular.

A partir desses resultados podemos encontrar os estados de superfície e de ressonância de acordo com a paridade e representá-los em dois gráficos diferentes, ou seja, num gráfico teremos os estados pares (e também os que não apresentam paridade) e no outro os estados ímpares (e os que não apresentam paridade). Os resultados são apresentados nas secções 4.9 e 4.10.

## **4.6 ZONA DE BRILLOUIN PROJETADA**

Podemos encontrar características gerais das bandas de energias projetando as bandas tridimensionais sobre uma superfície bidimensional. Isto define uma *Zona de Brillouin 3D adaptada*, tal que a base desta seja a zona de Brillouin 2D e sua altura  $h$  deve ser escolhida tal que o volume desta Zona de Brillouin (adaptada) seja igual ao volume da zona de Brillouin usual.

Para fazer esta projeção é preciso calcular os autovalores ao longo das linhas de simetria na Zona de Brillouin bidimensional e nos pontos acima destas linhas. Assim, os valores permitidos de energia para um ponto na ZBS são portanto os autovalores de todos os pontos  $(k_{//}, k_{\perp})$ , onde  $-\frac{h}{2} \leq k_{\perp} \leq \frac{h}{2}$  para o caso em que há simetria de inversão em relação ao plano central (como ocorre com a direção [111]), ou  $0 \leq k_{\perp} \leq h$  quando ocorre simetria de reflexão (como nas direções [100] e [110]).

Estados eletrônicos de superfície devem existir somente dentro dos *gaps* de energia e estados de ressonância superficial ocorrem quando um estado de superfície passa de uma região de *gap*, ou seja, de energias proibidas, para uma região de energias permitidas.

Vale lembrar que para todos os casos estamos considerando  $\vec{k} = \vec{k}_{//} + \vec{k}_{\perp}$ .

De posse destas informações, podemos então, calcular as estruturas de bandas projetadas para as diversas linhas de simetria (considerando inclusive a paridade dos orbitais em relação a essas linhas) de uma dada direção para um certo metal de transição. Podemos também colocar num mesmo gráfico a dispersão dos estados de superfície/ressonância e a estrutura de bandas projetada, de onde surgirão importantes conclusões acerca da transição superfície/ressonância bem como da estabilidade dos diversos estados. Os resultados serão apresentados nas secções seguintes.

## **4.7 DADOS IMPORTANTES SOBRE OS METAIS DE INTERESSE**

Os cálculos referem-se aos quatro metais de transição (W, Mo, Ta e Nb), todos possuindo estrutura cristalina de corpo centrado, chamada de estrutura bcc.

Para estudar esses sistemas metálicos consideramos em nossos cálculos, aglomerados da ordem de milhares de átomos. Os aglomerados da estrutura bcc para o volume apresentam 4631 átomos distribuídos em 11 planos de 196 átomos e 11 planos de 225 onde cada átomo longe dos limites do aglomerado é cercado por 8 primeiros vizinhos, 6 segundos vizinhos, 12 terceiros, 24 quartos, etc.

São feitos cálculos para a estrutura eletrônica de volume, utilizando o esquema RS-LMTO-ASA<sup>35</sup> com 21 coeficientes na recorrência, de onde podemos obter o nível de Fermi e os potenciais eletrostáticos por planos.

A base aplicada contém 9 orbitais (s,p,d) - s, x, y, z, xy, yz, zx,  $x^2-y^2$  e  $3z^2-r^2$  - em cada sítio para a banda de valência, mas no caso do W e Ta, orbitais *f* totalmente preenchidos foram incluídos no caroço.

Para Mo e Nb desenvolvemos um cálculo não relativístico, enquanto que para W e Ta utilizamos um cálculo escalar relativístico.

A autoconsistência foi considerada alcançada quando a diferença entre as ocupações de entrada e saída eram menores que  $1 \times 10^{-3}$  elétrons.

Em seguida realizam-se os cálculos de estrutura eletrônica de superfície para os metais nas clivagens (100), (110) e (111).

Para os cálculos da estrutura eletrônica de superfície usamos o esquema *RS-LMTO-ASA de superfície*<sup>36</sup>, de primeiros princípios, dentro da teoria do funcional densidade e da parametrização de von Barth e Hedin<sup>37</sup> para obter o termo de correlação e troca da energia potencial.

A base aplicada e o critério de convergência foram os mesmos utilizados para o cálculo de volume. Do mesmo modo realizamos cálculos escalares relativísticos para W e Ta e não relativísticos para Mo e Nb.

Os sistemas metálicos de superfície são constituídos por aglomerados com mais de 2000 átomos. Consideramos no processo autoconsistente 8 planos atômicos paralelos à superfície (2 planos de esferas vazias e seis planos metálicos) para calcular os parâmetros de potencial, enquanto que para os planos restantes foram usados os parâmetros do volume.

Apresentamos a seguir os resultados para a estrutura de bandas e autovalores de bandas de energia para W e Mo respectivamente.

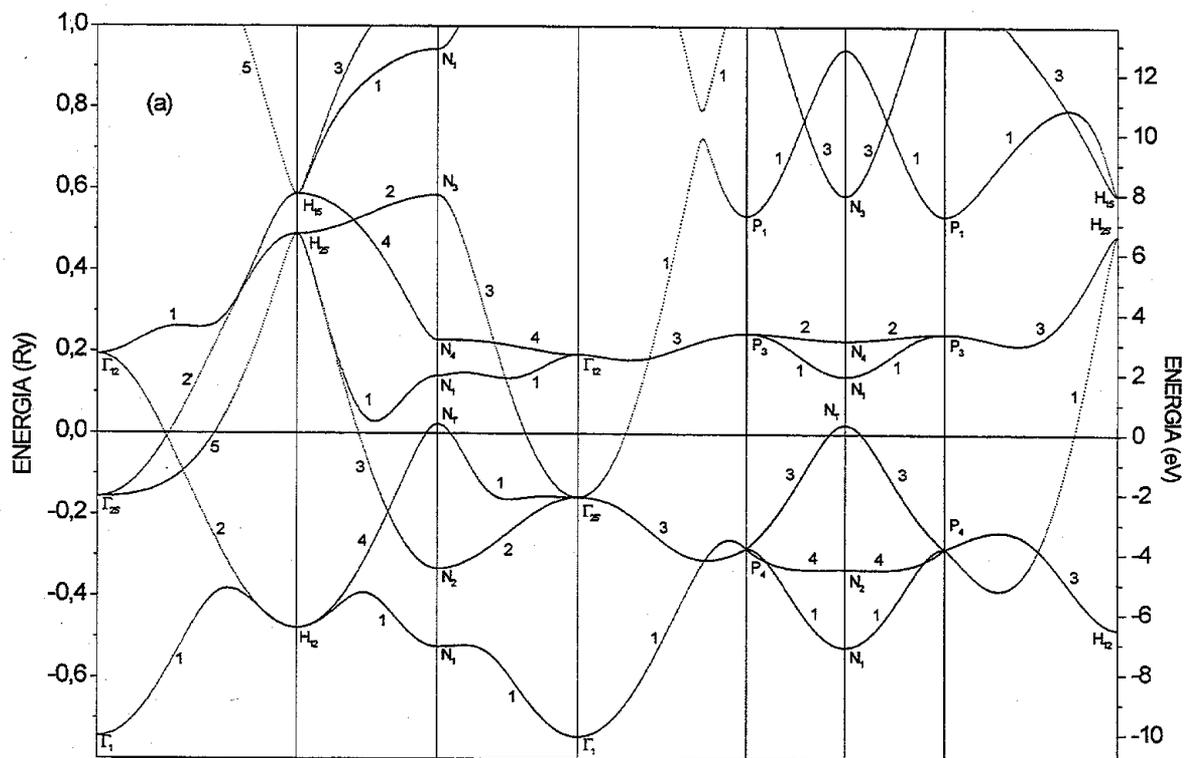


Figura 4-5. Estrutura de Bandas do W calculada através do método RS-LMTO-ASA escalar relativístico. O zero de energia é relativo ao nível de Fermi.

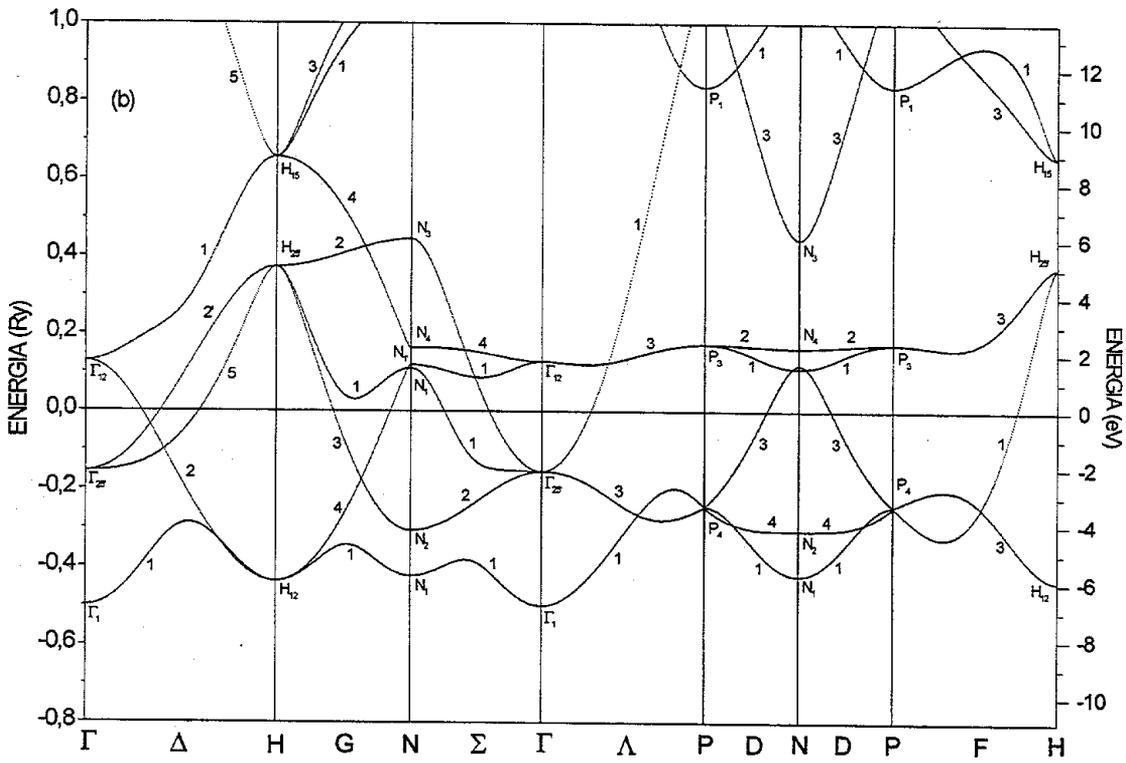


Figura 4-6. Estrutura de Bandas do Mo calculada através do método RS-LMTO-ASA. O zero de energia é relativo ao nível de Fermi.

Na Tabela 1 a seguir temos uma comparação entre os valores obtidos por nós e por outros autores para W e Mo, de onde podemos observar um acordo bastante razoável.

	Mo			W		
	NR <sup>a</sup>	NR <sup>b</sup>	NR <sup>c</sup>	SR <sup>d</sup>	SR <sup>e</sup>	SR <sup>c</sup>
$\Gamma_1$	0.488	0.54	0.50	0.73	0.688	0.75
$\Gamma_{25'}$	0.080	0.10	0.15	0.11	0.086	0.16
$\Gamma_{12}$	0.108	0.104	0.13	0.14	0.166	0.20
$H_{12}$	0.403	0.42	0.435	0.45	0.421	0.48
$H_{25'}$	0.285	0.29	0.37	0.36	0.371	0.49
$H_{15}$	0.699	0.67	0.66	0.59	0.62	0.59
$N_1$	0.372	0.40	0.42	0.48	0.449	0.52
$N_2$	0.228	0.25	0.31	0.28	0.259	0.33
$N_{1'}$	0.122	0.11	0.11	0.03	0.084	0.02
$N_1$				0.10	0.159	0.14
$N_4$	0.161	0.16	0.16	0.23	0.226	0.23
$N_3$	0.337	0.35	0.44	0.43	0.440	0.58
$P_4$	0.179	0.20	0.24	0.24	0.207	0.28
$P_3$	0.169	0.17	0.17	0.22	0.237	0.25
$P_1$	0.795	0.72	0.83	0.46	0.486	0.53
$N_1-\Gamma_1$	0.61	0.65	0.61	0.76	0.772	0.77
$H_{25'}-H_{12}$	0.688	0.71	0.80	0.81	0.79	0.97

**Tabela 1. Comparação dos autovalores de banda de energia com respeito ao nível de Fermi (em Ry) de Mo e W obtidos por nós e por outros autores.**

<sup>a</sup> Referência <sup>38</sup>

<sup>b</sup> Referência <sup>39</sup>

<sup>c</sup> Nossos resultados

<sup>d</sup> Referência <sup>40</sup>

<sup>e</sup> Referência <sup>41</sup>

Para uma melhor compreensão dos nossos resultados, apresentamos abaixo, alguns dados importantes sobre os quatro metais de interesse, utilizados em nossos cálculos.

## TUNGSTÊNIO

### DADOS DE VOLUME:

**Nome:** Tungstênio

**Símbolo:** W

**Número atômico:** 74

**Configuração eletrônica:** [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>4</sup> 6s<sup>2</sup>. Carço: 68 ; Valência: 6

**Parâmetro de rede:** 3,1652 Å

**Nível de Fermi:** 0,07139 Ry

**Raio de Wigner-Seitz médio:** 1,55845747 Å

**Raio de Wigner-Seitz em U.A.:** 2,945059 u.a.

**Cálculo escalar relativístico**

## 4.7.2 MOLIBDÊNIO

### DADOS DE VOLUME:

**Nome:** Molibdênio

**Símbolo:** Mo

**Número atômico:** 42

**Configuração eletrônica:** [Kr] 4d<sup>4</sup> 5s<sup>2</sup>. Carço: 36 ; Valência: 6

**Parâmetro de rede:** 3,147455 Å

**Nível de Fermi:** 0,03693 Ry

**Raio de Wigner-Seitz médio:** 1,54972024 Å

**Raio de Wigner-Seitz em U.A.:** 2,928548 u.a.

**Cálculo não relativístico**

### 4.7.3 TÂNTALO

#### DADOS DE VOLUME:

Nome: Tântalo

Símbolo: Ta

Número atômico: 73

Configuração eletrônica: [Xe]  $4f^{14} 5d^3 6s^2$ . Carço: 68 ; Valência: 6

Parâmetro de rede: 3,298 Å

Nível de Fermi: -0,0478 Ry

Raio de Wigner-Seitz médio: 1,62384454 Å

Raio de Wigner-Seitz em U.A.: 3,068622 u.a.

Cálculo escalar relativístico

### 4.7.4 NIÓBIO

#### DADOS DE VOLUME:

Nome: Nióbio

Símbolo: Nb

Número atômico: 41

Configuração eletrônica: [Kr]  $4d^4 5s^1$ . Carço: 36 ; Valência: 5

Parâmetro de rede: 3,300654 Å

Nível de Fermi: -0,05305 Ry

Raio de Wigner-Seitz médio: 1,62515124 Å

Raio de Wigner-Seitz em U.A.: 3,300654 u.a.

Cálculo não relativístico

## DIREÇÃO [100]

A primeira superfície estudada foi a (100). Para tal utilizamos um aglomerado de 2662 átomos distribuídos em 22 planos de 121 átomos. Foi realizado um cálculo sem polarização de spin. Na autoconsistência são considerados todos os átomos que estão na vizinhança do átomo central de cada plano até um raio de corte de 4,7 Å. Com isto temos a seguinte vizinhança:

TIPO DE ÁTOMO	Nº DE VIZINHOS	1 <sup>os</sup> vizinhos	2 <sup>os</sup> vizinhos	3 <sup>os</sup> vizinhos
EV2	17	4	5	8
EV1	21	8	5	8
AT3 (S)	26	8	6	12
AT4 (S-1)	26	8	6	12
AT5 (S-2)	26	8	6	12
AT6 (S-3)	26	8	6	12
AT7 (S-4)	26	8	6	12
AT8 (S-5)	26	8	6	12
VOLUME	26	8	6	12

Tabela 2. Vizinhança em relação à distância considerada no cálculo autoconsistente para cada átomo central dos planos do cristal.

