

ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES

MAGNÉTICAS DO Pd_3FE

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
CARLOS ALBERTO KUHNNEN E APROVADO
PELA COMISSÃO JULGADORA

20/04/88.

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Cam-
pinas, para obtenção do "Títu-
lo de Doutor.

I F G W

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Campinas - SP

1 9 8 8

Classif.

Autor

V.

Tombo BC/9415 727

IF

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º de 1/UNICAMP/D

n.º de K 956 C

..... ed. v. ex.

n.º tombo IDI 711
01 08 88

CM 000 387108

Para Margarete, Shirley,
Carolina, Gabriela
e Vladimir.

AGRADECIMENTOS

Deixo meus agradecimentos à:

Edison Zacarias da Silva, por sua orientação, interesse e dedicação, o que contribuiu de forma decisiva para a elaboração desta tese.

Professores e Colegas do Instituto de Física pela hospitalidade com que me receberam durante minha estadia aqui.

A concretização desta tese foi possível graças à:

Universidade Federal de Santa Catarina e em especial ao seu Departamento de Física.

Universidade Estadual de Campinas, através do Instituto de Física "Gleb Wataghin".

Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior, através do Plano Institucional de Capacitação de Docentes.

Partes desta tese foram publicadas nas seguintes revistas:

- 1 - "Electronic Structure of Pd₃Fe: Ordered phase"
C.A.KUHNEN e E.Z. da SILVA
Physical Review B 35 (370), 1987
- 2 -- "Electronic Structure of the hydride Pd₃FeH"
C.A.KUHNEN e E.Z. da SILVA
Physical Review B 36 (452), 1987
- 3 - "Electronic Structure of Disordered Pd₃Fe"
C.A.KUHNEN e E.Z. da SILVA
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 67 (260), 1987
- 4 - "Poor Man's SCF-KKR-CPA or Electronic Structure of Pd₃Fe: disordered phase"
C.A.KUHNEN e E.Z. da SILVA
Solid State Commun. 61 (475), 1987
- 5 - "The Influence of Hydrogen in the Magnetism of Pd₃Fe"
E.Z. da Silva e C.A.KUHNEN
International Journal of Quantum Chemistry (Aceito)
- 6 - "Calculated Photoemission spectra of ordered Pd₃Fe and Pd₃FeH"
E.Z. da Silva e C.A.KUHNEN
Submetido à Solid State Commun.

ÍNDICE

Resumo	1
Abstract	2
Capítulo I - Introdução	3
Capítulo II - Método Linear de Orbitais Muffin-tin	9
II.1 - Introdução	9
II.2 - Métodos Lineares	10
II.3 - Método Linear para uma Esfera Única ...	14
II.4 - Aproximação das Esferas Atômicas no Método Linear de Orbitais Muffin-tin ..	17
II.4.1- Aproximação das Esferas Atômicas	18
II.4.2- Orbitais Muffin-tin	19
II.4.3- Hamiltoniana e Matrizes de Superposição	21
II.4.4- Densidade de Estados e de Carga	25
II.4.5- Parâmetros Fundamentais	28
II.5 - Vários Átomos na Cella Primitiva	31
Capítulo III - Resultados para a Liga Pd ₃ Fe na Fase Ordenada	40
III.1 - Introdução	40
III.2 - Resultados para os Metais Fe e Pd	42
III.3 - A Liga Pd ₃ Fe Ordenada	50
III.3.1- Fase Paramagnética	50
III.3.2- Fase Ferromagnética	55
Capítulo IV - Influência do Hidrogênio na Estrutura Eletrônica do Pd ₃ Fe	71
IV.1 - Introdução	71
IV.2 - Pd ₃ FeH - Cálculo Paramagnético	73
IV.3 - Pd ₃ FeH - Cálculo Ferromagnético	77

Capítulo V - O Método da Função de Green e a Aproximação do Potencial Coerente	92
V.1 - Introdução	92
V.2 - Aproximação do Potencial Coerente	93
V.3 - Estados Eletrônicos em Ligas Aleatórias e a Teoria do Espalhamento Múltiplo	96
V.3.1- O Potencial Muffin-Tin	96
V.3.2- Centro Espalhador Único	97
V.3.3- Espalhamento Múltiplo	104
V.3.4- Metais Puros e o Método KKR	109
V.3.5- O Método KKR-CPA	113
V.3.6- Função Espectral de Bloch e Densidade de Estados	118
V.3.7- Método KKR-CPA para sistemas Ferromagnéticos	129
Capítulo VI - Resultados para o Pd ₃ Fe desordenado	132
VI.1 - Introdução	132
VI.2 - Pd _{0.75} Fe _{0.25} - Fase Paramagnética	133
VI.3 - Pd _{0.75} Fe _{0.25} - Fase Ferromagnética	140
VI.3.1-Deslocamento de Fase e Função Espectral de Bloch	140
VI.3.2-Densidade de Estados	159
Capítulo VII - Espectroscopia de Fotoemissão	165
VII.1 - Introdução	165
VII.2 - Teoria de Fotoemissão	166
VII.3 - Resultados para a Espectroscopia de Raios - X	180
Capítulo VIII - Conclusões	193
Apêndice I - Constantes de Estrutura	196
Apêndice II - Método Tetraédrico para Integração na	

	Zona de Brillouin	203
Apêndice III -	Parametrização do Potencial de Correlação e Troca	207
Apêndice IV -	Avaliação Numérica das Equações KKR-CPA .	211
Apêndice V -	Constantes de Estrutura do Método da Fun- ção de Green	216
Referências		220

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e magnéticas da liga Pd_3Fe .

Estudamos a fase ordenada do Pd_3Fe empregando o método linear de orbitais muffin-tin com a aproximação das esferas atômicas, o qual é de primeiros princípios e inclui polarização de spin. Os resultados teóricos de propriedades térmicas e magnéticas mostram boa concordância com a experiência. Explicamos aqui a formação de momentos magnéticos localizados a partir de elétrons completamente delocalizados.

Investigamos a influência do hidrogênio nas propriedades físicas do composto Pd_3Fe , onde obtivemos uma redução drástica nos momentos magnéticos nos sítios de Pd e Fe, o que é corroborado pela experiência.

Usamos os potenciais convergidos do composto Pd_3Fe ferromagnético para analisarmos a influência da desordem na estrutura eletrônica do Pd_3Fe . Empregamos para isso uma versão, que inclui polarização de spin, do método da função de Green com a aproximação do potencial coerente (ou KKR-CPA). Os resultados assim obtidos mostram que em ligas aleatórias ferromagnéticas ocorrem diferentes graus de desordem para as diferentes direções de spin. Explicamos a formação dos momentos magnéticos nestas ligas a partir da existência de estados de 'cristal virtual' para elétrons com spin up e de estados de 'bandas separadas' para elétrons com spin down.

Por último empregamos os orbitais muffin-tin para calcularmos o espectro de fotoemissão de raios-X dos compostos Pd_3Fe e Pd_3FeH , o que nos permite uma estreita conexão com a experiência.

ABSTRACT

In this work we study the electronic and magnetic properties of the Pd_3Fe alloy.

For the ordered phase of Pd_3Fe we employed the Linear Muffin-Tin Orbitals Method, with the atomic sphere approximation, which is a first principles method and includes spin polarization. The theoretical results for the thermal and magnetic properties show good agreement with experience. Here we explain the formation of the localized magnetic moments from completely itinerant electrons.

We investigate the influence of the hydrogen in the physical properties of the compound Pd_3Fe , where we obtain a drastic reduction in the magnetic moments at the Pd and Fe sites. This reduction is confirmed by experience.

The self consistent potentials of the Pd_3Fe compound were used for an analysis of the influence of the disorder in the electronic structure of Pd_3Fe alloy. To this end, we employ a spin polarized version of the Green's Function Method with the Coherent Potential Approximation (or KKR-CPA). The results obtained show that in random ferromagnetic alloys different degrees of disorder occurs for the different spin directions. The formation of the magnetic moments in these alloys were explained from the existence of 'virtual crystal' states for spin up electrons and 'split band' states for spin down electrons.

Finally we employ the muffin-tin orbitals to calculate the X-ray photoemission spectra of the Pd_3Fe and Pd_3FeH compounds, which allows us a direct comparison between theory and experiment.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O conhecimento da distribuição dos elétrons nos sólidos permite o entendimento de algumas de suas propriedades físicas. Isto significa dizer que o problema básico consiste em calcularmos os estados estacionários para um sistema de elétrons interagentes, movendo-se em um campo eletrostático periódico originado pelos núcleos fixos, ou seja, obtermos a estrutura eletrônica do sólido. Quando nos referimos a núcleos fixos estamos usando a aproximação de Born-Oppenheimer, isto é, tratamos os elétrons e núcleos separadamente. Isto possibilita o cálculo da energia do estado fundamental como função das posições nucleares, a qual pode ser usada em um estágio posterior como energia potencial para o movimento dos núcleos.

Determinar a estrutura eletrônica de um sólido envolve pois, a princípio, um problema de infinitos férmions interagentes. Numa situação real, somos levados a efetuar algumas aproximações ao abordarmos o problema, como a aproximação de um elétron. Neste caso, como primeiro passo, resolvemos a equação de Schrödinger para um elétron movendo-se em um campo médio dos outros elétrons mais o campo dos núcleos. Sendo que este campo médio é determinado pela distribuição da carga eletrônica mais correções para efeitos de correlação e troca, sendo normalmente calculado de maneira auto-consistente como veremos.

Nos últimos anos, o advento de computadores de grande porte tornou factível o estudo da estrutura eletrônica de sólidos com estrutura cristalina complexa e contendo vários átomos diferentes na cela primitiva. Além disto, o surgimento dos métodos lineares [1,2] para o cálculo da estrutura de bandas de sólidos

ordenados e do método de Korringa-Kohn-Rostoker com a aproximação do potencial coerente [3,4] para sistemas com desordem substitucional possibilitou um aumento considerável no nosso conhecimento a respeito de sólidos reais. O impulso dado por estes métodos provém do fato de que sejam de primeiros princípios, computacionalmente eficientes e rápidos, além de nos fornecer propriedades do estado fundamental do sólido, como a energia total por exemplo [5,6]. Os fundamentos teóricos que fornecem uma base satisfatória para o emprêgo do modelo de um elétron encontram-se na teoria do funcional da densidade de Hohenberg-Kohn-Sham [7,8]. Esta estabelece que as propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, e que a energia do estado fundamental (que é portanto um funcional da densidade) é um mínimo quando avaliada com a densidade correta. Na aproximação da densidade local para o funcional da densidade obtemos, de maneira análoga ao método $X\alpha$ de Slater [9], um potencial efetivo de um elétron que é função da densidade eletrônica local, a qual por sua vez depende da solução da equação de Schrödinger efetiva para um elétron, o que nos leva forçosamente a um cálculo autoconsistente.

O objetivo deste trabalho é obter resultados esclarecedores sobre as propriedades físicas da liga intermetálica Pd_3Fe , composta pelos metais de transição Pd e Fe, a partir do cálculo da estrutura eletrônica do composto, usando-se métodos de primeiros princípios. Com isso queremos dizer que não se introduz parâmetros arbitrários nos cálculos, necessitando-se apenas dos elementos atômicos constituintes e o parâmetro de rede da estrutura cristalina apresentada pelo composto. Pode-se perguntar; por que o estudo da liga estequiométrica Pd_3Fe ? Ligas de Pd-Fe tem uma faixa contínua de solubilidade sólida, incluindo vários compostos [10]. Alguns destes compostos podem ser obtidos com vários graus de ordenação, desde fases completamente ordenadas à fases

inteiramente desordenadas. Destes compostos, o Pd_3Fe tem sido objeto de diversos estudos experimentais [11-14], por exibir propriedades físicas que despertam tanto interesse tecnológico como o de uma investigação teórica. Dentre as peculiaridades desta liga podemos enfatizar a capacidade de absorver hidrogênio, o que desperta interesse prático no tocante à possibilidade de armazenamento deste elemento.

Do ponto de vista teórico, temos interesse em abordar a questão da estabilidade da liga no que concerne as fases para e ferromagnética. Sabemos que o Pd é paramagnético, no entanto, pequenas quantidades de Fe tornam estáveis o estado fundamental ferromagnético destas ligas. A liga específica Pd_3Fe é ferromagnética em ambas as fases (ordenada e desordenada) e tem seus momentos magnéticos nos vários sítios bem conhecidos experimentalmente. Além do mais temos interesse em conhecer a influência do hidrogênio nas propriedades da liga. O hidreto formado pelo Pd_3Fe é estável na fase para ou ferromagnética? Qual a influência do hidrogênio nos momentos magnéticos nos vários sítios da liga? O Pd_3Fe apresenta também uma fase desordenada, com desordem substitucional, onde os vários sítios são ocupados aleatoriamente por átomos de Pd e Fe, com 25% de probabilidade para átomos de Fe e 75% para átomos de Pd.