TIPO DE ÁTOMO	Nº DE VIZINHOS	2 <sup>o</sup> plano acima	1 <sup>o</sup> plano acima	Próprio Plano	1 <sup>o</sup> plano abaixo	2 <sup>o</sup> plano abaixo
EV2	17	0	0	8	4	5
EV1	21	0	4	8	3	3
AT3 (S)	26	0	4	8	4	5
AT4 (S-1)	26	5	4	8	4	5
AT5 (S-2)	26	5	4	8	4	5
AT6 (S-3)	26	5	4	8	4	5
AT7 (S-4)	26	5	4	8	4	5
AT8 (S-5)	26	5	4	8	4	5
VOLUME	26	5	4	8	4	5

Tabela 3. Vizinhança em relação aos planos paralelos considerada no cálculo autoconsistente para cada átomo central dos planos do cristal.

### 4.8.1 TUNGSTÊNIO (100)

Um dos mais importantes resultados da autoconsistência é a densidade local de estados (LDOS). A Figura 4-7 abaixo mostra as LDOS para o plano de superfície W(100), para três planos sub-superficiais e para o volume.

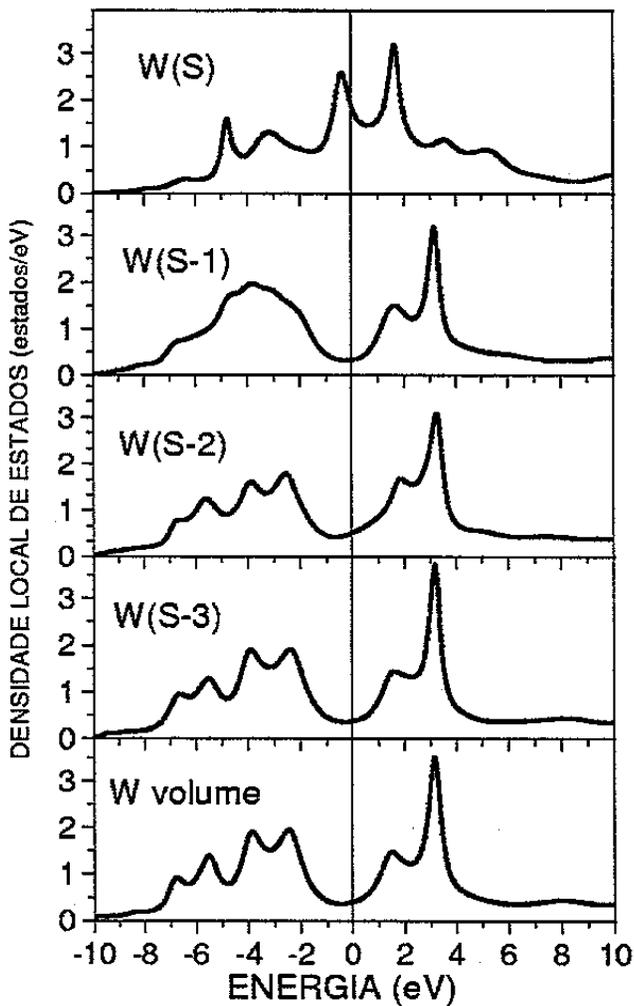


Figura 4-7. Densidade local total de estados (s+p+d) para a superfície W(100), W(S); primeiro plano abaixo da superfície, W(S-1); segundo W(S-2) e terceiro W(S-3) planos abaixo da superfície e plano de volume, W volume. O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

Na superfície identificamos dois picos característicos: um ocupado em  $-0.39$  eV e outro não ocupado em  $1.8$  eV. O pico ocupado corresponde ao bem conhecido pico observado em medidas de distribuição de energia de emissão de campo, *field-emission energy distribution*, (FEED)<sup>42,43</sup> bem como em medidas de distribuição de energia de fotoelétrons emitidos a partir da superfície W(100).<sup>44,45</sup> O pico não ocupado pode corresponder aos resultados de Drube *et al.*<sup>46</sup> em medidas de espectroscopia de fotoemissão inversa (IPES).

Conforme podemos ver na Figura 4-7, o pico de  $-0.39$  eV está localizado numa depressão abaixo do nível de Fermi do volume do W. Os sub-planos abaixo da superfície também apresentam este vale ou depressão. Este estado de superfície é composto principalmente de orbitais  $yz=zx$  e  $x^2-y^2$ . O pico de  $1.8$  eV apresenta principalmente caráter orbital  $3z^2-r^2$  e resulta da degenerescência de estados  $e_g$  do volume devido à perda de periodicidade do potencial na direção perpendicular à superfície.

O pico em  $-4.7$  eV corresponde às características observadas por Feuerbacher e Fitton<sup>47</sup> usando o espectro de distribuição de energia de fotoelétrons, bem como os resultados de Lapeyre *et al.*<sup>48</sup> usando espectroscopia de fotoemissão com resolução angular (ARPES) e fotoemissão síncrotron com resolução angular, respectivamente. Este pico é composto principalmente de orbitais  $s$ ,  $x^2-y^2$  e  $3z^2-r^2$ .

O pico em  $-3.1$  eV corresponde ao estado de superfície/ressonância observado por Campuzano *et al.*<sup>49</sup> usando medidas ARPES.

Todos os resultados mostrados pela curva de densidade local de estados (LDOS) podem ser vistos em muito mais detalhes nas curvas de dispersão dos estados de superfície ou de ressonância, mostrados na Figura 4-8.

Nesta figura, a banda simbolizada por  $A_1$  contribui para o pico de  $-4.7$  eV observado na curva de LDOS. Esta banda tem um caráter predominantemente  $3z^2-r^2$  tanto na direção  $\bar{\Sigma}$  quanto na  $\bar{\Delta}$ . Na região próxima ao ponto  $\bar{X}$  ele muda para um caráter  $s$  e permanece assim por toda a sua extensão na linha de simetria  $\bar{Y}$ . Conforme já dissemos, esta banda foi observada por Campuzano *et al.*<sup>49</sup>, ao longo da linha de simetria  $\bar{\Sigma}$  iniciando no ponto  $\bar{\Gamma}$ . Recentemente, Elliot *et al.*<sup>50</sup>, através de suas medidas de fotoemissão com resolução angular da fase de alta temperatura da

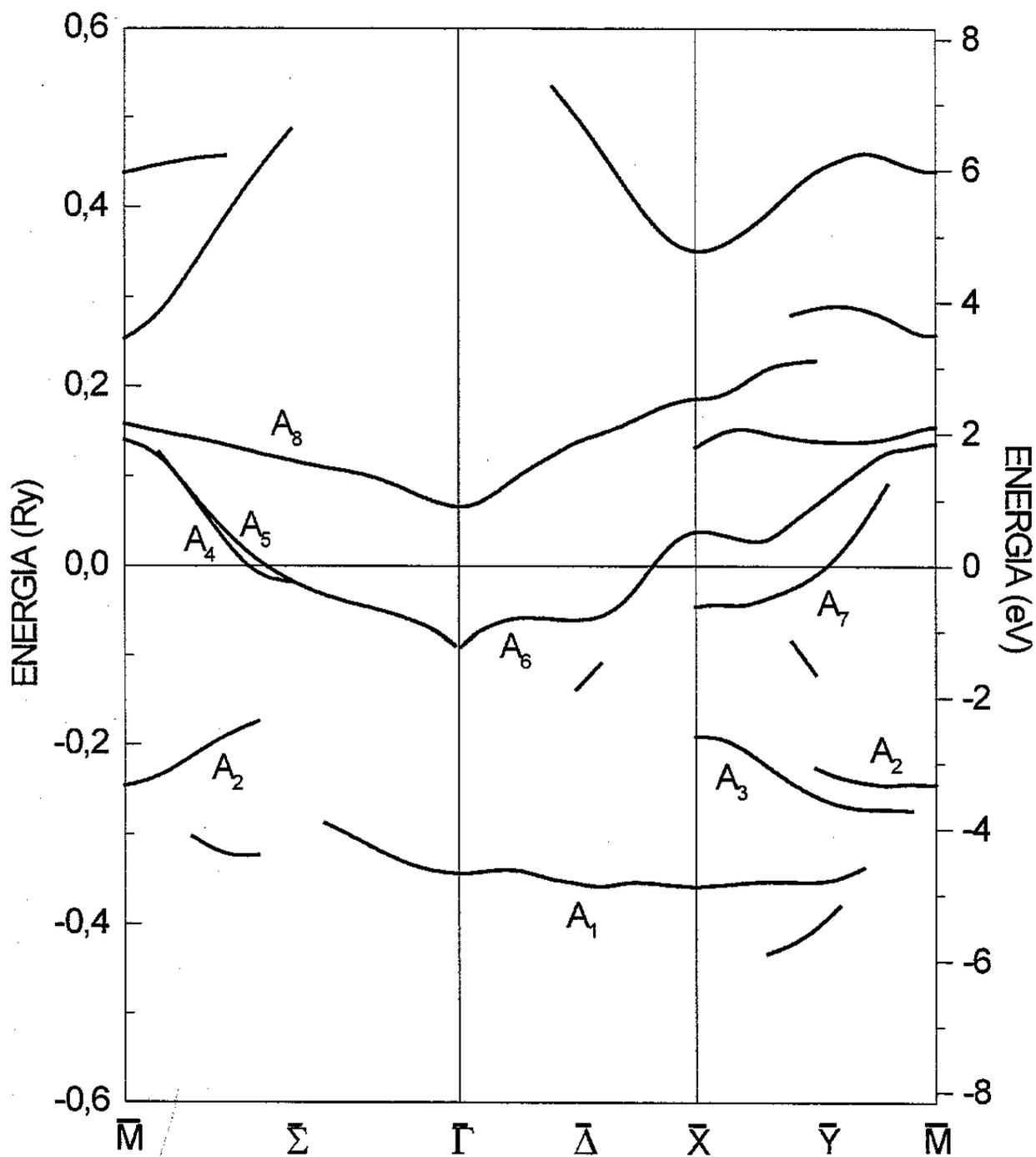


Figura 4-8. Dispersão dos estados eletrônicos de superfície para o W(100). O zero de energia corresponde ao nível de Fermi.

superfície W(100), obtiveram a banda  $A_1$  ( $S_1$  na notação deles) ao longo das linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{\Gamma}$ , em bom acordo com nossos resultados.

A banda  $A_2$ , que contribui para o pico em  $-3.1$  eV, foi obtida ao longo das linhas  $\bar{\Sigma}$  e  $\bar{\Gamma}$ , conforme a Figura 4-8. Estas bandas  $A_1$  e  $A_2$  foram também encontradas por Mattheis e Hamann<sup>51</sup> e Posternak *et al.*<sup>52</sup> utilizando um cálculo linear de ondas planas aumentadas, LAPW, (*linearized augmented plane-wave*) autoconsistente, escalar relativístico para um filme de W(100) de sete camadas.

Na região do nível de Fermi obtemos uma banda, rotulada  $A_6$ , ao longo da linha  $\bar{\Delta}$ , também encontrada por Elliot *et al.*<sup>50</sup> incluindo o cruzamento do nível de Fermi em  $k_{//} = 0.83 \text{ \AA}^{-1} \text{ \AA}$ . Posternak *et al.*<sup>52</sup> também obtiveram alguns estados SR ao longo da linha  $\bar{\Delta}$  abaixo do nível de Fermi, apesar da forma da dispersão e do ponto de cruzamento do  $E_F$  serem um pouco diferentes daqueles obtidos por Elliot *et al.*<sup>50</sup> e dos nossos resultados.

Na linha  $\bar{\Sigma}$  obtemos uma banda rotulada  $A_5$  começando próxima do ponto  $\bar{\Gamma}$  e cruzando o  $E_F$  em  $0.57 \bar{\Gamma}\bar{M}$ , atingindo o ponto  $\bar{M}$  em  $1.9$  eV acima do nível da energia de Fermi. Esta banda apresenta uma separação (*split*),  $A_4$ , na região da  $E_F$ , indo cruzá-lo em  $0.64 \bar{\Gamma}\bar{M}$ . Resultados semelhantes foram obtidos por Mattheis e Hamann<sup>51</sup> e por Posternak *et al.*, bem como por Ohnishi *et al.*<sup>52</sup>. Experimentalmente, Campuzano *et al.*<sup>49</sup> e Holmes e Gustafsson<sup>53</sup> encontraram bandas similares na linha  $\bar{\Sigma}$ , cada uma delas com a propriedade de cruzar o nível de Fermi aproximadamente em torno do ponto médio da linha  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . Entretanto, medidas recentes de ARPES<sup>54</sup> não mostram o cruzamento na linha  $\bar{\Sigma}$ , conforme Elliot *et al.*<sup>50</sup>.

Por outro lado, tem sido possível mapear os níveis de energia não ocupados da superfície W(100) utilizando IPES. É interessante compararmos resultados teóricos com experimentos de fotoemissão, sempre levando em conta as limitações da aproximação LDA. Drube *et al.*<sup>46</sup> obtiveram um espectro de fotoemissão ao longo da linha  $\bar{\Sigma}$ , mostrando uma banda de superfície/ressonância (SR) começando no ponto  $\bar{\Gamma}$  em uma energia aproximada de  $0.5$  eV dispersando até o valor de  $1.4$  eV em  $k_{//} = 0.8 \bar{\Gamma}\bar{M}$  [Fig. 1(b) da Ref. 46].

Nossas curvas de dispersão dos estados de superfície na Figura 4-8 mostram uma banda SR não ocupada, rotulada  $A_8$ , que corresponde aproximadamente àquela obtida por Drube *et al.* Esta banda começa próxima ao ponto  $\bar{M}$  com uma pequena dispersão atingindo o ponto  $\bar{X}$  com 2.5 eV. O caráter orbital desta banda é predominantemente  $3z^2 - r^2$ .

#### 4.8.2 MOLIBDÊNIO (100)

Em comparação com os estudos sobre a superfície  $W(100)$ , a superfície (100) do Molibdênio apresenta uma quantidade bem menor de resultados teóricos e experimentais.

Na Figura 4-9 mostramos os nossos resultados para a superfície  $Mo(100)$ . Nessa figura podemos ver que os estados de superfície e ressonância são muito semelhantes aos encontrados para o Tungstênio, tanto em forma de dispersão quanto em valores de energia. Identificamos alguns estados SR em acordo com os resultados de Kerker *et al.*<sup>55</sup> em seu cálculo de pseudopotencial, autoconsistente, para a superfície  $Mo(100)$  não relaxada. Entretanto, algumas diferenças aparecem com respeito à extensão das bandas ao longo das linhas de simetria. Por exemplo, a banda  $A_1$  se estende ao longo da linha  $\bar{\Delta}$  até as proximidades do ponto médio da linha  $\bar{\Sigma}$ , o que não ocorre com os resultados de Kerker. Comparando com os cálculos autoconsistentes, semirelativísticos FP-LAPW de Hong e Chung<sup>56</sup>, notamos que eles não obtêm a banda  $A_1$  na linha  $\bar{\Sigma}$ , exceto para alguns estados próximos ao ponto  $\bar{\Gamma}$ . Nas medidas de ARPES de Smith e Kevan<sup>57</sup> é fácil observar a extensão de  $A_1$  na direção  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  em consonância com nossos resultados. Notamos também que uma única banda percorre toda a extensão da linha  $\bar{\Delta}$  neste intervalo de energia, enquanto que os resultados de Smith e Kevan mostram duas bandas, uma começando no ponto  $\bar{\Gamma}$  com uma alta dispersão e uma outra começando no ponto  $\bar{X}$  indo na direção oposta à primeira, com menor dispersão.