Na transição ordem-desordem observa-se alterações marcantes nas propriedades físicas da liga, como por exemplo, mudança nos valores dos momentos magnéticos nos diversos sítios. Vemos assim que a realização do cálculo da estrutura eletrônica desta liga, tanto na fase ordenada como na desordenada, é necessário para ganharmos algum avanço no entendimento de suas propriedades, permitindo-nos comparar resultados teóricos com valores experimentais. Neste sentido, procuramos resultados teóricos importantes e verificáveis experimentalmente, como a superfície de Fermi e o espectro de fotoemissão de raios-X, o que nos leva a uma estreita

relação entre teoria e experiência.

No decorrer de nossos cálculos com a liga, supomos três hipóteses simplificadoras as quais auxiliam a rapidez dos cálculos e são válidas no presente contexto. Desprezamos efeitos relativísticos, pois estes não exercem um papel importante para elementos com número atômico $z < 50$. Supomos uma densidade de carga eletrônica esférica-simétrica no interior das esferas muffin-tin (ou esferas de Wigner-Seitz no caso da aproximação das esferas atômicas). Na aproximação das esferas muffin-tin dividimos o volume do sólido por meio de esferas centradas nos núcleos, as quais não se superpõem. Na região intersticial o potencial é tomado como constante.

Por último, supomos a utilização da densidade local (com polarização de spin) para inclusão de efeitos de correlação e troca. Como é sabido, ao contrário da anisotropia de carga e efeitos relativísticos, os efeitos de correlação e troca não podem ser ignorados em sistemas de muitos elétrons interagentes, pois estes efeitos tem papel importante para o potencial efetivo no modelo de um elétron.

Ao longo do corpo deste trabalho desenvolvemos as idéias apresentadas aqui. Efetuamos um cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica do Pd_3Fe tanto na fase ordenada como na desordenada. Investigamos a influência do hidrogênio na liga ordenada com e sem polarização de spin. A partir destes resultados efetuamos um cálculo teórico do espectro de fotoemissão destas ligas. Estruturamos este trabalho como segue. No capítulo II apresentamos as idéias básicas e equações fundamentais que norteiam o método linear de orbitais muffin-tin na aproximação das esferas atômicas, o qual tem sido aplicado em metais de transição e seus compostos [15-20], e inclui polarização de spin. Os resultados deste capítulo não são novos, sendo um reestabelecimento do formalismo necessário à investigação do Pd_3Fe .

No capítulo III usamos o formalismo do método linear para obter o primeiro cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica do Pd_3Fe na fase ordenada. Inicialmente discutimos os resultados obtidos para os metais puros Pd e Fe. Os resultados destes cálculos preliminares (densidade de carga e potencial) são em seguida usados em um cálculo autoconsistente da estrutura de bandas do Pd_3Fe na fase paramagnética. Os resultados obtidos nesta fase são utilizados para iniciar a autoconsistência incluindo polarização de spin. Os resultados obtidos para a fase ferromagnética do Pd_3Fe são então comparados à experiência. A influência do hidrogênio no Pd_3Fe é investigada no capítulo IV. Aqui apresentamos primeiro um cálculo paramagnético para o hidreto Pd_3FeH . As densidades de cargas iniciais utilizadas foram as obtidas no cálculo realizado para os metais puros Pd e Fe mais a densidade de carga atômica do hidrogênio. As densidades de carga e potenciais convergidos no cálculo paramagnético são usadas em seguida para iniciar o cálculo ferromagnético no hidreto Pd_3FeH .

Com o objetivo de analisarmos os efeitos da transição ordem-desordem na estrutura eletrônica do Pd_3Fe , efetuamos um cálculo da liga na fase desordenada. Para tanto, apresentamos no capítulo V o método KKR-CPA, ou seja, a aproximação do potencial coerente para o método de Korrington-Kohn-Rostoker [4,6], o qual tem sido empregado no estudo de várias ligas com desordem substitucional [21-27]. Apresentamos uma versão spin-polarizada do método com o objetivo de utilizar o potencial ferromagnético autoconsistente da liga na fase ordenada em um cálculo ferromagnético do Pd_3Fe desordenado, o que é feito no capítulo VI. Os resultados obtidos mostram que o procedimento adotado é compatível com um cálculo inteiramente autoconsistente.

No capítulo VII usamos os dados obtidos nos cálculos anteriores para derivarmos o espectro de fotoemissão das ligas ordenadas estudadas. Obtemos uma expressão para a fotocorrente emi-

tida pelo sólido partindo de orbitais muffi-tin para estados iniciais (consideramos apenas a contribuição devida a estados de volume, desprezando os efeitos de superfície) e ondas planas para os estados finais. Em seguida discutimos os resultados obtidos para a liga ordenada e seu hidreto.

Finalizamos este trabalho no capítulo VIII onde apresentamos as conclusões e possíveis limitações de nossa abordagem, com a intenção de olharmos na direção de resultados quantitativos mais refinados, os quais poderão eliminar pequenas discrepâncias entre teoria e experiência.

O MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN

11.1 - INTRODUÇÃO

Até recentemente, o cálculo da estrutura de bandas de metais e ligas valia-se de métodos tradicionais como o LCAO ou OPW [28,29], os quais empregam uma base fixa de funções (ondas planas, orbitais atômicos ou orbitais gaussianos), ou então de métodos que expressam as funções de onda em termos de ondas parciais dependentes da energia, o que é feito em métodos como o APW e KKR [30,31], por exemplo. Ambas abordagens apresentam pontos fracos e fortes. Em métodos como o LCAO a vantagem reside no fato de que o cálculo se reduz a um problema algébrico de autovalores. Entretanto, existem dificuldades quanto à escolha de uma base de funções suficientemente pequena e acurada. Além disso, é necessário o cálculo de um grande número de integrais envolvendo potenciais atômicos e orbitais centrados em diferentes sítios.

Nos métodos que empregam ondas parciais o espaço é dividido em esferas (denominadas esferas muffin-tin) que envolvem os núcleos, nas quais o potencial é esférico-simétrico, e regiões intersticiais onde o potencial é constante (os potenciais assim definidos são ditos potenciais muffin-tin). Da continuidade das funções de onda e sua derivada nas superfícies das esferas resulta um sistema de equações lineares homogêneas, que trazem embutidas uma dependência complicada com a energia. Isto acarreta em cálculos numéricos mais onerosos. No entanto, estes métodos tem como vantagens o fato de fornecerem soluções de extrema precisão e de que o potencial entra no problema unicamente via as derivadas lo-

garfímicas (funções da energia) das funções de onda na superfície das esferas.