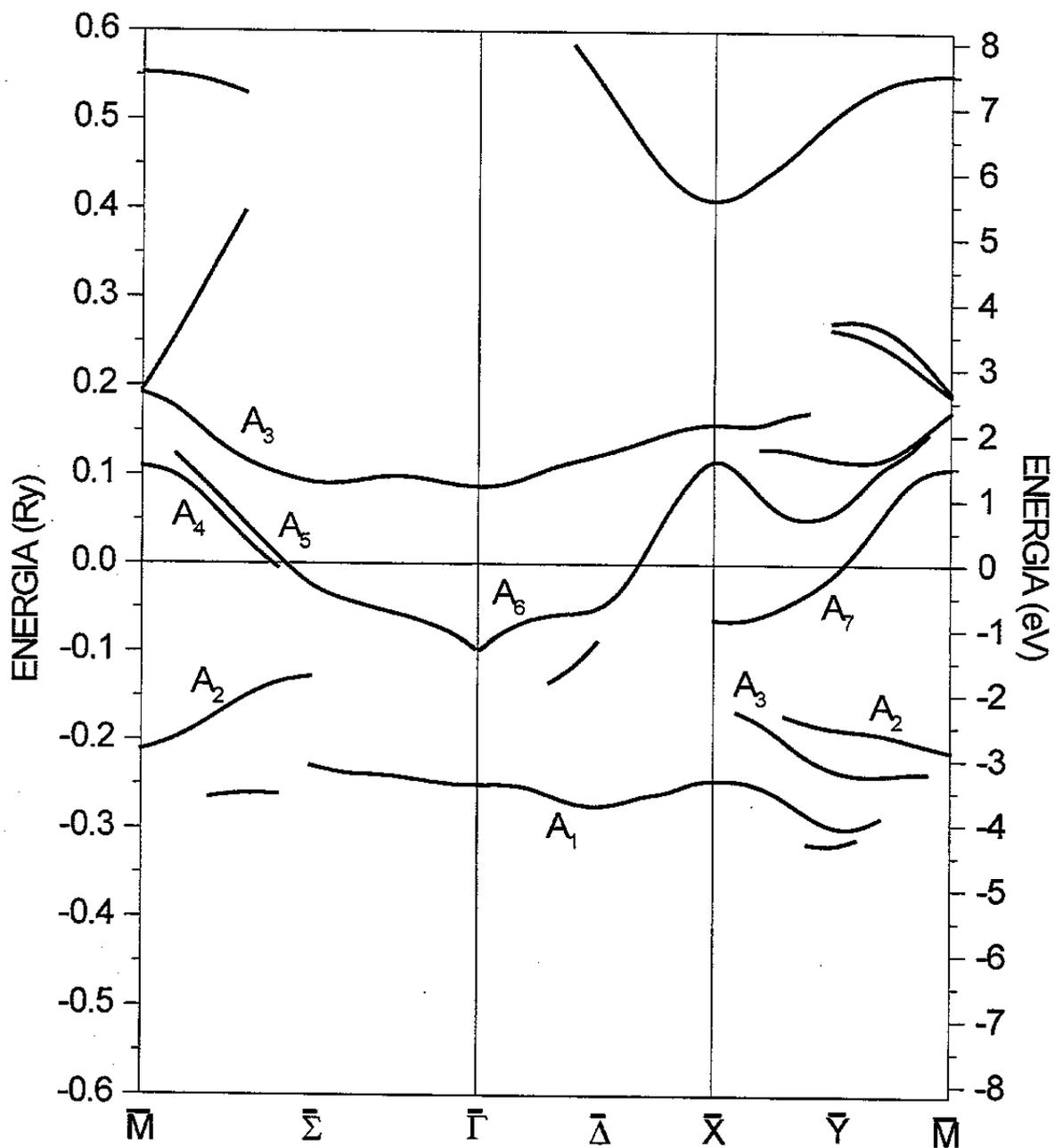


Figura 4-9. Dispersão dos estados eletrônicos de superfície para o Mo(100). A escala de energia está zerada no nível de Fermi.

Segundo nossos resultados esta banda  $A_1$  possui um caráter orbital predominantemente  $3z^2 - r^2$ .

Em torno de 2 eV abaixo do nível de Fermi encontramos uma banda, rotulada  $A_2$ , que começa no ponto  $\bar{M}$  e se dispersa na direção do nível de Fermi ao longo das linhas  $\bar{Y}$  e  $\bar{\Sigma}$ . Kerker *et al.* observam esta banda  $A_2$  ao longo da linha  $\bar{Y}$ , apesar de ela não começar no ponto  $\bar{M}$  e não observa esta banda na direção  $\bar{M}\bar{\Gamma}$ . Hong e Chung encontraram esta banda começando no ponto  $\bar{M}$  dispersando-se em direção ao nível de Fermi ao longo das linhas  $\bar{Y}$  e  $\bar{\Sigma}$ , mas com uma menor extensão que a de nossos resultados. Shin *et al.* <sup>58</sup> usando ARPES, também obtiveram esta banda na direção  $\bar{M}\bar{\Gamma}$ .

Obtivemos uma banda, rotulada  $A_7$ , ao longo da linha  $\bar{Y}$  em acordo com Kerker *et al.* e Hong e Chung.

Na direção  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  temos a banda  $A_6$ , que começa próximo ao ponto  $\bar{\Gamma}$  e cruza o nível de Fermi em  $0.71 \bar{\Gamma}\bar{X}$ . Esta banda tem um caráter orbital  $zx$  e  $x^2 - y^2$ . Esta banda corresponde àquela relativa ao caso  $W(100)$ , onde o nível de Fermi é cruzado em  $0.84 \bar{\Gamma}\bar{X}$ .

Ao longo da direção  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  o *split* composto pelos estados  $A_4$  e  $A_5$  é muito semelhante ao obtido por Kerker *et al.*, mas no nosso caso esta banda se dispersa até o ponto  $\bar{M}$  em 1.4 eV acima da  $E_F$ . Hong e Chung também obtém esta banda, notando que ela cruza a  $E_F$  em  $0.61 \bar{\Gamma}\bar{M}$ , o que está em ótimo acordo com nosso resultado que é  $0.60 \bar{\Gamma}\bar{M}$ . Smith e Kevan também obtém uma banda muito semelhante a nossa, cortando o nível de Fermi em  $0.65 \bar{\Gamma}\bar{M}$ . Nossos resultados indicam que a banda  $A_4$  apresenta caráter orbital  $3z^2 - r^2$  e  $xy$  enquanto que a banda  $A_5$  apresenta caráter  $x^2 - y^2$  e  $xz = yz$ .

Não encontramos na literatura medidas de estados não ocupados para a superfície  $Mo(100)$ , mas nossos cálculos não relativísticos mostram uma estrutura similar ao caso da superfície  $W(100)$  para estados acima do nível de Fermi.

### 4.8.3 TÂNTALO (100)

Conforme sabemos<sup>59</sup>, a forma e estrutura da LDOS e da estrutura de banda, depende da simetria do cristal, enquanto que, a amplitude e a posição de um pico em relação ao nível de Fermi, bem como a dispersão deste pico, dependem do potencial do cristal, ou, em última instância do elemento químico em consideração. Por isto, esperamos que os resultados encontrados para uma determinada estrutura de um metal de transição, numa direção, sejam muito semelhantes para os outros metais de transição desta mesma direção. Foi o que observamos comparando os resultados de W(100) e Mo(100), sempre levando em conta que sistemas metálicos isoeletrônicos devem apresentar estados com posição relativa ao nível de Fermi bastante próximas. É o que podemos notar para o Ta e Nb, que por terem um elétron a menos que W e Mo, apresentam um deslocamento das bandas, conforme podemos ver na Figura 4-10 e na Figura 4-11. Veja por exemplo que os estados rotulados por 6, 5 e 9 nestas figuras, correspondentes aos estados  $A_5$ ,  $A_6$  e  $A_3$  respectivamente da Figura 4-8, estão localizados acima do nível de Fermi neste caso.

Apresentamos na Figura 4-10 os resultados de dispersão dos estados de superfície Ta(100) bem como o caráter orbital desses estados, ou seja os orbitais que mais contribuem para cada estado SR. As linhas de simetria consideradas foram  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{Y}$ . Estes estados estão posicionados em relação ao nível de Fermi do Ta que é de -0,0478 Ry ou -0.65008 eV. Conforme pode-se ver na figura, constam as duas escalas de Energia (*Rydberg* do lado esquerdo e *elétronvolt* do lado direito).

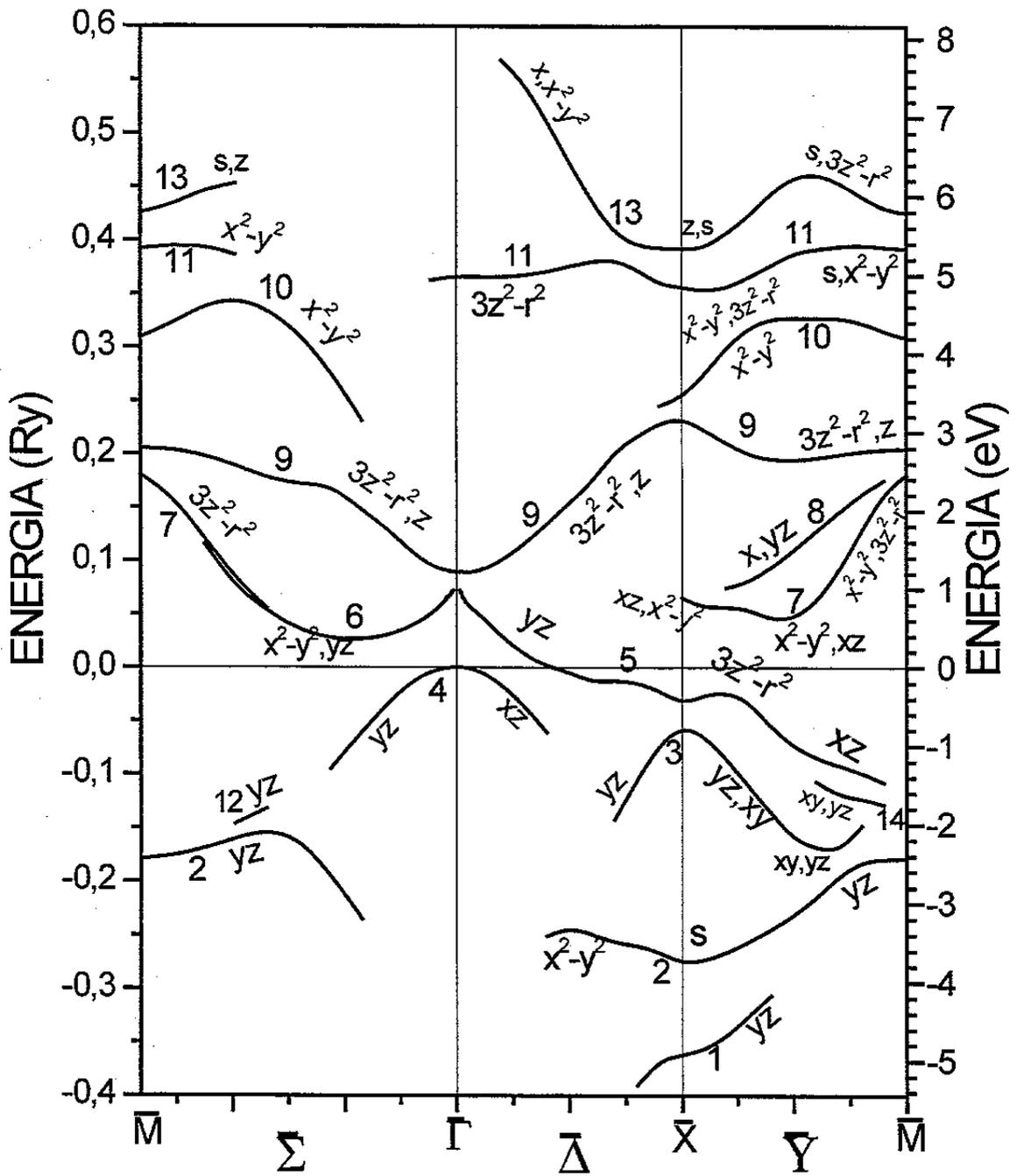


Figura 4-10. Dispersão e caráter orbital dos estados eletrônicos de superfície para o Ta(100).

#### 4.8.4 NIÓBIO (100)

Para o caso da superfície Nb(100) temos um resultado bastante semelhante ao da superfície Ta(100), tanto em posição, dispersão e caráter orbital dos estados eletrônicos de superfície ou ressonância superficial conforme mostrado na Figura 4-11.

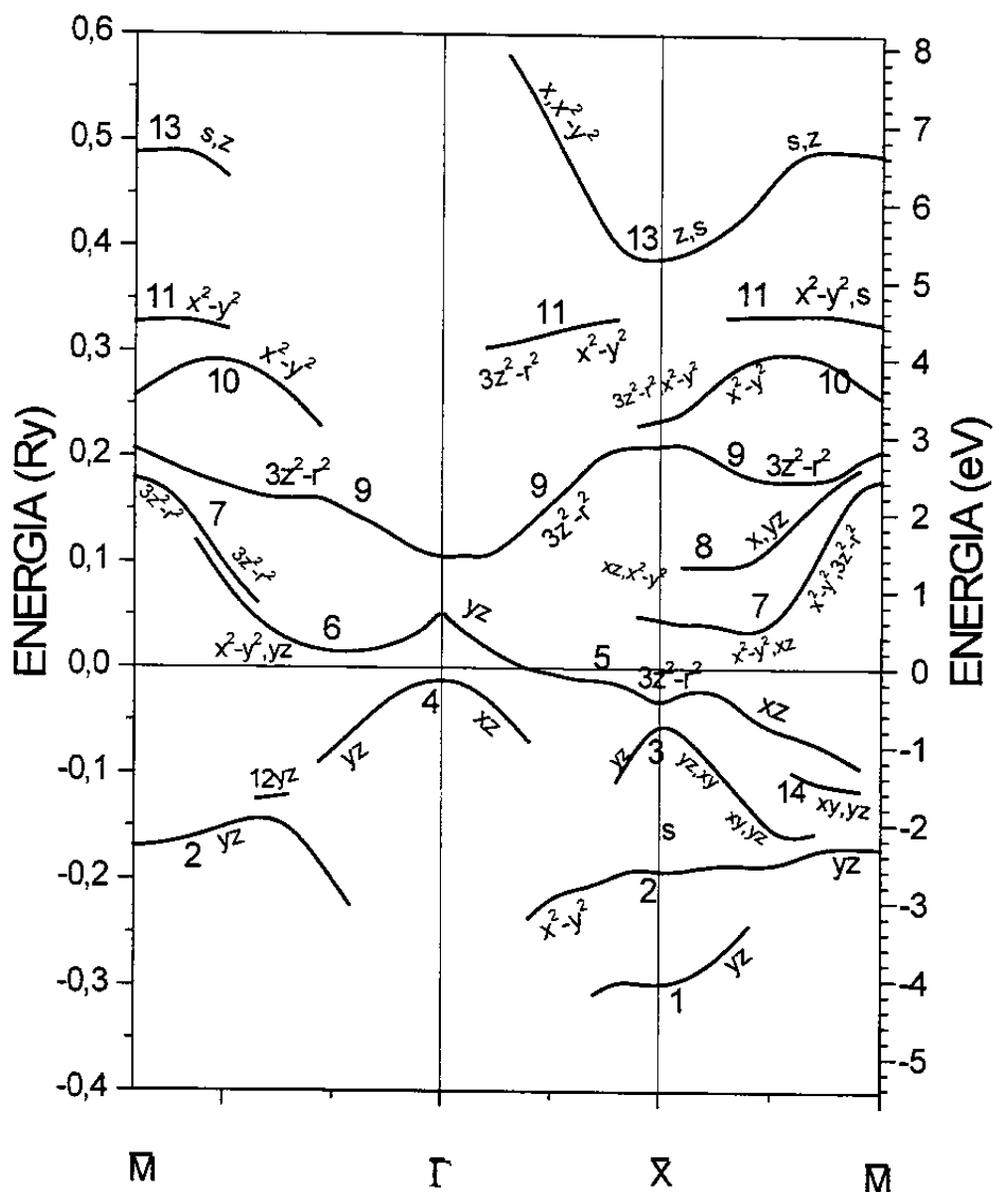


Figura 4-11. Dispersão e caráter orbital dos estados eletrônicos de superfície para o Nb(100). Novamente, os estados são posicionados em relação ao nível de Fermi e são apresentadas as duas escalas de energia.

## 4.9 DIREÇÃO [110]

Para o cálculo da superfície (110) utilizamos um aglomerado de 3564 átomos distribuídos em 22 planos de 162 átomos. O raio de vizinhança utilizado foi de 4,7 Å, o que forneceu para os átomos centrais de cada plano a vizinhança apresentada nas duas tabelas abaixo.

TIPO DE ÁTOMO	N° DE VIZINHOS	1 <sup>os</sup> vizinhos	2 <sup>os</sup> vizinhos	3 <sup>os</sup> vizinhos
EV2	17	6	4	7
EV1	25	8	6	11
AT3 (S)	26	8	6	12
AT4 (S-1)	26	8	6	12
AT5 (S-2)	26	8	6	12
AT6 (S-3)	26	8	6	12
AT7 (S-4)	26	8	6	12
AT8 (S-5)	26	8	6	12
VOLUME	26	8	6	12

Tabela 4. Vizinhança de acordo com a distância em relação aos átomos centrais de cada plano.

TIPO DE ÁTOMO	N° DE VIZINHOS	2 <sup>o</sup> plano acima	1 <sup>o</sup> plano acima	Próprio Plano	1 <sup>o</sup> plano abaixo	2 <sup>o</sup> plano abaixo
EV2	17	0	0	8	8	1
EV1	25	0	8	8	8	1
AT3 (S)	26	1	8	8	8	1
AT4 (S-1)	26	1	8	8	8	1
AT5 (S-2)	26	1	8	8	8	1
AT6 (S-3)	26	1	8	8	8	1
AT7 (S-4)	26	1	8	8	8	1
AT8 (S-5)	26	1	8	8	8	1
VOLUME	26	1	8	8	8	1

Tabela 5. Vizinhança de acordo com o a posição do plano em relação aos átomos centrais de cada plano.