No método linear de Andersen [1,2,32] faz-se uso de uma base fixa de funções construídas a partir de ondas parciais e suas derivadas primeira com relação à energia, as quais são obtidas com a aproximação muffin-tin para o potencial. Este, por sua vez, entra no problema através de parâmetros (chamados de 'parâmetros do potencial'), que se expressam mediante derivadas logarítmicas das funções de onda nas esferas muffin-tin. Portanto os métodos lineares combinam as propriedades proeminentes dos métodos de base fixa e ondas parciais, ou seja, solução algébrica e alta precisão.

Neste capítulo apresentamos o método linear de orbitais muffin-tin na aproximação das esferas atômicas, o qual será usado no estudo do Pd₃Fe. Exploramos inicialmente a idéia dos métodos lineares e estabelecemos os resultados para uma esfera única, com o intuito de introduzirmos os parâmetros do potencial. Em seguida passamos à aproximação das esferas atômicas, na qual dividimos o problema da estrutura de bandas em duas partes distintas: uma dependente do potencial (através dos 'parâmetros fundamentais') e outra dependente da estrutura do material, na qual se insere a dependência complicada com o vetor de onda \vec{k} . Por último abordamos o método linear para sistemas com vários átomos na cela primitiva.

11.2 - MÉTODOS LINEARES

Os métodos lineares empregam uma base fixa de funções independentes da energia, obtidas de ondas parciais e podem fornecer soluções com precisão arbitrária quando aplicadas à parte muffin-tin do potencial, usando somente derivadas logarítmicas co-

mo parâmetros para descrever o potencial. Com o objetivo de obter uma base de funções no método linear, iremos comparar a descrição de uma molécula diatômica homonuclear pelos métodos LCAO e de ondas parciais. Consideramos aqui apenas ondas s ($l=0$). Temos um estado ligado com energia E_b e um estado antiligante com energia E_a . Na descrição LCAO, os dois estados são

$$\Psi_{A(B)} = \phi(\vec{r}) \pm \phi(\vec{r}-\vec{R}) \quad \text{II.2.1}$$

sendo que na descrição por ondas parciais resolvemos a parte radial da equação de Schrödinger para o potencial nas esferas muffin-tin para um certo número de energias E . A energia para a qual a função de onda radial tem inclinação nula na superfície da esfera é então a energia do estado ligado, ou seja

$$\Psi_B = \phi(E_b, r), \quad r \leq S \quad \text{II.2.2}$$

se $D(E_b) = 0$, onde S é o raio da esfera e

$$D(E) \equiv S \phi'(E, r) / \phi(E, r) \Big|_{r=S} \quad \text{II.2.3}$$

é a derivada logarítmica de ϕ . De forma similar, a energia para a qual existe um nó na função de onda na superfície da esfera corresponde à energia do estado antiligante,

$$\Psi_A = \phi(E_a, r) \quad \text{II.2.4}$$

se $D(E_a) \rightarrow -\infty$

No método LCAO 'linear' as funções da base são tomadas como sendo orbitais atômicos cujas extremidades são 'aumentadas' por $(\phi(E_b, r) - \phi(E_a, r))/2$ dentro de outras esferas. Neste sentido elas podem formar soluções próprias para a parte muffin-tin do potencial dentro daquelas esferas. Similarmente, dentro de sua própria esfera o orbital deve ser igual a $(\phi(E_b, r) + \phi(E_a, r))/2$ de

sorte que se anula o rabo dos orbitais centrados nas esferas adjacentes.

No caso de um sólido sempre existirá uma banda contínua de estados entre as energias E_b e E_a . Neste caso a completa dependência de $\phi(E, r)$ com a energia deve ser suprida pelos rabos dos orbitais de outros sítios. Isto pode ser conseguido usando-se ao invés da diferença $\phi(E_b, r) - \phi(E_a, r)$, as derivadas das funções radiais com respeito a energia, isto é,

$$\dot{\phi} \equiv \left. \frac{\partial \phi(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_\nu} \quad \text{II.2.5}$$

para alguma energia E_ν no centro da faixa de energia de interesse. Para metais esta faixa é de $1Ry$ em torno da energia de Fermi [5]. Este procedimento dá resultados excelentes porque a série de Taylor

$$\phi(E, r) \simeq \phi(E_\nu, r) + (E - E_\nu) \dot{\phi}(E_\nu, r) + O(E - E_\nu) \quad \text{II.2.6}$$

converge rapidamente na faixa de energias de interesse, após os dois primeiros termos lineares [5]. Assim, nos métodos lineares, focaliza-se a atenção numa faixa de energias centrada em alguma energia fixa E_ν , a qual escolhemos livremente para cada problema em particular. Em geral, procura-se fixar para cada número quântico orbital l , um valor $E_{\nu l}$ tomado como o centro de gravidade da parte ocupada da l -ésima banda. Desta maneira, para cada l , escolhemos $E_{\nu l}$ e usamos um conjunto de funções radiais independentes da energia,

$$\phi_{\nu l} \equiv \phi_l(E_{\nu l}, r) \quad \text{II.2.7}$$

e sua derivada em relação à energia

$$\dot{\phi}_{\nu l}(r) \equiv \dot{\phi}_l(E_{\nu l}, r) \equiv \left. \frac{\partial \phi_l(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_{\nu l}} \quad \text{II.2.8}$$

sendo que as funções ϕ são obtidas pela integração da parte radial da equação de Schrödinger no interior das esferas muffin-tin, onde o potencial é esférico-simétrico.

Assim, os métodos lineares expressam as funções de onda em termos de uma combinação linear de ϕ e $\dot{\phi}$, ou seja,

$$\Psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{m\vec{k}}^i(\vec{r}) + \sum_L A_{m\vec{k}}^L \phi_{Rl}(\vec{r}_R) + B_{m\vec{k}}^L \dot{\phi}_{Rl}(\vec{r}_R) \quad \text{II.2.9}$$

com $\phi_{Rl}(\vec{r}_R) \equiv i^l Y_L(\hat{r}) \phi_{Rl}(r)$ e $L \equiv lm$, onde Ψ^i são as soluções para a região intersticial, anulando-se no interior das esferas MT (Muffin-Tin). As matrizes A e B são tais que Ψ seja contínua e diferenciável, trazendo consigo os coeficientes da expansão de Ψ^i em harmonicas esféricas em torno do sítio centrado em \vec{R} . Além disso, elas devem conter os parâmetros do potencial (valores de $D(E)$, ϕ e $\dot{\phi}$ na superfície das esferas). Explicitaremos estas matrizes mais adiante, quando desenvolvermos a aproximação das esferas atômicas. Com as funções de onda expressas de forma geral como em (II.2.9) determinamos a estrutura de bandas do sólido, no modelo de um elétron, usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, ou seja, obtemos os autovalores e autovetores de

$$(H-ED)a = 0 \quad \text{II.2.10}$$

com

$$H_{R'n'L', RnL} = \langle \Psi_{R'n'L'} | -\nabla^2 + V_{ef} | \Psi_{RnL} \rangle \quad \text{II.2.11}$$

onde usaremos sempre unidades atômicas (energias em Rydberg, $\hbar=2m=e^2/2=1$). O é a matriz de superposição (overlap), com elementos

$$O_{R'n'L', RnL} = \langle \Psi_{R'n'L'} | \Psi_{RnL} \rangle \quad \text{II.2.12}$$

O potencial V_{ef} é usualmente referido como potencial efetivo para um elétron e inclui a parte eletrostática dos núcleos, a nuvem de carga de todos os outros elétrons mais contribuições de correlação e troca. Este potencial é normalmente calculado de maneira autoconsistente no sentido clássico de Hartree-Fock [33]. Para um potencial inicial V resolve-se a equação de Schrödinger e ocupa-se os autoestados de um elétron de acordo com o princípio de Pauli, o que fornece uma densidade eletrônica

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{II.2.13}$$

onde a soma se estende sobre todos os estados ocupados. A partir desta densidade calculamos um novo potencial resolvendo-se a equação de Poisson, para a contribuição eletrônica, ou seja

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad \text{II.2.14}$$

Ao potencial obtido $U(r)$, adiciona-se a parte devida aos núcleos mais efeitos de correlação e troca. Em seguida faz-se uma média ponderada entre o novo e o velho potencial e o ciclo é repetido até que os potenciais de entrada e saída sejam consistentes. No apêndice III abordamos de forma sucinta as parametrizações de Hedin e Lundqvist [34] e von Barth e Hedin [35] para os potenciais de correlação e troca.

11.3 - O MÉTODO LINEAR PARA UMA ESFERA ÚNICA

Veremos agora algumas relações envolvendo as funções radiais Φ e $\dot{\Phi}$, a parametrização da função $D(E)$ e de sua inversa $E(D)$. Estes resultados preliminares serão úteis nas seções subsequentes. A normalização é escolhida de sorte que as funções radiais sejam normalizadas nas esferas muffin-tin, ou seja,

$$\int_0^S \phi_{RL}^2(r) r^2 dr = 1$$

II.3.1

ou

$$\langle \phi_{RL} | \phi_{R'L} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{LL'}$$

o que implica em

$$\langle \dot{\phi}_{RL} | \phi_{RL} \rangle \equiv \int_0^S \dot{\phi}_{RL} \phi_{RL} r^2 dr = 0 \quad \text{II.3.2}$$

Além do mais, como a onda parcial é solução da equação de Schrödinger para a parte MT do potencial na esfera centrada em \vec{R} ,

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef}(r)) \phi_{RL}(E, r) = E \phi_{RL}(E, r) \quad \text{II.3.3}$$

temos que, diferenciando esta equação em relação a energia e pondo $E = E_{\gamma_1}$,

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef} - E_{\nu}) | \phi_{RL} \rangle = 0 \quad \text{II.3.4}$$

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef} - E_{\nu}) | \dot{\phi}_{RL} \rangle = | \phi_{RL} \rangle \quad \text{II.3.5}$$

Para podermos explicitar as matrizes A e B da expansão (II.2.9), para o caso de uma esfera única, procuramos uma combinação linear de ϕ e $\dot{\phi}$ que se iguale (contínua e diferencialmente) a uma dada função radial, na superfície da esfera. Supomos que a função radial dada tenha derivada logarítmica D. Requeremos então que (abandonando os índices RL):

$$\Phi(D, r) = \phi(r) + \omega(D) \dot{\phi}(r) \quad \text{II.3.6}$$

tenha a mesma derivada, ou seja $S \Phi' / \Phi = D$, sendo S o raio da esfera. Isto fornece

$$\omega(D) = - \frac{\phi D - D\{\phi\}}{\dot{\phi} D - D\{\dot{\phi}\}} \quad \text{II.3.7}$$

onde $D(\phi) \equiv S\phi'/\phi$ e $D(\dot{\phi}) \equiv S\dot{\phi}'/\dot{\phi}$, com todas as funções avaliadas em $r=S$. Na expressão para $w(D)$ existem apenas três parâmetros independentes, pois a partir das equações (11.3.4) e (11.3.5) e da segunda identidade de Green obtemos uma relação wronskiana para estes parâmetros

$$S \phi \dot{\phi} (D(\phi) - D(\dot{\phi})) = 1 \quad 11.3.8$$

Para igualarmos a amplitude de $\dot{\phi}$ na superfície da esfera com a função dada, usamos os resultados expressos em (11.3.7) e (11.3.8) e obtemos para $\bar{\phi}(D, S)$,

$$\bar{\phi}(D, S) = [S\dot{\phi}(D - D(\dot{\phi}))]^{-1} \quad 11.3.9$$

Por outro lado, ao invés de usarmos as amplitudes ϕ e $\dot{\phi}$ podemos igualmente escolher dois números D_+ e D_- e adotar

$$w_+ \equiv w(D_+) \quad w_- \equiv w(D_-) \quad 11.3.10$$

$$\bar{\phi}_+ \equiv \bar{\phi}(D_+, S) \quad \bar{\phi}_- \equiv \bar{\phi}(D_-, S)$$

como parâmetros do potencial. Mais adiante veremos como escolher D_+ e D_- . A relação wronskiana (11.3.8) entre estes parâmetros é

$$S(D_+ - D_-)\bar{\phi}_+\bar{\phi}_- = w_- - w_+ \quad 11.3.11$$

relação que será útil posteriormente. Este resultado pode ser empregado para obtermos $w(D)$ e $\bar{\phi}(D)$ como funções de $w_+, w_-, \bar{\phi}_+$ e $\bar{\phi}_-$, entretanto estamos interessados aqui unicamente em introduzir os parâmetros do potencial expressos em (11.3.10), os quais usaremos mais adiante.