Apresentamos a seguir, os resultados de dispersão dos estados eletrônicos de superfície, da estrutura projetada de bandas na direção [110] para as linhas de simetria  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{D}$ ,  $\bar{C}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{\Lambda}$ . Em acordo com a Tabela 8 (no APÊNDICE B), para as linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  os estados são divididos pela paridade das orbitais com respeito a essas linhas. Os estados pares são representados nas linhas  $\bar{\Sigma}_1$ ,  $\bar{C}_1$  e  $\bar{\Delta}_1$  enquanto que os ímpares o são nas linhas  $\bar{\Sigma}_2$ ,  $\bar{C}_2$  e  $\bar{\Delta}_2$ .

Alguns dos estados estão rotulados e o caráter orbital de alguns deles são também apresentados numa tabela a parte. Os estados e as bandas estão situados em relação ao nível de Fermi de cada material correspondente.

#### 4.9.1 TUNGSTÊNIO (110)

Para a superfície W(110) temos duas figuras, a Figura 4-12 que apresenta os estados eletrônicos de superfície e ressonância superficial, considerando os orbitais pares para as linhas de simetria  $\bar{\Sigma}_1$ ,  $\bar{C}_1$  e  $\bar{\Delta}_1$  e a Figura 4-13, que apresenta os estados de SR, considerando os orbitais ímpares para as linhas  $\bar{\Sigma}_2$ ,  $\bar{C}_2$  e  $\bar{\Delta}_2$ .

Para as linhas  $\bar{D}$  e  $\bar{\Lambda}$  a paridade não é considerada e os resultados são os mesmos em ambas as figuras.

De acordo com nossos resultados podemos observar que há uma redução no número de estados para esta direção em relação á (100). Isto pode ser justificado por uma menor distância interplanar, que faz com que as propriedades de volume sejam atingidas mais rapidamente.

Notamos que a maioria dos estados apresenta uma dispersão bastante acentuada. Alguns deles, situam-se completamente na região de *gap* de energia, como por exemplo os estados  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_6$ ,  $E_8$ ,  $E_9$ ,  $E_{14}$ ,  $E_{16}$  e  $E_{17}$ , enquanto que outros estados situam-se também em regiões permitidas de energia, sendo

portanto nesse local, considerados como estados de ressonância superficial, ou *estados ressonantes*, como por exemplo os estados  $E_3$ ,  $E_7$  e  $E_{13}$ .

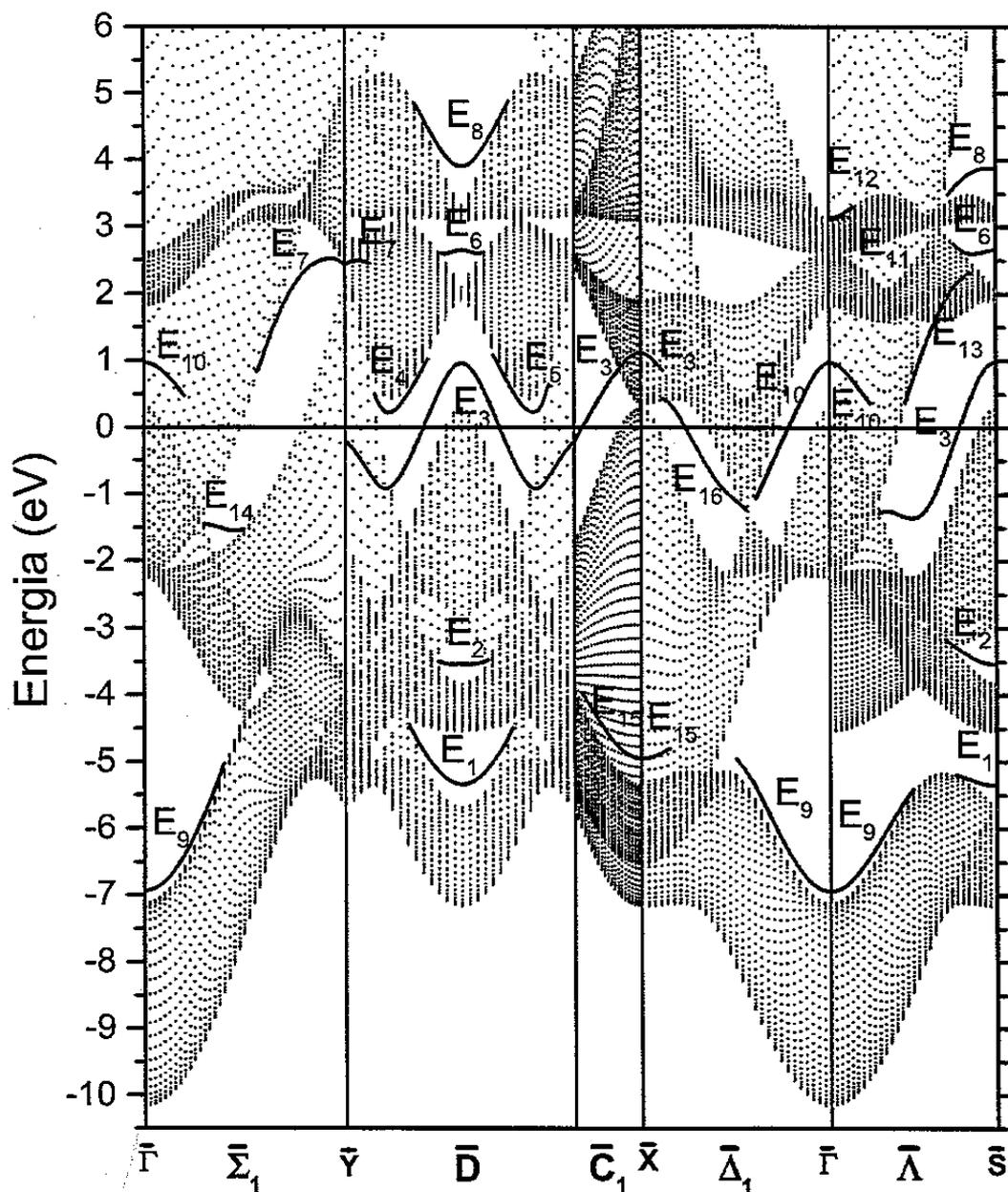


Figura 4-12. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície W(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria par. O zero de energia corresponde ao nível de Fermi.

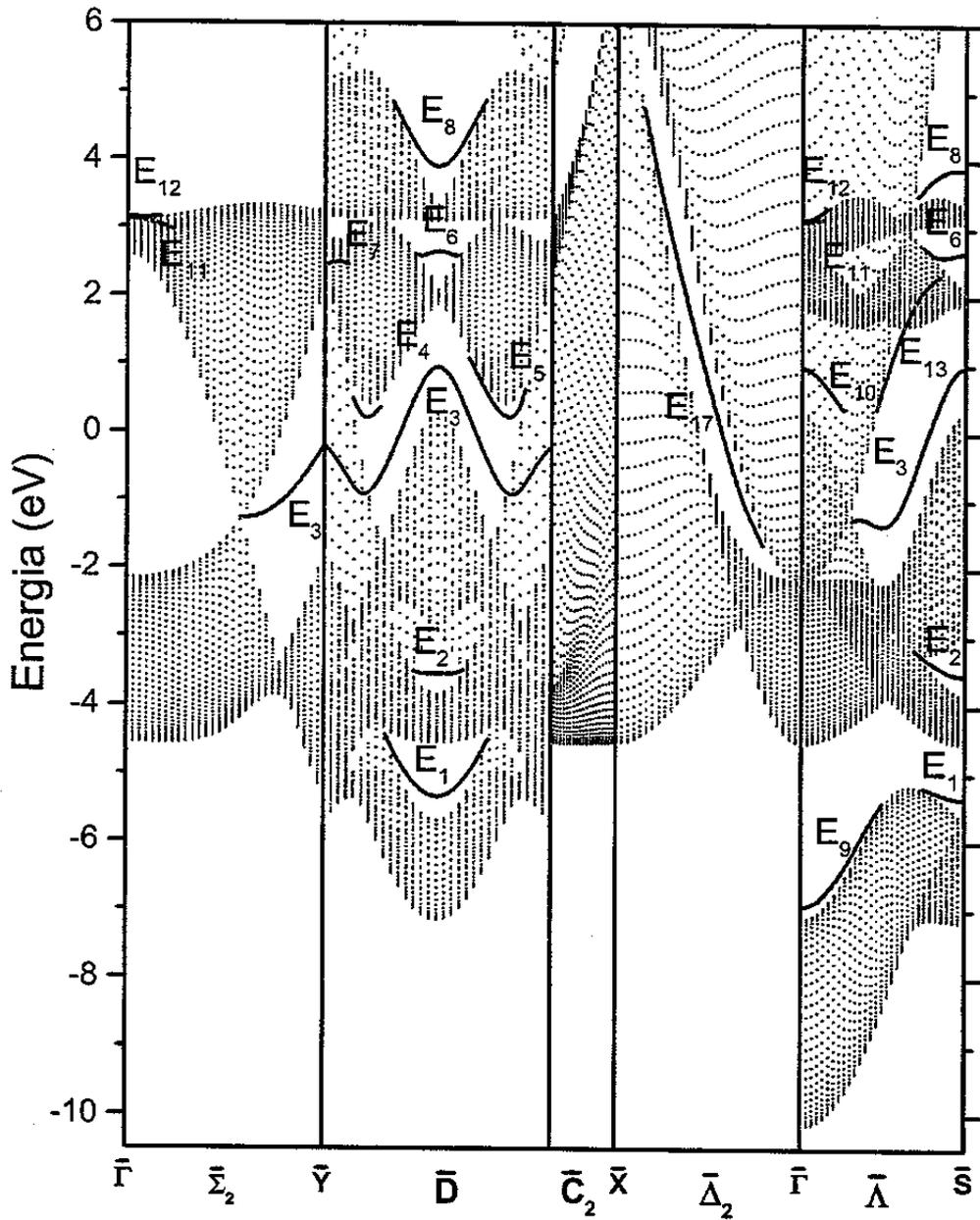


Figura 4-13. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície W(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria ímpar. O zero da energia refere-se ao nível de Fermi.

Na tabela abaixo, mostramos o carácter orbital dos estados SR, com respeito às linhas de simetria da superfície W(110). O subíndice 1 representa simetria par, enquanto o 2, representa a simetria ímpar. O peso das orbitais decresce da esquerda para a direita na coluna de carácter orbital.

Linha de Simetria	Estado	Carácter Orbital	Linha de Simetria	Estado	Carácter Orbital
$\bar{\Sigma}_1$	E <sub>9</sub>	$s, 3z^2 - r^2$	$\bar{\Delta}_1$	E <sub>10</sub>	$z, yz$
$\bar{\Sigma}_1$	E <sub>14</sub>	$xz$	$\bar{\Delta}_1$	E <sub>16</sub>	$yz, x^2 - y^2, y, s$
$\bar{\Sigma}_1$	E <sub>10</sub>	$z$	$\bar{\Delta}_1$	E <sub>15</sub>	$x^2 - y^2$
$\bar{\Sigma}_1$	E <sub>7</sub>	$3z^2 - r^2$	$\bar{\Delta}_1$	E <sub>9</sub>	$s, 3z^2 - r^2$
$\bar{\Sigma}_2$	E <sub>3</sub>	$xy, yz, y$	$\bar{\Delta}_2$	E <sub>17</sub>	$xy$
$\bar{\Sigma}_2$	E <sub>11</sub>	$yz$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>9</sub>	$s, 3z^2 - r^2$
$\bar{\Sigma}_2$	E <sub>12</sub>	$yz$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>1</sub>	$xy, s, x^2 - y^2$
$\bar{D}$	E <sub>1</sub>	$xy, s, x^2 - y^2$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>2</sub>	$zx, yz$
$\bar{D}$	E <sub>2</sub>	$zx, yz$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>3</sub>	$zx, xy, x$
$\bar{D}$	E <sub>4</sub>	$zx, yz, 3z^2 - r^2$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>10</sub>	$z, x^2 - y^2$
$\bar{D}$	E <sub>5</sub>	$zx, yz, 3z^2 - r^2$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>13</sub>	$3z^2 - r^2$
$\bar{D}$	E <sub>6</sub>	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2, z$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>6</sub>	$x^2 - y^2$
$\bar{D}$	E <sub>8</sub>	$x^2 - y^2, z, s$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>11</sub>	$yz$
$\bar{C}_1$	E <sub>3</sub>	$y, yz$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>12</sub>	$yz$
$\bar{C}_1$	E <sub>15</sub>	$x^2 - y^2$	$\bar{\Lambda}$	E <sub>8</sub>	$x^2 - y^2$
$\bar{\Delta}_1$	E <sub>3</sub>	$y, yz$			

Tabela 6. Carácter orbital com respeito às linhas de simetria para os estados SR da superfície W(110).

Um aspecto de grande importância a ser levado em conta é a estabilidade dos estados SR.

Conforme podemos ver, há estados que se localizam completamente dentro dos *gaps* e bem longe dos limites das bandas, como ocorre por exemplo com os estados  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  na linha  $\bar{\Lambda}$ ,  $E_6$ ,  $E_8$ ,  $E_{16}$  e  $E_{17}$ . Estes são estados bastante estáveis.

Por outro lado, existem estados com valores bem próximos aos limites das bandas, como por exemplo os estados  $E_4$ ,  $E_5$ ,  $E_7$ ,  $E_9$  e  $E_{13}$ . Estes são estados instáveis e uma pequena perturbação no potencial poderia mudar a sua condição de estado de superfície para estado ressonante ou estado de volume. Isto sugere que um cálculo que leve em consideração a reconstrução superficial poderia não encontrar esses estados ou ainda, apresentar novos estados.

Podemos comparar alguns de nossos resultados para a superfície W(110) com os de S. Heize, S.Blugel *et al.*<sup>60</sup> que realizaram um cálculo *full-potential LAPW*. Apresentamos abaixo, a estrutura de banda e os estados SR por eles obtidos para a direção  $\bar{\Gamma}\bar{S}$ .

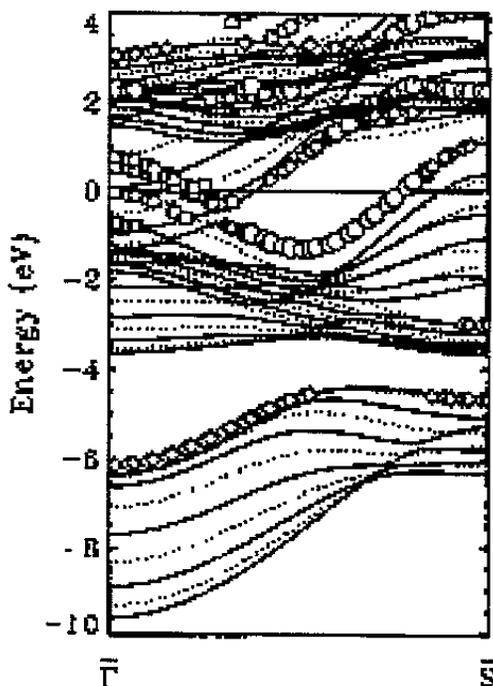


Figura 4-14. Estrutura projetada de bandas da superfície W(110) calculada na linha de simetria  $\bar{\Gamma}\bar{S}$  e estados de superfície/ressonância obtidos da fig. 6 da referência 60.

Os autores acima citados encontraram para o mínimo de energia, do estado de superfície que parte do ponto  $\bar{S}$  e cruza o nível de Fermi, um valor de  $-1.3$  eV. Em nosso resultado, este estado, simbolizado por  $E_3$ , tem como mínimo o valor é de  $-1.37$  eV, o que está em muito bom acordo.

Os mesmos autores também apresentam, na Figura 4-14, um estado que inicia no ponto  $\bar{\Gamma}$  próximo a  $-6$  eV e se dispersa até as proximidades do meio da direção  $\bar{\Gamma}\bar{S}$ , que corresponde ao estado rotulado por  $E_9$  em nosso cálculo. Eles obtém também um estado em torno de  $-5$  eV no ponto  $\bar{S}$ , que identificamos como  $E_1$  na nossa figura. O estado em  $-3$ eV no ponto  $\bar{S}$  deve corresponder ao nosso  $E_2$ . Notamos também que os autores obtém dois estados próximos a  $1$  eV no ponto  $\bar{\Gamma}$ . Só encontramos um estado nessa região de energia, representado por  $E_{10}$ . Há um estado por eles encontrado, que começa um pouco acima do nível de Fermi próximo ao ponto médio da direção  $\bar{\Gamma}\bar{S}$  e que se dispersa em direção ao ponto  $\bar{S}$  (sem alcançá-lo). A este estado corresponde o nosso  $E_{13}$ . Um pouco acima de  $2$  eV no ponto  $\bar{S}$ , os autores encontraram um estado, que deve corresponder ao estado  $E_6$ , por nós obtido. Um estado nas vizinhanças de  $2$  eV no ponto  $\bar{\Gamma}$ , por eles encontrado, que não aparece em nossos resultados. Eles mostram ainda um estado em torno de  $3.5$  eV em  $\bar{\Gamma}$  e outro acima de  $4$  eV  $\bar{S}$ , que correspondem respectivamente ao estados rotulados por  $E_{11}$  e  $E_8$ , respectivamente.