Podemos obter uma estimativa das energia $E(D)$, as quais são funções inversas das derivadas logarítmicas $D(\xi)$, usando como função ensaio $\bar{\Phi}(D)$ e utilizando o princípio variacional, ou seja

$$E(D) = \langle \bar{\Phi} | -\nabla^2 + V_{\text{ef}} | \bar{\Phi} \rangle / \langle \bar{\Phi} | \bar{\Phi} \rangle, \quad \text{II.3.12}$$

Usando os resultados (II.3.4) e (II.3.5) obtemos

$$E(D) \simeq E_{\nu\ell} + \frac{W(D)}{1 + W(D) \langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle} + O(\epsilon^3) \quad \text{II.3.13}$$

sendo

$$\langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle \equiv \int_0^S \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2(r) r^2 dr \quad \text{II.3.14}$$

e $\epsilon = E - E_{\nu\ell}$. Portanto quando comparamos (II.3.6) com (II.2.6) vemos que enquanto $\bar{\Phi}$ é correta até primeira ordem em ϵ , a energia é correta até ordem ϵ^3 . A estimativa $E(D)$ neste caso é uma função unívoca de D (não abordando aqui a questão de que a função $D(E)$ tem vários ramos, um para cada valor do número quântico principal n) e está confinada à seguinte faixas de energias

$$E_{\nu\ell} - \frac{1}{2} \langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle^{-1/2} \leq E(D) \leq E_{\nu\ell} + \frac{1}{2} \langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle^{-1/2} \quad \text{II.3.15}$$

de largura $\langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle^{-1/2}$. Assim podemos ver que os parâmetros $\langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle^{-1/2}$ fornecem as janelas de energia (para cada valor de l) nas quais a aproximação (II.3.6) é válida até primeira ordem em ϵ . Na seção II.4 veremos que tomamos $\langle \dot{\Phi}_{\nu\ell}^2 \rangle^{-1/2}$ como um dos quatro parâmetros fundamentais, face sua independência com $E_{\nu\ell}$ e por ser fisicamente mais transparente.

II.4 - A APROXIMAÇÃO DAS ESFERAS ATÔMICAS PARA O MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN

II.4.1 - APROXIMAÇÃO DAS ESFERAS ATÔMICAS

Em sólidos onde cada átomo tem de 6 a 12 primeiros vizinhos, o empacotamento é considerável e a aproximação muffin-tin para o potencial é satisfatória. Entretanto, uma outra aproximação conveniente e ainda acurada é conseguida quando aniquilamos a região intersticial através da expansão das esferas MT e desprezamos a pequena superposição entre estas esferas. Nesta aproximação as esferas MT passam a ser chamadas de esferas de Wigner-Seitz, preenchendo todo o espaço. As esferas atômicas de Wigner-Seitz são esferas centradas em cada átomo, tendo volume igual ao do poliedro. Para sólidos com um átomo na cela primitiva, o raio S da esfera é

$$(4/3)\pi S^3 = \Omega \quad \text{II.4.1}$$

sendo Ω o volume do poliedro de Wigner-Seitz. Esta aproximação foi denominada 'aproximação das esferas atômicas' por Andersen [1]. O potencial no interior das esferas é tomado como esférico-simétrico tendo seu zero na superfície da esfera

$$V(r) = \begin{cases} V(r) - V_{mtz} & r \leq S \\ 0 & r > S \end{cases} \quad \text{II.4.2}$$

onde V_{mtz} é o zero do potencial.

Procuramos agora soluções da equação de Schrödinger

$$(-\nabla^2 + V(r) - E)\Psi_L(\vec{r}, E) = 0 \quad \text{II.4.3}$$

no interior das esferas. Em virtude da simetria esférica podemos escrever

$$\Psi_L(\vec{r}, E) = i^l Y_L(\hat{r}) \Psi_l(r, E) \quad \text{II.4.4}$$

onde incluiu-se l^1 por razões de notação e as esféricas harmônicas $Y_L(\hat{r})$ são definidas como em Condon e Shortley [36]. A parte radial Ψ_λ é obtida pela integração numérica da parte radial da equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{d^2}{dn^2} + \frac{l(l+1)}{n^2} + V(n) - E\right)n\Psi_\lambda(n, E) = 0 \quad \text{II.4.5}$$

o que nos fornece portanto $\Psi_L(\vec{r}, E)$. Agora devemos nos ocupar de dois fatos. Primeiro, estamos interessados em uma base de funções que seja independente da energia, em torno de uma energia fixa, $E_{R\gamma\lambda}$, válida até primeira ordem em $E - E_{R\gamma\lambda}$, conforme equação (II.2.6). Segundo, devemos requerer que a função de onda (aqui denominada de orbital muffin-tin) em uma esfera centrada em \vec{R} , tenha um raio que seja ortogonal aos estados de caroço no interior de uma esfera vizinha centrada em \vec{R}' . Isto nos assegura que os autovalores obtidos não convergem para valores de caroço. O raio do orbital é escolhido como tendo energia cinética zero, ou seja, é solução da equação de Laplace.

II.4.2 - ORBITAIS MUFFIN-TIN

Construiremos agora os orbitais MT na aproximação das esferas atômicas, os quais servem como uma base fixa de funções (independentes da energia) a ser usada numa abordagem variacional para o problema de bandas de energia em sólidos. Como já dissemos o orbital MT $\Psi_L(\vec{r})$ tem um raio que penetra nas esferas vizinhas, o qual é solução da equação de Laplace. Esta parte do orbital é pois proporcional a $r^{-l-1}Y_L(\hat{r})$, que é solução assintótica da equação de Laplace. Assim, dentro de sua própria esfera o orbital é igual a

$\Phi_L = i^l Y_L(r) \bar{\Phi}_L(D, r)$ (introduzindo a notação da seção 11.3). Agora escolhemos os números D_+ e D_- como sendo $D_+ = 1$ e $D_- = -l-1$, já que temos soluções que variam com r^l para $r < S$ e r^{-l-1} para $r > S$. No interior de qualquer esfera vizinha, deslocada de \vec{R} , o orbital é uma combinação linear de funções $\bar{\Phi}$, que unem-se continuamente e diferencialmente a Ψ_L em $r=S$. A menos de um fator de normalização os coeficientes desta combinação linear são então os coeficientes da expansão de $r^{-l-1} i^l Y_L(\hat{r})$ em soluções regulares $i^l Y_L(\hat{r}-\hat{R})$ da equação de Laplace. Assim podemos escrever a parte radial do orbital MT como

$$\Psi_\lambda(r) = \begin{cases} \bar{\Phi}_{(-l-1, r)} & r \leq S \\ \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} \bar{\Phi}_{l(-l-1, S)} & r > S \end{cases} \quad \text{II.4.6}$$

O aumento do orbital nas outras esferas segue-se da expansão de $(S/r)^{l+1} Y_L(\hat{r})$ e portanto no interior da esfera centrada em \vec{R} o raio do orbital é

$$= \sum_{l'} \frac{\bar{\Phi}_{l'}(r', \hat{n}_R)}{2(2l'+1)} \frac{\bar{\Phi}_{l(-l-1)}}{\bar{\Phi}_{l'}(r')} S_{\vec{O}L, \vec{R}L} \quad \text{II.4.7}$$

onde os coeficientes $S_{\vec{O}L, \vec{R}L}$ provém da expansão do potencial multipolar estático

$$\left(\frac{S}{|\vec{r}-\vec{R}|}\right)^{l+1} i^l Y_L(\hat{r}-\hat{R}) = - \sum_{l'} \left(\frac{r}{S}\right)^{l'} \frac{Y_{l'}(\hat{r})}{2(2l'+1)} S_{\vec{R}L, \vec{O}L} \quad \text{II.4.8}$$

sendo as constantes $S_{\vec{R}L, \vec{O}L}$ denominadas constantes de estrutura 'canônicas', assim chamadas por independerem da energia, do potencial ou do volume atômico. A matriz S tem elementos

$$S_{\vec{R}'L', \vec{R}L}^{\lambda} = \sqrt{4\pi} g_{\vec{L}'L} \left(\frac{|\vec{R} - \vec{R}'|}{s} \right)^{-\lambda-1} (i^{\lambda} Y_{\lambda\mu}(\hat{R}-\hat{R}'))^{\lambda} \quad \text{II.4.9}$$

sendo portanto hermitiana, aqui $\lambda = l' + 1$ e $\mu = m' - m$, com os coeficientes $g_{\vec{L}'L}$ dados por

$$g_{\vec{L}'L} \equiv \frac{-2(2\lambda-1)!!(2\lambda+1)^{1/2} C_{\vec{L}'L}^{\lambda}}{(2l'-1)!!(2l-1)!!} \quad \text{II.4.10}$$

onde $(-1)!! = 1$ e $C_{\vec{L}'L}^{\lambda}$ são os coeficientes de Gaunt

$$C_{\vec{L}'L}^{\lambda} = \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1} \right)^{1/2} \int d\hat{n} Y_{\lambda\mu}(\hat{n}) Y_{l'm'}^*(\hat{n}) Y_{l'm}(\hat{n}) \quad \text{II.4.11}$$

Na seção II.5, onde derivamos os resultados para mais de um átomo na cela primitiva, derivamos a expressão para $S_{\vec{Q}'L', \vec{Q}L}^{\lambda}$ e abordamos algumas de suas propriedades.

II.4.3 - HAMILTONIANA E MATRIZES DE SUPERPOSIÇÃO

A partir de uma combinação linear de orbitais muffin-tin iremos obter os elementos de matriz $H_{\vec{L}'L}^{\vec{k}}$ e $O_{\vec{L}'L}^{\vec{k}}$, a qual depois de diagonalizada nos fornece autovalores e autovetores correspondentes à estrutura de bandas de um sólido com um átomo na cela primitiva. Para isso começamos por observar que a soma de Bloch dos orbitais

$$\Psi_{\vec{L}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{\vec{L}}(\vec{r}-\vec{R}) \quad \text{II.4.12}$$

tem uma expansão em torno da origem que pode ser expressa em termos da expansão de um centro,

$$\Psi_{\vec{L}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{L}(-l-1, \vec{r})} - \sum_{l'} \frac{\Phi_{\vec{L}(l', \vec{r})} \Phi_{\vec{L}(-l-1)}}{2(2l'+1) \Phi_{\vec{L}(l')}} S_{\vec{L}'L}^{\vec{k}} \quad \text{II.4.13}$$

a qual é válida na esfera centrada na origem. O primeiro termo refere-se a contribuição de $\vec{R}=0$ e o segundo é a soma dos raios provenientes dos sítios vizinhos. As constantes $S_{L'L}^{\vec{k}}$ são obtidas por meio da expansão de um centro

$$\sum_{\substack{\vec{R} \neq 0 \\ L'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left(\frac{|\vec{R}-\vec{R}'|}{s} \right)^{-L-1} Y_L(\hat{R}) = - \sum_{L'} \frac{\lambda^{L'}}{2(2L'+1)} \left(\frac{R}{s} \right)^{L'} Y_{L'}(\hat{R}) S_{L'L}^{\vec{k}} \quad \text{II.4.14}$$

e são obtidas na seção II.5. Usando $\Psi_L^{\vec{k}}$ expressa em (II.4.13) calculamos os elementos da matriz de overlap

$$\langle \Psi_{L'}^{\vec{k}} | \Psi_L^{\vec{k}} \rangle \equiv \langle \Phi_{L'-\sum_{L''} |} | \Phi_{L-\sum_{L''} |} \rangle \quad \text{II.4.15}$$

onde simbolizamos o segundo termo do lado direito da equação (II.4.13) por $\sum_{L''}$. Usando a ortonormalidade das funções harmônicas esféricas $Y_L(\hat{r})$ e as propriedades das funções radiais ϕ e $\bar{\phi}$ escrevemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{L'}^{\vec{k}} | \Psi_L^{\vec{k}} \rangle &= (1 + \omega_{\lambda}^2(-L-1) \langle \bar{\phi}_{\nu L}^2 \rangle) \delta_{LL'} - \sum_{L''} \frac{\bar{\Phi}_{\lambda(-L-1)} S_{L'L}^{\vec{k}}}{\bar{\Phi}_{\lambda''(L'')} 2(2L''+1)} \left\{ \delta_{L'L''} + \omega_{\lambda''(L'')} \cdot \right. \\ &\cdot \omega_{\lambda'(-L'-1)} \langle \bar{\phi}_{\nu L'}^2 \rangle \delta_{L'L''} \left. \right\} - \sum_{L''} \frac{\bar{\Phi}_{\lambda(-L-1)} S_{L''L'}^{\vec{k}}}{\bar{\Phi}_{\lambda''(L'')} 2(2L''+1)} \left\{ \delta_{L'L''} + \omega_{\lambda''(L'')} \omega_{\lambda(-L-1)} \langle \bar{\phi}_{\nu L''}^2 \rangle \delta_{L'L''} \right\} + \\ &+ \sum_{L''} \frac{\bar{\Phi}_{\lambda'(L'-1)} S_{L''L}^{\vec{k}}}{\bar{\Phi}_{\lambda''(L'')} 2(2L''+1)} \left\{ \delta_{L'L''} + \omega_{\lambda''(L'')} \omega_{\lambda''(L'')} \langle \bar{\phi}_{\nu L''}^2 \rangle \delta_{L'L''} \right\} \frac{\bar{\Phi}_{\lambda(-L-1)} S_{L''L}^{\vec{k}}}{\bar{\Phi}_{\lambda''(L'')} 2(2L''+1)} \quad \text{II.4.16} \end{aligned}$$

resultado que podemos simplificar usando a relação expressa em (II.3.11), ou seja,

$$\bar{\Phi}_{\lambda(+)} = \frac{\omega_{\lambda(-)} - \omega_{\lambda(+)}}{(2\lambda+1)s \bar{\Phi}_{\lambda(-)}} \quad \text{II.4.17}$$

e introduzindo os elementos de matriz

$$\tau_{L'L}^{\vec{k}} = \sqrt{\frac{s}{2}} \bar{\Phi}_{\lambda'(-L'-1)} S_{L'L}^{\vec{k}} \sqrt{\frac{s}{2}} \bar{\Phi}_{\lambda(-L-1)} \quad \text{II.4.18}$$