Como podemos notar, há um grande acordo entre o cálculo LAPW de S. Heinze *et al.* e o nosso cálculo LMTO-ASA, o que destaca a versatilidade de nosso método, que utilizando um conjunto muito menor de funções de base, consegue uma boa descrição dos estados de superfície e ressonâncias.

#### 4.9.2 MOLIBDÊNIO (110)

Para esta direção, os resultados para o Molibdênio são também bastante semelhantes aos do Tungstênio, pelo fato de ambos serem metais de transição de estrutura *bcc* e serem isoeletrônicos, ou seja apresentarem o mesmo número de elétrons na camada de valência (6 neste caso).

Localização, dispersão e caráter orbital apresentam resultados muito parecidos com aqueles obtidos para a superfície *W(110)*. Assim os mesmos comentários a respeito de simetria e ressonância superficial podem se aplicar a superfície (110) do Molibdênio.

Segue portanto, na Figura 4-15 e na Figura 4-16, a determinação dos estados eletrônicos de SR para o Molibdênio, levando em conta a paridade dos orbitais.

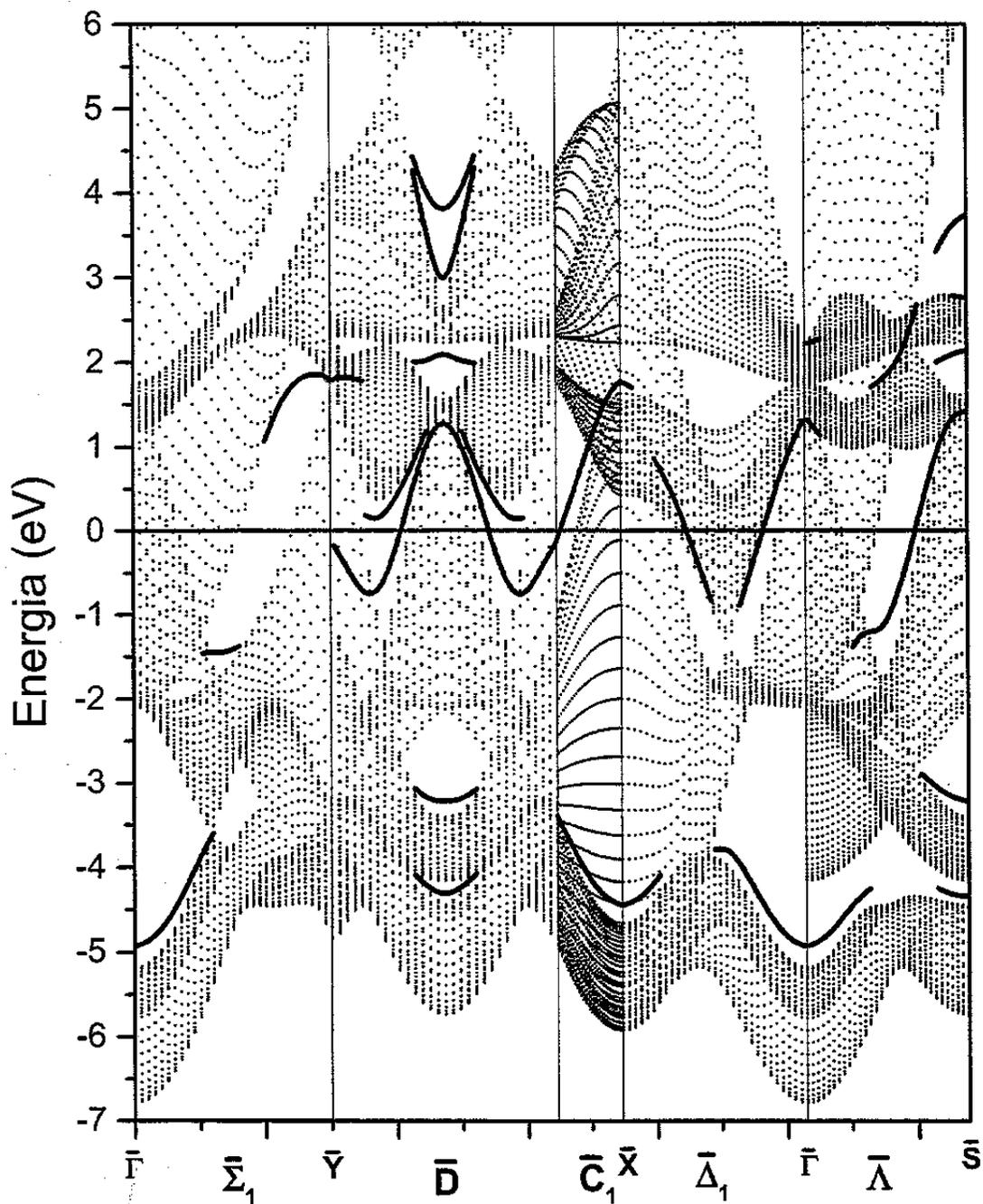


Figura 4-15. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície Mo(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria par. O zero de energia corresponde ao nível de Fermi.

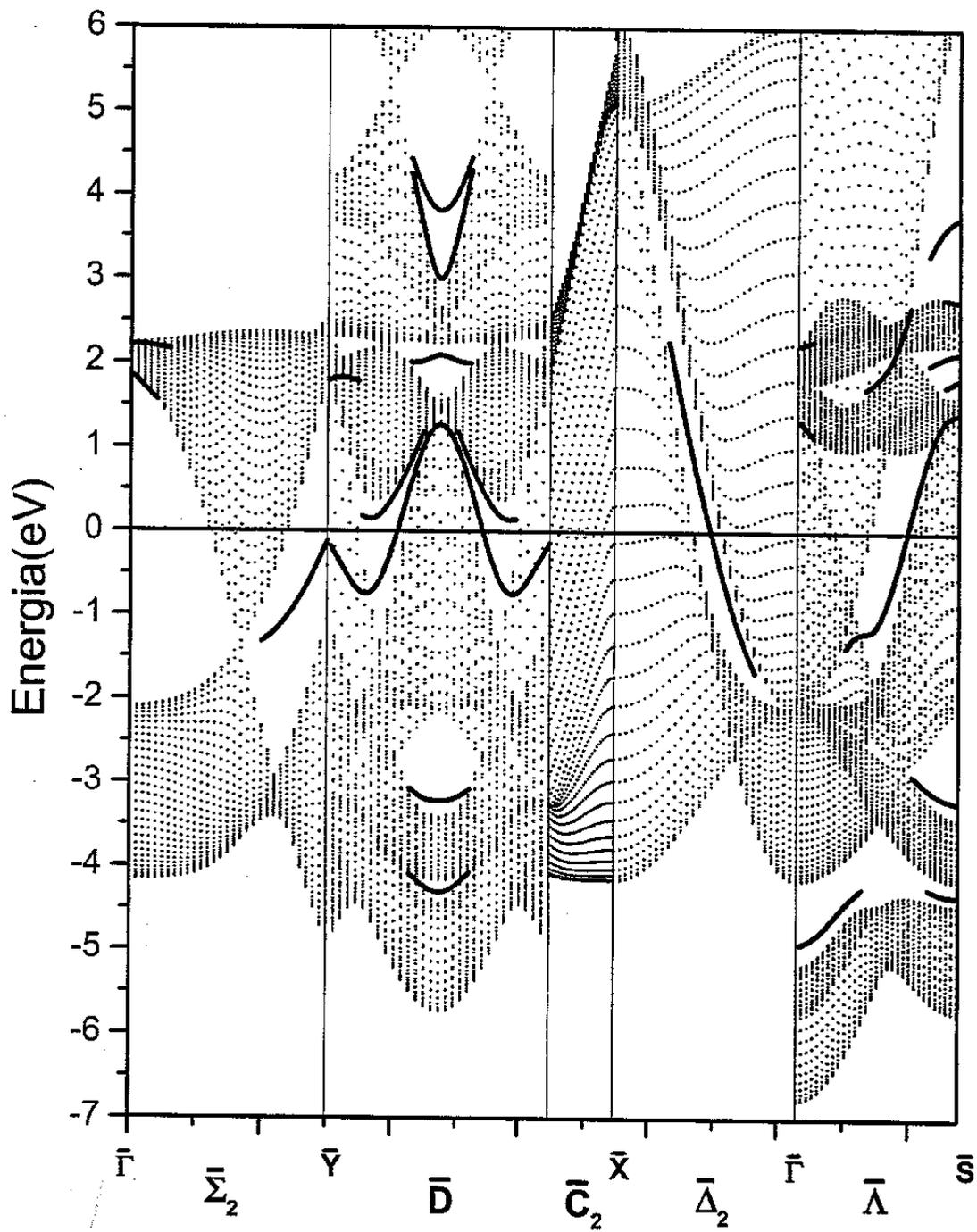


Figura 4-16. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície Mo(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria ímpar. O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

### 4.9.3 TÂNTALO (110)

Novamente a superfície Ta(110) apresenta características similares às superfícies (110) de W e Mo embora possamos encontrar algumas pequenas diferenças.

Apesar disso, devido ao fato do Tântalo apresentar apenas 5 elétrons na camada de valência (e portanto um a menos que W e Mo) podemos observar um afundamento das bandas e portanto, uma elevação na posição dos estados em relação ao nível de Fermi.

Também podemos observar uma dispersão mais acentuada para este sistema metálico.

Com relação à estabilidade, este sistema apresenta vários estados próximos aos limites da banda, o que o torna muito mais sujeito às flutuações de potencial.

Nas duas figuras seguintes, apresentamos nossos resultados para a superfície Ta(110) considerando a paridade novamente.

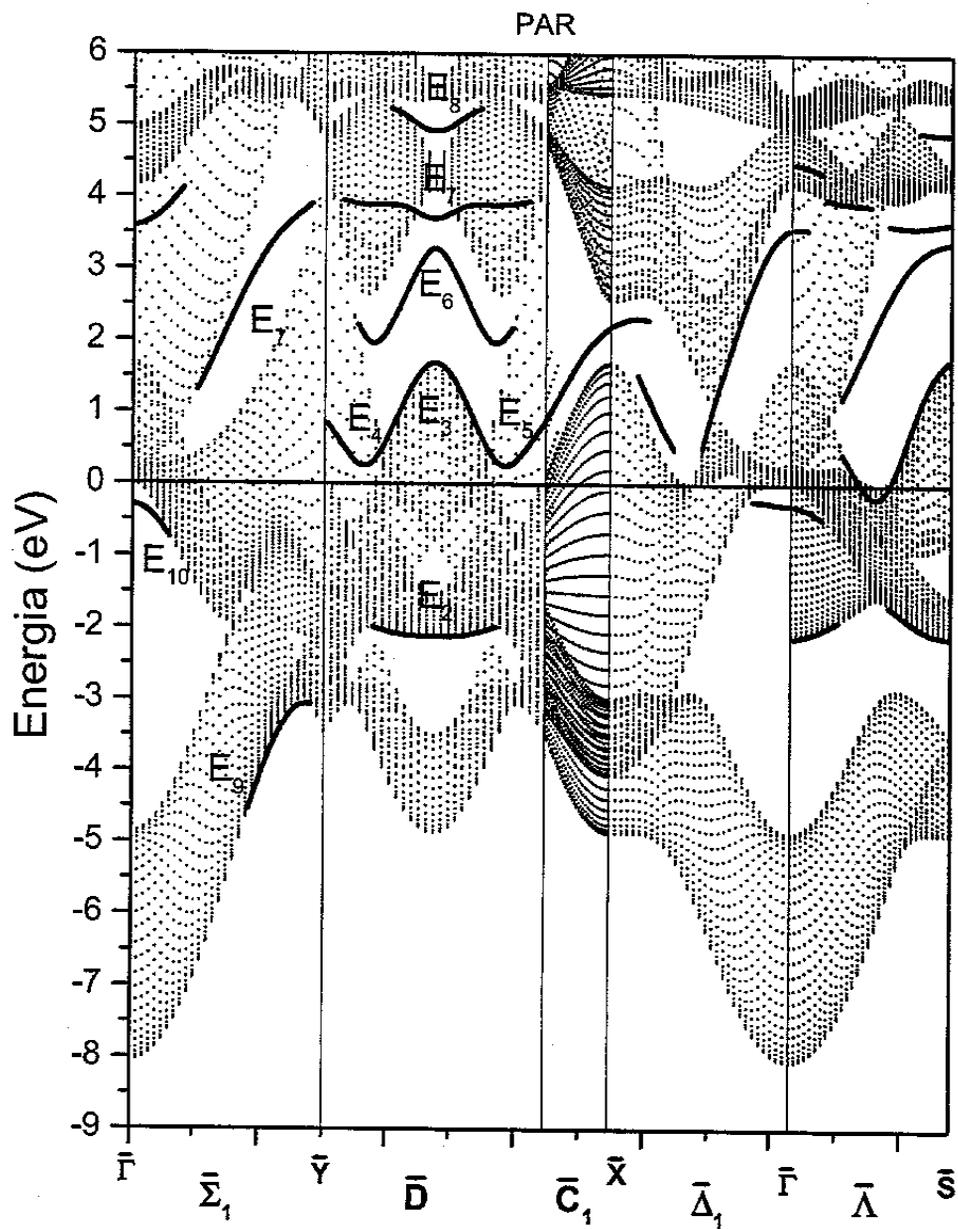


Figura 4-17. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície Ta(110). As linhas  $\Sigma$ ,  $C$  e  $\Delta$  apresentam simetria par. O zero de energia corresponde ao nível de Fermi.

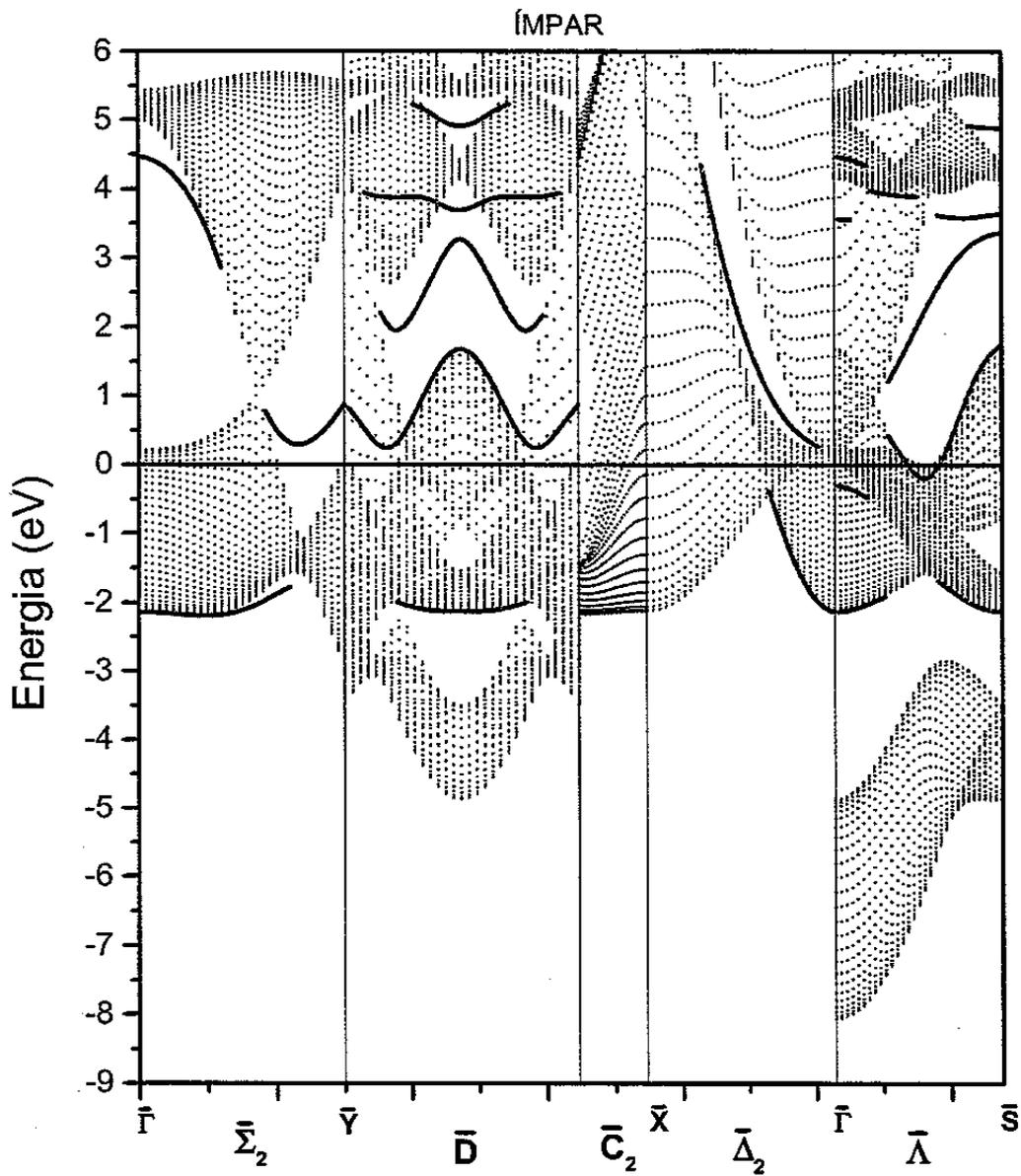


Figura 4-18. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície Ta(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria ímpar. O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

#### 4.9.4 NIÓBIO (110)

A superfície Nb(110) se apresenta de maneira bastante parecida com a superfície Ta(110), pois, conforme já foi dito, ambos os metais são compostos de átomos com 5 elétrons na camada de valência. Apesar disso, podemos encontrar algumas pequenas diferenças.

Mais uma vez, aparece o afundamento das bandas e a conseqüente elevação na posição dos estados em relação ao nível de Fermi.

Com relação à estabilidade, este sistema apresenta vários estados próximos aos limites da banda, o que o torna também muito mais sujeito às flutuações de potencial.

Nas duas figuras seguintes, apresentamos nossos resultados para a superfície Nb(110) considerando mais uma vez a paridade.

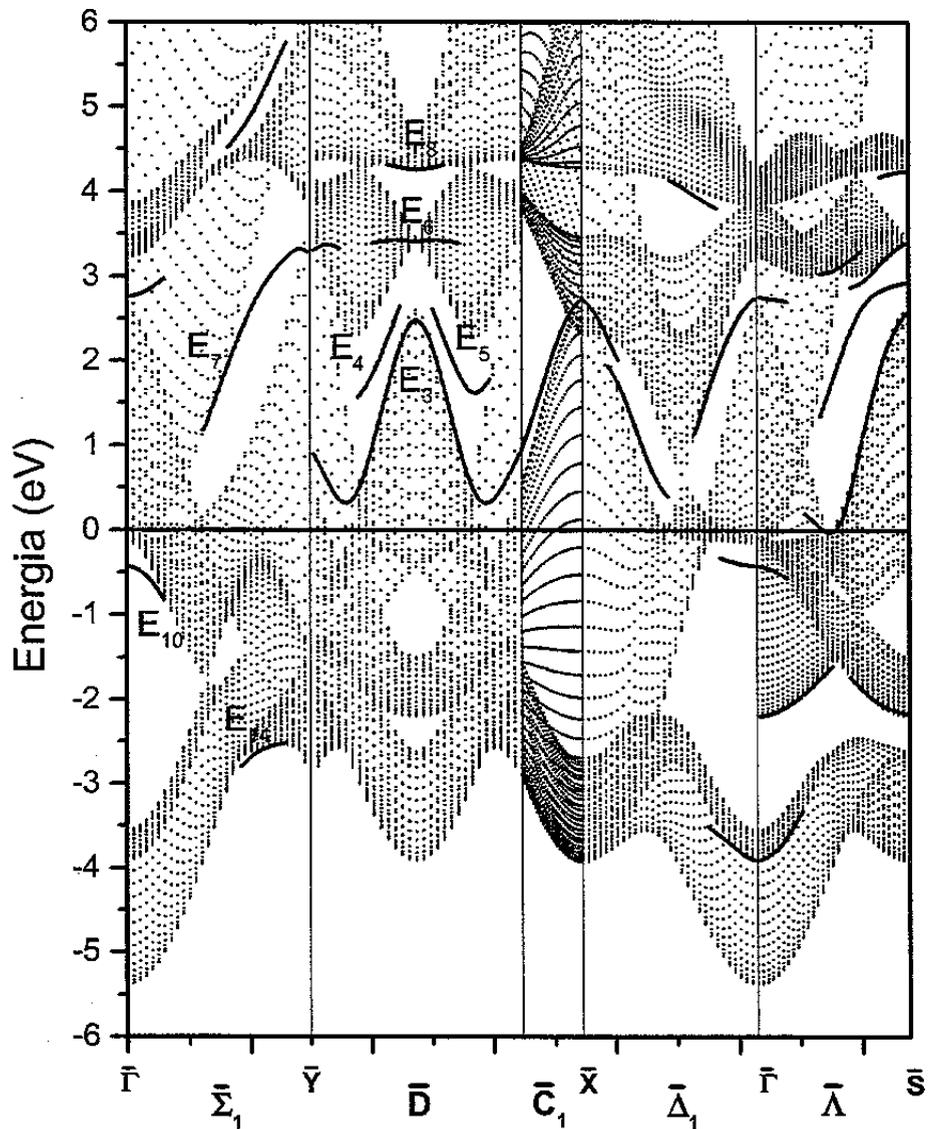


Figura 4-19. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície Nb(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria par. O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

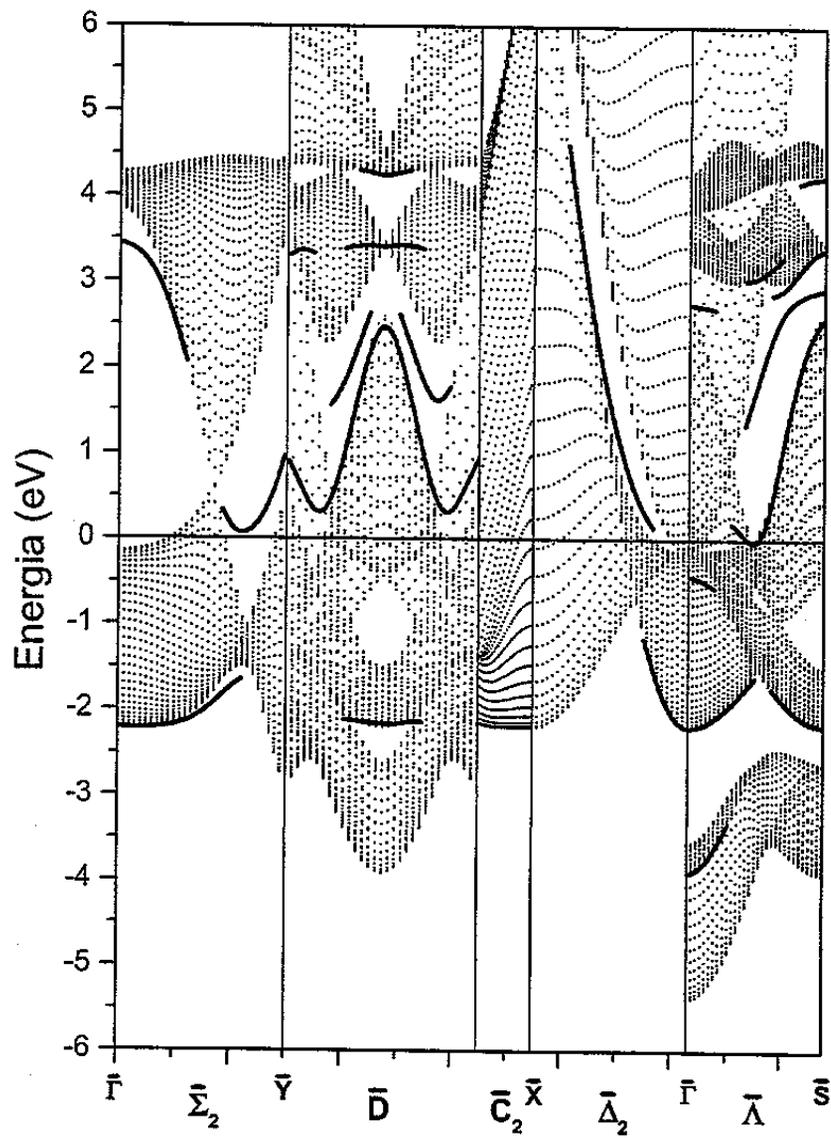


Figura 4-20. Dispersão dos estados de superfície e zona de Brillouin projetada para a superfície Nb(110). As linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  apresentam simetria ímpar. O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

## 4.10 DIREÇÃO [111]

Para o cálculo da superfície (111) utilizamos um aglomerado de 2662 átomos distribuídos em 22 planos de 162 átomos. O raio de corte de vizinhança é de 4.4 Å, que forneceu para os átomos centrais de cada plano a seguinte vizinhança:

TIPO DE ÁTOMO	Nº DE VIZINHOS	3º plano acima	2º plano acima	1º plano acima	Próprio plano	1º plano abaixo	2º plano abaixo	2º plano abaixo
EV2	7	0	0	3	0	3	1	0
EV1	10	0	0	3	0	3	3	1
AT3 (S)	13	0	3	3	0	3	3	1
AT4 (S-1)	14	1	3	3	0	3	3	1
AT5 (S-2)	14	1	3	3	0	3	3	1
AT6 (S-3)	14	1	3	3	0	3	3	1
AT7 (S-4)	14	1	3	3	0	3	3	1
AT8 (S-5)	14	1	3	3	0	3	3	1
VOLUME	14	1	3	3	0	3	3	1

Tabela 7. Vizinhança de acordo com a posição de cada plano em relação ao plano do átomo central.

Na Zona de Brillouin bidimensional da superfície (111) consideramos as linhas de simetria  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{T}$  e  $\bar{T}$ . Na linha  $\bar{\Sigma}$  as orbitais podem ser decompostas em segundo a paridade. Teremos então duas bandas,  $\bar{\Sigma}_1$  (par) e  $\bar{\Sigma}_2$  (ímpar).

Apresentamos a seguir, nossos resultados de dispersão dos estados eletrônicos de superfície e da estrutura projetada de bandas para a direção [111].

#### 4.10.1 TUNGSTÊNIO (111)

Para a superfície  $W(111)$  temos duas figuras. A Figura 4-21 apresenta os estados eletrônicos de SR considerando as orbitais pares segundo a linha de simetria  $\bar{\Sigma}_1$ . A Figura 4-22 mostra as orbitais ímpares, segundo a linha  $\bar{\Sigma}_2$ .

Conforme podemos notar, temos um número muito reduzido de estados em comparação com as outras duas direções. Isto pode ser explicado, mais uma vez, pelo fato de esta direção de clivagem apresentar uma distância interplanar bem menor, o que faz com que as propriedades de volume sejam bem mais influentes.

Observamos também, que há muito poucas regiões de *gaps*, o que impede, quase que em todos os lugares, a possibilidade de existência de estados de superfície.

Notamos ainda, que para esta direção, a dispersão dos estados é bem menor.

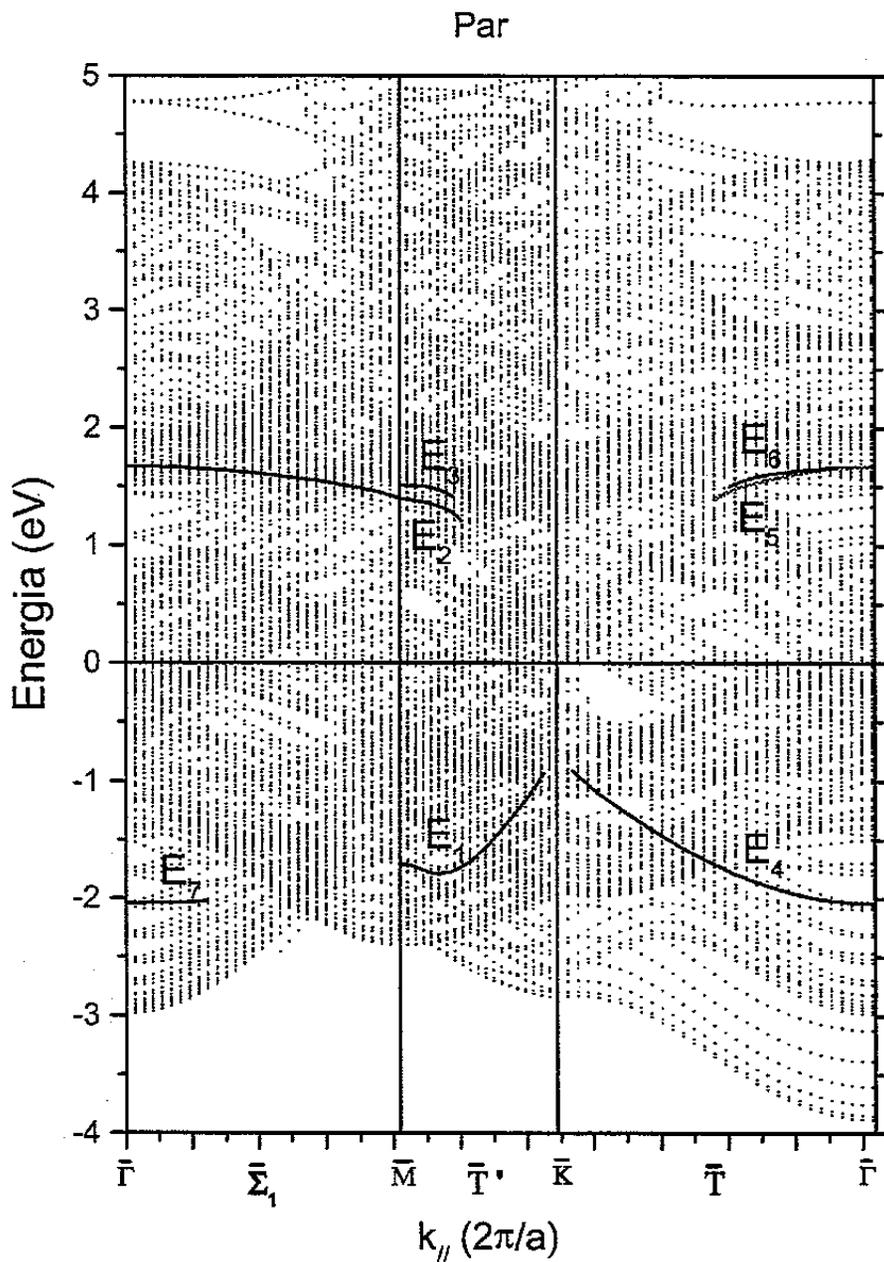


Figura 4-21. Dispersão dos estados SR e estrutura projetada de bandas para a superfície W(111). Apresentamos os estados  pares  em relação a linha  $\bar{\Sigma}$ . O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

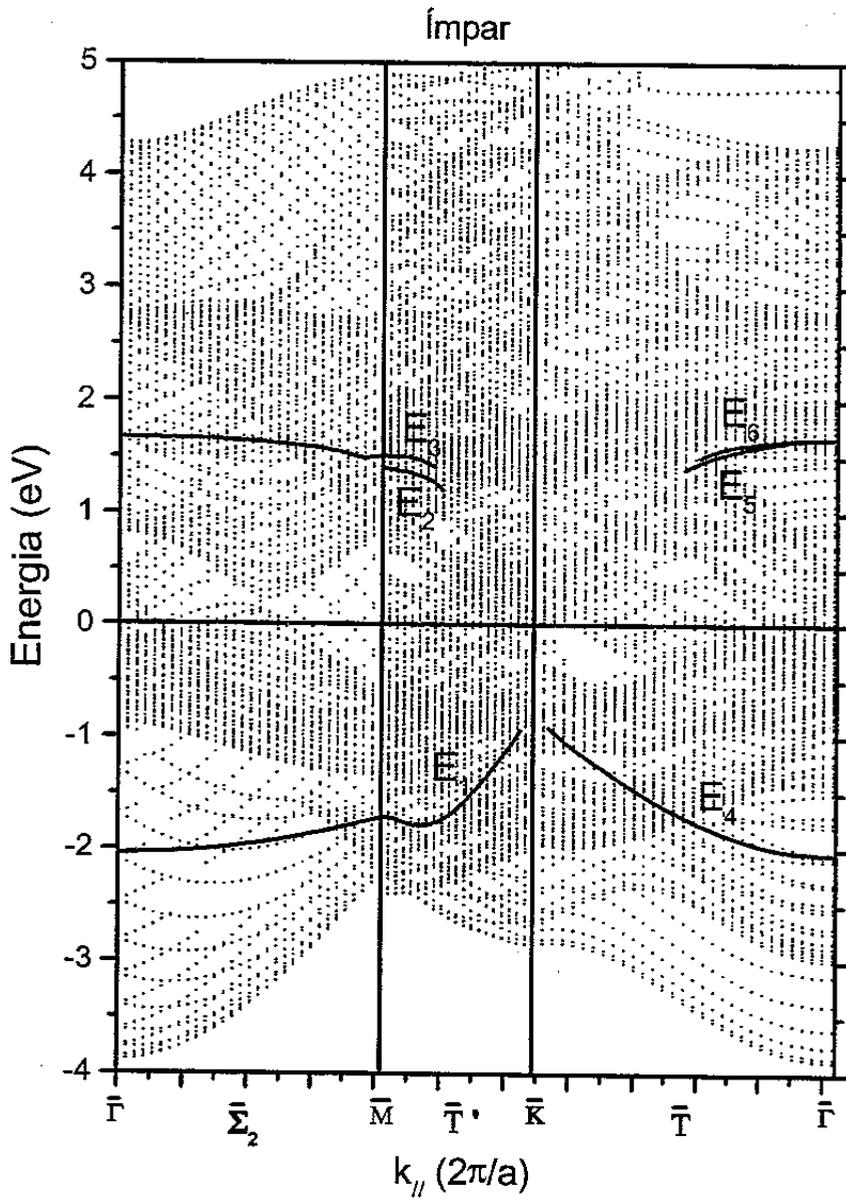


Figura 4-22. Dispersão dos estados SR e estrutura projetada de bandas para a superfície W(111). Apresentamos os estados ímpares em relação a linha  $\bar{\Sigma}$ . O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

#### 4.10.2 MOLIBDÊNIO (111)

Para a superfície Mo(111) e para as seguintes, uma vez que são poucos os estados SR, bem como são pequenas as regiões de *gap* relativo, preferimos representar as orbitais pares e ímpares conjuntamente.

Na Figura 4-23 vemos que os resultados do Mo se assemelham bastante aos do W no que se refere a dispersão e localização dos estados. Novamente observamos poucas e pequenas regiões de *gap* relativo.

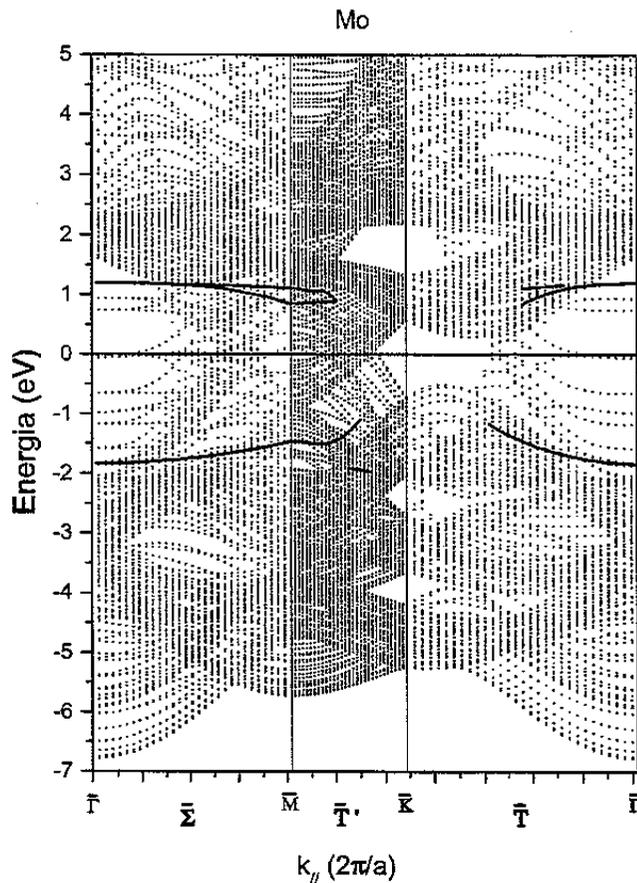


Figura 4-23. Dispersão dos estados SR e estrutura projetada de bandas para a superfície Mo(111). O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

### 4.10.3 TÂNTALO (111)

Na Figura 4-24 podemos notar que, para o Tântalo, assim como nas outras direções, há um deslocamento, (um *shift*) nos estados em relação a Tungstênio e Molibdênio, em função do número de elétrons na camada de valência (5 para o caso do Ta e 6 para W e Mo).

A dispersão e a localização dos estados continuam semelhantes às dos outros metais anteriores, bem como a estrutura projetada de bandas.

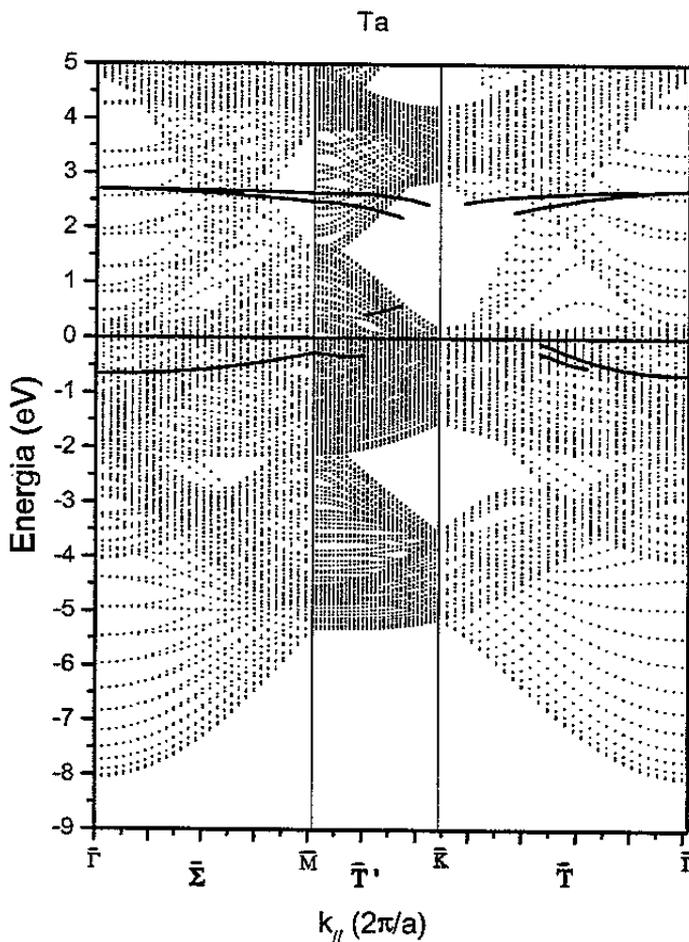


Figura 4-24. Dispersão dos estados SR e estrutura projetada de bandas para a superfície Ta(111). O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

#### 4.10.4 NIÓBIO (111)

Finalmente, na Figura 4-25 apresentamos nossos resultados para a superfície Nb(111) que mantém as mesmas características esperadas com relação à posição, dispersão e carácter orbital dos estados e com relação à estrutura projetada de bandas.

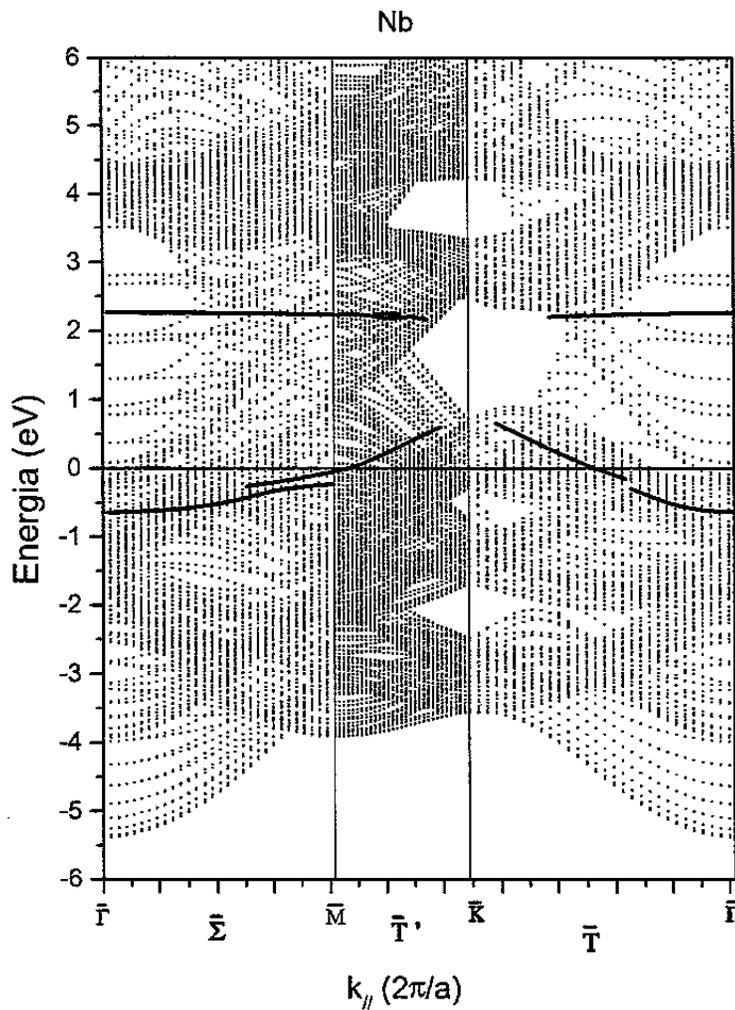


Figura 4-25. Dispersão dos estados SR e estrutura projetada de bandas para a superfície Nb(111). O zero de energia refere-se ao nível de Fermi.

## 5. CONCLUSÕES

Introduzimos um modo alternativo de determinar, autoconsistentemente, por primeiros princípios, a estrutura eletrônica e as densidades espectrais para tratar superfícies metálicas. O método não requer simetria estrutural ao longo da direção perpendicular a superfície e pode ser aplicado para investigar efeitos de estados de superfície e ressonâncias superficiais bem como para estudar reconstrução na superfície.

O esquema proposto combina um cálculo autoconsistente de primeiros princípios, no espaço real, da estrutura eletrônica, o RS-LMTO-ASA, com o método da Matriz Transferência e foi utilizado para determinar a existência e a caracterização dos estados eletrônicos de superfície e de ressonância superficial para as direções (100), (110) e (111) de uma família de metais de transição: Tungstênio, Molibdênio, Tântalo e Níobio. Para W e Ta, realizamos cálculos escalares relativísticos, enquanto que para Mo e Nb fizemos cálculos não relativísticos.

Verificamos que nossos resultados para a estrutura eletrônica de volume apresentam boa concordância com outros métodos. A descrição da superfície também está em razoável acordo com vários cálculos e observações experimentais disponíveis principalmente as superfícies W(100) e Mo(100).

Para estes casos nossos resultados mostram um estado SR em energias próximas a  $E_F$  ao longo da linha de simetria  $\bar{\Sigma}$ , cruzando o nível de Fermi próximo do ponto médio desta linha. Este estado se separa em duas bandas  $A_4$  e  $A_5$ .

Para a superfície W(100) encontramos um estado SR ( $A_1$ ), ao longo das três linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{Y}$  em bom acordo com os experimentos de Elliot *et al.*

Nossos resultados também mostram um estado SR,  $A_6$ , na região do nível de Fermi, ao longo da linha  $\bar{\Delta}$ , que, novamente estão de acordo com os resultados de Elliot *et al.*

Na direção  $\bar{\Gamma} \bar{M}$ , acima do nível de Fermi, encontramos um estado SR ( $A_8$ ) que corresponde ao estado SR não ocupado encontrado com experimentos de espectroscopia de fotoemissão inversa.

Para as superfícies Ta(100) e Nb(100) apresentamos o caráter orbital de todos os estados SR.

Para uma melhor compreensão das superfícies (110), calculamos a estrutura projetada de bandas em relação às linhas de simetria  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{D}$ ,  $\bar{C}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{\Lambda}$ , considerando a paridade em relação as linhas  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ . O caráter de paridade dos estados permite a compreensão sobre a sua detecção ou não pelos diferentes tipos de espectroscopia.

Apresentamos também, o caráter orbital dos estados de superfície. A presença de alguns estados próximos ao limite da banda enfatiza a necessidade de se incorporarem efeitos de reconstrução para assegurar a existência desses estados.

Para a superfície W(110) pudemos comparar nossos resultados para a direção  $\bar{\Gamma}$   $\bar{S}$  com os resultados de S. Heinze, S. Blügel *et al.* de onde pudemos constatar uma concordância razoável, tanto em forma quanto localização dos estados.

Para a superfície (111) obtivemos os estados de SR para as linhas de simetria  $\bar{\Sigma}$ ,  $\bar{T}'$  e  $\bar{T}$ . Calculamos também para esta direção, a estrutura projetada de bandas.

Nossos resultados indicam que para W e Mo, em qualquer uma das direções, apresentam estados com localização e dispersão bastante semelhantes. Isto é explicado pelo fato de ambos possuírem seis elétrons na camada de valência. Os resultados sobre Ta e Nb, por sua vez, apresentam um afundamento das bandas (e por conseguinte uma elevação dos estados) em relação a W e Mo, fato este atribuído a existência de um elétron a menos na camada de valência de Ta e Nb.

Outra constatação importante é a redução do número de estados para as diferentes clivagens, ou seja, a direção [110] possui menos estados que a direção [100] e a direção [111], por sua vez, possui bem menos estados que a direção [111].

Podemos pensar, como sugestão para trabalhos futuros, em estudar sistemas metálicos mais complexos, como ligas ou interfaces, estudar defeitos em superfícies bem como a reconstrução de camadas superficiais, uma vez que nosso método apresenta versatilidade para tanto.

## APÊNDICE A<sup>16</sup>

O método de recorrência consiste em efetuar uma mudança de base de modo que na nova base,  $\{u_m\}$ , a matriz Hamiltoniana tenha uma forma tridiagonal, conforme visto abaixo:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 & \mathbf{b}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{b}_1 & \mathbf{a}_1 & \mathbf{b}_2 & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{b}_2 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{b}_3 & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{b}_3 & \mathbf{a}_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Para serem obtidos os valores  $\{a_n, b_n\}$  escolhe-se arbitrariamente o orbital inicial  $|u_0\rangle$  de acordo com os objetivos em questão, ficando as funções de base ortogonais,  $|u_n\rangle$ , definidas pela *Relação de Recorrência*:

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

ou

$$H|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle, \quad (\text{A.2})$$

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

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

$$H|u_0\rangle = a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle. \quad (\text{A.3})$$

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

$$a_0 = \langle u_0|H|u_0\rangle \quad (\text{A.4})$$

Uma vez obtido  $a_0$ , pode-se calcular  $b_1$ :

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

Elevando os dois lados da equação (A.5) ao quadrado temos:

$$\langle u_1|b_1b_1|u_1\rangle = \langle u_0|(H - a_0)^\dagger(H - a_0)|u_0\rangle$$

ou

$$b_1^2 = \langle u_0|(H - a_0)^\dagger(H - a_0)|u_0\rangle$$

e daqui obtemos  $b_1$ :

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

Uma vez determinado  $b_1$ , podemos calcular  $|u_1\rangle$ :

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

ou

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

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

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

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

e

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

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

$$\begin{aligned} H_{m,n} &= \langle u_m | H | u_n \rangle + \langle u_m | b_{n+1} | u_n \rangle + \langle u_m | b_n | u_n \rangle = \\ &= a_n \langle u_m | u_n \rangle + b_{n+1} \langle u_m | u_{n+1} \rangle + b_n \langle u_m | u_{n-1} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ou, na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 & \mathbf{b}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{b}_1 & \mathbf{a}_1 & \mathbf{b}_2 & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{b}_2 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{b}_3 & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{b}_3 & \mathbf{a}_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Da relação (A.10) observamos que os orbitais  $|u_0\rangle$  são obtidos por aplicações sucessivas de H a  $|u_0\rangle$ , portanto a medida que  $n$  cresce, nos afastamos do sítio em que  $|u_0\rangle$  está centrado e a influência dos outros orbitais sobre  $|u_0\rangle$  vai diminuindo. Portanto, para  $n$  grande, o orbital se estende por uma região muito grande ( $n+1$  vizinhos) e  $|u_{n+1}\rangle$  não contribui no sítio de  $|u_0\rangle$  tendo pouca importância num cálculo de densidade de estados local nesse sítio. Assim, a transformação termina quando, para um dado  $N$ ,  $b_{n+1} = 0$ . No entanto, para  $n > LL$  (chamado parâmetro de corte) as contribuições de  $|u_n\rangle$  são muito pequenas e desprezamos os coeficientes a partir de  $n = LL$ . O valor escolhido para  $LL$  depende do tamanho do aglomerado e da precisão desejada. Para  $n > LL$  a contribuição dos coeficientes  $a_n$  e  $b_n$  pode ser simulada através de um terminador [100].

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

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

$$N_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(E)\} \quad (\text{A.12})$$

onde  $G_0(E)$  é o primeiro elemento da diagonal principal da matriz:

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

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

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

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

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

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

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} = \frac{D_1(E)}{(E - a_0)D_1(E) - b_1^2 D_2(E)}$$

onde usou-se a propriedade de determinantes de uma matriz  $n \times n$ :

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

onde  $D_{i1}$  é o determinante da matriz  $A$  com linha  $i$  e a coluna 1 suprimidas.

Portanto:

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

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{D_1(E)}$$

$$D_{2,1} = (-1)^2(-b_1)D_2(E)$$

e

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

Portanto, obtém-se para  $G_0(E)$ :

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

Considerando a equação abaixo:

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

ou em geral:

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

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

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{\vdots}}}} \quad (\text{A.13})$$

Esta fração continuada pode ser finalizada em um certo ponto gerando um espectro discreto, ou continuar indefinidamente tendo um espectro contínuo. Neste caso escreveremos a fração na seguinte forma:

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

Nesta equação  $t(E)$  é chamado de terminador da fração continuada e representa a contribuição dos termos para  $n > N$ . Num processo descrito por Beer e Pettifor [100] toma-se  $a_n$  e  $b_n$  constantes por  $n > N$  e como a fração é infinita, pode-se escrever:

$$t(E) = \frac{b_N^2}{E - a_N - t(E)} \quad (\text{A.14})$$

Assim temos a equação para  $t(E)$ :

$$[t(E)]^2 - (E - a_N)t(E) + b_N^2 = 0 \quad (\text{A.15})$$

e a solução desta equação de segundo grau para  $t(E)$  é:

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[ (E - a_N) \pm \sqrt{(E - a_N - 2b_N)^2 (E - a_N + 2b_N) - 4b_N^2} \right] \quad (\text{A.16})$$

ou

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[ (E - a_N) \pm \sqrt{(E - a_N - 2b_N)(E - a_N - 2b_N)} \right] \quad (\text{A.17})$$

A equação (A.17) quando substituída na fração continuada gera um espectro contínuo para a densidade de estados local ( $N(E)$ )

Dentro do intervalo:

$$a_N - 2b_N < E < a_N + 2b_N . \quad (\text{A.18})$$

Desta forma pode-se calcular a densidade de estados total, somando-se as contribuições das densidades de estados obtidas para todos os orbitais de um dado sítio. No nosso caso, para o cálculo da densidade de estados por sítio  $R$ , escolhe-se cada uma das funções de base  $|u_0\rangle = |\chi_{RL}^0\rangle$  com  $L=1$  até 9, como o estado inicial, e construindo 9 cadeias obtemos a densidade total de estados como a soma dessas 9 contribuições.

## APÊNDICE B

No caso da superfície (110) podemos ter o novo sistema  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  sendo tal que ao eixo  $\tilde{x}$  corresponda a direção [001], ao eixo  $\tilde{y}$  corresponda a direção  $[\bar{1}10]$  e ao eixo  $\tilde{z}$  a direção  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . A partir disso a relação entre os sistemas  $(x,y,z)$  e  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  fica sendo:

$$\begin{aligned}\tilde{x} &= z \\ \tilde{y} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x-y) \\ \tilde{z} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+y)\end{aligned}$$

e a relação entre os ângulos:

$$\begin{aligned}\sin \tilde{\theta} \cos \tilde{\varphi} &= \cos \theta \\ \sin \tilde{\theta} \sin \tilde{\varphi} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta (\cos \varphi - \sin \varphi) \\ \cos \tilde{\theta} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta (\cos \varphi + \sin \varphi)\end{aligned}$$

Isto conduz a uma nova base de 9 orbitais  $(\tilde{s}\tilde{p}\tilde{d})$  no sistema  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  em relação à base (spd) do sistema  $(x,y,z)$ :

$$\begin{aligned}\tilde{s} &= s \\ \tilde{x} &= z \\ \tilde{y} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x-y) \\ \tilde{z} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+y) \\ \tilde{x}\tilde{y} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x-y)z \\ \tilde{y}\tilde{z} &= x^2 - y^2 \\ \tilde{z}\tilde{x} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+y)z\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{x}^2 - \tilde{y}^2 &= \frac{1}{2}xy + \frac{\sqrt{3}}{2}(3z^2 - r^2) \\ 3\tilde{z}^2 - \tilde{r}^2 &= \frac{\sqrt{3}}{2}xy - \frac{1}{2}(3z^2 - r^2)\end{aligned}$$

Já no caso da superfície (111) podemos ter o novo sistema  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  em termos do sistema  $(x, y, z)$  tal que:

$$\begin{aligned}\tilde{x} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-x - y + 2z) \\ \tilde{y} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y) \\ \tilde{z} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(x + y + z)\end{aligned}$$

com as relações entre os ângulos nos dois sistemas dadas por:

$$\begin{aligned}\sin \tilde{\theta} \cos \tilde{\varphi} &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}\sin \theta \cos \varphi - \frac{1}{2}\sin \theta \sin \varphi + \cos \theta\right) \\ \sin \tilde{\theta} \sin \tilde{\varphi} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sin \theta \cos \varphi - \sin \theta \sin \varphi) \\ \cos \tilde{\theta} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(\sin \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi + \cos \theta)\end{aligned}$$

Assim, temos para a superfície (111), uma nova base de 9 orbitais  $(\tilde{s}\tilde{p}\tilde{d})$  no sistema  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  em relação à base  $(sp\bar{d})$  do sistema  $(x, y, z)$ :

$$\begin{aligned}\tilde{s} &= s \\ \tilde{x} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-x - y + 2z) \\ \tilde{y} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y) \\ \tilde{z} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(x + y + z) \\ \tilde{x}\tilde{y} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}[zx - yz - (x^2 - y^2)] \\ \tilde{y}\tilde{z} &= \frac{1}{\sqrt{6}}[zx - yz + 2(x^2 - y^2)] \\ \tilde{z}\tilde{x} &= \frac{1}{3\sqrt{2}}[zx + yz - 2xy + 2\sqrt{3}(3z^2 - r^2)]\end{aligned}$$

$$\tilde{x}^2 - \tilde{y}^2 = \frac{1}{3}[2xy - yz - zx + \sqrt{3}(3z^2 - r^2)]$$

$$3\tilde{z}^2 - \tilde{r}^2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[xy + yz + zx]$$

Podemos portanto, determinar a simetria de cada um dos nove orbitais ( $\tilde{s}\tilde{p}\tilde{d}$ ) com respeito às linhas de simetria da zona de Brillouin bidimensional.

Para a superfície (110) temos as linhas de simetria  $\bar{\Sigma}, \bar{D}, \bar{C}, \bar{\Delta}$  e  $\bar{\Lambda}$ , enquanto que para a superfície (111) temos as linhas  $\bar{\Sigma}, \bar{T}$  e  $\bar{T}'$  mostradas na Figura 4-4.

Podemos ainda decompor os orbitais por paridade com respeito a algumas destas linhas de onde teremos então o seguinte quadro:

DIREÇÃO [110]:

Linha	Orbitais pares	Orbitais ímpares
$\bar{\Sigma}$	$\bar{\Sigma}_1: \tilde{s}, \tilde{x}, \tilde{z}, \tilde{z}\tilde{x}, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$	$\bar{\Sigma}_2: \tilde{y}, \tilde{x}\tilde{y}, \tilde{y}\tilde{z}$
$\bar{D}$		
$\bar{C}$	$\bar{C}_1: \tilde{s}, \tilde{y}, \tilde{z}, \tilde{y}\tilde{z}, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$	$\bar{C}_2: \tilde{x}, \tilde{x}\tilde{y}, \tilde{z}\tilde{x}$
$\bar{\Delta}$	$\bar{C}_2: \tilde{s}, \tilde{y}, \tilde{z}, \tilde{y}\tilde{z}, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$	$\bar{\Delta}_2: \tilde{x}, \tilde{x}\tilde{y}, \tilde{z}\tilde{x}$
$\bar{\Lambda}$		

Tabela 8. Decomposição por paridade para as linhas de simetria na direção [110].

DIREÇÃO [111]:

Linha	Orbitais pares	Orbitais ímpares
$\bar{\Sigma}$	$\bar{\Sigma}_1: \tilde{s}, \tilde{x}, \tilde{z}, \tilde{z}\tilde{x}, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$	$\bar{\Sigma}_2: \tilde{y}, \tilde{x}\tilde{y}, \tilde{y}\tilde{z}$
$\bar{T}$		
$\bar{T}'$		

Tabela 9. Decomposição por paridade para as linhas de simetria na direção [111].

Como podemos notar, não foi possível encontrar simetria dos orbitais para as linhas  $\bar{D}$  e  $\bar{\Lambda}$  da direção [110] bem como para as linhas  $\bar{T}$  e  $\bar{T}'$  da direção [111].

## REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa and Michael S. Methfessel, *Phys.Rev. B* **44**, 13283 (1991); J. Duarte Jr., P. R. Peduto e S. Frota-Pessôa *Brasilian Journal of Physics* **21**, 101 (1991); Sônia Frota-Pessôa, *Phys.Rev. B* **46**, 14570 (1992); H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **48** (1993).
- <sup>2</sup> O. K. Andersen, *Solid State Commun*, **13**, 133 (1973).
- <sup>3</sup> O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel, *Canonical Description of the Band Structure of Metals*, Highlights Condensed Matter Theory, editor by F. Basani, F. Funi and M. P. Tosi (north Holland, Amsterdam, 1985);
- <sup>4</sup> O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys.Rev.Lett* **53**, 2571 (1984).
- <sup>5</sup> H.L. Skriver, *The LMTO Method* (Berlin, 1984).
- <sup>6</sup> M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann.Phys.* **87**, 457 (1927).
- <sup>7</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys.Rev.* **136**, B864 (1964).
- <sup>8</sup> W. Kohn, L.H. Sham, *Phys.Rev.* **140**, A1130 (1965).
- <sup>9</sup> U. von Bart and L. Hedin, *J. Phys. C.: Solid State* **5**, 1629 (1972).
- <sup>10</sup> O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- <sup>11</sup> J. Korrynga, *Physica (Wtrecht)*, **13**, 392 (1947); W. Kohn and J. Rostocker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- <sup>12</sup> J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 151 (1937).
- <sup>13</sup> N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics" (Holt, Rinchart and Winston, 1976).
- <sup>14</sup> A. J. Freeman and C. L. Fu, *J. Appl. Phys.* **61**, 3356 (1987); C. L. Fu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **35**, 925 (1987).
- <sup>15</sup> A. B. Klautau, "Cálculos Ab Início da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos Bidimensionais", Tese de Doutorado – IFUSP (2000).
- <sup>16</sup> S. B. Legoas, "Estudo das propriedades magnéticas e hiperfinas de impurezas substitucionais em sistemas metálicos complexos.", Tese de Doutorado – IFUSP (1998).
- <sup>17</sup> S. Ferreira, "Estudo de vacâncias em Cu e Al", Tese de Doutorado – IFUSP (1993).
- <sup>18</sup> R. N. Nogueira "Propriedades magnéticas locais de grãos de 'CO' em 'Cu' e 'Ag'." , Tese de Doutorado – IFUSP (1999).
- <sup>19</sup> S. Gaziorowicz, *Quantum Physics*, Ed. Jonh Wiley and Sons Inc. (1974).
- <sup>20</sup> R. Haydock, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, vol. 35, ed. H. Enrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, NY, 1980); R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly, *J.Phys.* **C8**, 2591 (1975).
- <sup>21</sup> O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).

- 
- <sup>22</sup> O. K. Andersen, *The Electronic Structure of Complex Systems*, Ed. Phariseu and W. M. Temmerman, Plenum Publishing Corporation (1984).
- <sup>23</sup> A. B. Klautau, P. R. Peduto, and S. Frota-Pessôa, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 223 (1998).
- <sup>24</sup> P. R. Peduto and S. Frota-Pessôa, *Brazilian Journal of Physics* **27**, 574 (1997).
- <sup>25</sup> A. B. Klautau, S. B. Legoas, R. B. Muniz and S. Forta-Pessôa, *Phys. Rev. B* **60**, 3241 (1999).
- <sup>26</sup> H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **43**, 9538 (1991).
- <sup>27</sup> M. Aldén, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **46**, 6303 (1992); M. Aldén, H. L. Skriver, S. Mirbt and B. Johansson, *Surf. Sci* **315**, 157 (1994).
- <sup>28</sup> Laks B. "Densidade Espectral de Estados de Superfície", Tese de Doutorado, Unicamp (1977).
- <sup>29</sup> Ziman J M 1972 *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge: Cambridge University Press) ch I.
- <sup>30</sup> Feuerbacher B and Willis R F 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 1339-42.
- <sup>31</sup> C. E. T. Gonçalves da Silva and B. Laks, *Spectral densities for electronic surface states*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol 10, 1977.
- <sup>32</sup> Messiah A 1964 *Quantum Mechanics* (Amsterdam: North-Holland) pp 712-15.
- <sup>33</sup> Yndurain F, Joannopoulos J D, Cohen M L an Falicov L M 1974 *Solid St. Commun.* **15** 617-20.
- <sup>34</sup> Salzberg J B, Falicov L M, Gonçalves da Silva C E T 1976 *Solid St. Commun.* **18** 1077-79.
- <sup>35</sup> P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M. S. Methfessel, *Phys. Rev. B* **44**, 13 283 (1991).
- <sup>36</sup> P.R.Peduto and S. Frota-essôa, *Braz. J. Phys.* **27**, 574 (1997).
- <sup>37</sup> V. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **12**, 141, (1982).
- <sup>38</sup> I. Petroff and C.R. Viswanathan, *Phys. Rev. B* **4**, 799 (1971).
- <sup>39</sup> D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (PLENUM Press, New York, 1986).
- <sup>40</sup> L.F. Mattheis and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **29**, 5372 (1984).
- <sup>41</sup> D.M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **27**, 3152 1983).
- <sup>42</sup> L.W. Swanson and L.C. Crouser, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 389 (1966).
- <sup>43</sup> E.W. Plummer and J.W. Gadzuk, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1493 (1970); W.F. Egelhoff, Jr., J.W. Linnet, and D.L. Perry, *ibid.* **36**, 98 (1976); S.L. Weng, *ibid.* **38**, 434 (1977); M.K. Debe and D.A. King, *ibid.* **39**, 708 (1977); T.E. Felter, R.A. Barker, and P.J. Estrup, *ibid.* **38**, 1138 (1977).
- <sup>44</sup> B.J. Wacławski and E.W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1493 (1970).
- <sup>45</sup> B. Feuerbacher and B. Fitton, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 786 (1972).

- 
- <sup>46</sup> W. Drube, D. Straub, F.J. Himpsel, P. Soukiassian, C.L. Fu, and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **34**, 8989 (1986).
- <sup>47</sup> B. Feuerbacher and B. Fitton, *Solid State Commun.* **15**, 295 (1974); R.F. Willis, B. Feuerbacher, and B. Fitton, *ibid.* **18**, 1315 (1976); M.L. Hildner, R.S. Daley, T.E. Felter, and P.J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1604 (1991).
- <sup>48</sup> G.J. Lapeyre, R.J. Smith, and J. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 384 (1977).
- <sup>49</sup> J.C. Campuzano, D.A. King, C. Somerton, and J.E. Inglesfield, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1649 (1980).
- <sup>50</sup> G.S. Elliot, K.E. Smith, and S.D. Kevan, *Phys. Rev. B* **44**, 10 826 (1991).
- <sup>51</sup> L.F. Mattheis and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **29**, 5372 (1984).
- <sup>52</sup> M. Posternak, H. Krakauer, A.J. Freeman, and D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* **21**, 5601 (1980).
- <sup>53</sup> M.I. Holmes and T. Gustafsson, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 443 (1981).
- <sup>54</sup> K.S. Shin, H.W. Kin, and J.W. Chng, *Surf. Sci.* **385**, L978 (1977).
- <sup>55</sup> G.P. Kerker, K.M. Ho, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1593 (1978).
- <sup>56</sup> S.C. Hong and V.W. Chung, *Phys. Ver. B* **48**, 4755 (1993); L.D. Roelofs and S.M. Focles, *ibid.* **48**, 11 287 (1993).
- <sup>57</sup> K.E. Smith and S.D. Kevan, *Phys. Ver. B* **45**, 13 642 (1992).
- <sup>58</sup> K.S. Shin, C.Y. Kim, J.W. chung, S.C. Hong, S.K. Lee, C.Y. Park, T. Kinoshita, M. Watanabe, <sup>a</sup> Kakizaki, and T. Ishii, *Phys. Ver. B* **47**, 13 594 (1993).
- <sup>59</sup> V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and <sup>a</sup>R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- <sup>60</sup> S. Heize, S. Blügel, R. Pascal, M. Bode, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **58**, 16 432 (1998).