Desta forma obtemos para (II.4.16)

$$\langle \Psi_L^{\vec{k}} | \Psi_L^{\vec{k}} \rangle = 1 + \omega_{\lambda(\lambda-1)}^2 \langle \Phi_{\nu\lambda}^2 \rangle - \left[\frac{1 + \omega_{\lambda'(\lambda'-1)} \omega_{\lambda'(\lambda'-1)} \langle \Phi_{\nu\lambda'}^2 \rangle}{\omega_{\lambda'(\lambda'-1)} - \omega_{\lambda'(\lambda')}} + \right. \\ \left. + \frac{1 + \omega_{\lambda(\lambda)} \omega_{\lambda(\lambda-2)} \langle \Phi_{\nu\lambda}^2 \rangle}{\omega_{\lambda(\lambda-1)} - \omega_{\lambda(\lambda)}} \right] \tau_{LL}^{\vec{k}} + \sum_{L''} \tau_{LL''}^{\vec{k}} \frac{1 + \omega_{\lambda''(\lambda''-1)} \langle \Phi_{\nu\lambda''}^2 \rangle}{(\omega_{\lambda''(\lambda''-1)} - \omega_{\lambda''(\lambda'')})^2} \tau_{L''L}^{\vec{k}} \quad \text{II.4.19}$$

Para calcularmos os elementos $H_L^{\vec{k}}$ devemos usar as equações (II.3.4) e (II.3.5) assim

$$\langle \Psi_L^{\vec{k}} | H - E_{\nu\lambda} | \Psi_L^{\vec{k}} \rangle \equiv \langle \Phi_{L-\sum_{\nu}} | H - E_{\nu\lambda} | \Phi_{L-\sum_{\nu}} \rangle \quad \text{II.4.20}$$

pode ser obtida com o mesmo procedimento anterior e o resultado é

$$H_{LL}^{\vec{k}} = \omega_{\lambda(\lambda-1)} - \left[1 + \frac{\omega_{\lambda'(\lambda')}}{\omega_{\lambda'(\lambda'-1)} - \omega_{\lambda'(\lambda')}} \cdot \frac{\omega_{\lambda(\lambda)}}{\omega_{\lambda(\lambda-1)} - \omega_{\lambda(\lambda)}} \right] \tau_{LL}^{\vec{k}} + \\ + \sum_{L''} \tau_{LL''}^{\vec{k}} \frac{\omega_{\lambda''(\lambda'')}}{(\omega_{\lambda''(\lambda''-1)} - \omega_{\lambda''(\lambda'')})^2} \tau_{L''L}^{\vec{k}} \quad \text{II.4.21}$$

sendo os elementos $H_L^{\vec{k}}$ constituídos portanto de termos que correspondem a integrais de um, dois e três centros (termos proporcionais a τ^0 , τ^1 e τ^2 , respectivamente). Dos resultados (II.4.19) e (II.4.21) podemos observar que uma vantagem do método linear é o tamanho da matriz a ser diagonalizada, a qual depende de l . Como trabalhamos com estados s, p e d ($l=0,1,2$), temos portanto matrizes de baixa ordem para diagonalizar, para cada ponto \vec{k} do espaço recíproco. Mais claramente, a dimensão máxima da matriz é $(l_{\max}+1)^2$ onde l_{\max} é o maior número quântico orbital adotado. Além do mais podemos ver que na aproximação das esferas atômicas a equação secular fica escrita em termos de fatores que dependem somente da estrutura cristalina, expressos por meio das constantes de estrutura $S_L^{\vec{k}}$, nas quais se insere a dependência com o vetor de onda \vec{k} . E em termos de fatores que dependem somente do potencial e do

volume das esferas atômicas e que se expressam mediante os parâmetros do potencial. Os resultados precedentes para a Hamiltoniana e matriz de superposição são o ponto de partida para a determinação da estrutura de bandas dos metais Fe e Pd e ligas de Pd₃Fe (quando convenientemente transformadas para o problema de vários átomos na cela primitiva, seção 11.5).

Determinados os autovalores $E_n(\vec{k})$ e autovetores $a_{nL}^{\vec{k}}$, podemos construir as funções de onda correspondentes ao n-ésimo autovalor em cada ponto \vec{k} ,

$$\Psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_L \Psi_{mL\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{II.4.22}$$

onde decompos a função de onda em suas projeções l,

$$\Psi_{mL\vec{k}}(\vec{r}) = a_{mL}^{\vec{k}} \Psi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{II.4.23}$$

sendo $\Psi_L^{\vec{k}}$ dada pela expansão de um centro (II.4.13). Usando a expansão em ϕ e $\dot{\phi}$ podemos escrever $\Psi_{mL\vec{k}}$ como

$$\Psi_{mL\vec{k}}(\vec{r}) = A_{m\vec{k}}^L \phi_{\nu L}(\vec{r}) + B_{m\vec{k}}^L \dot{\phi}_{\nu L}(\vec{r}) \quad \text{II.4.24}$$

com

$$\begin{aligned} \phi_{\nu L}(\vec{r}) &\equiv i^l Y_L(\hat{n}) \phi_{\nu L}(r) \\ \dot{\phi}_{\nu L}(\vec{r}) &\equiv i^l Y_L(\hat{n}) \dot{\phi}_{\nu L}(r) \end{aligned} \quad \text{II.4.25}$$

sendo os coeficientes $A_{m\vec{k}}^L$ e $B_{m\vec{k}}^L$ dados por

$$\begin{aligned} A_{m\vec{k}}^L &= a_{mL}^{\vec{k}} - \sum_{L'} \frac{a_{mL'}^{\vec{k}} \tau_{LL'}}{\omega_{\ell(\ell-1)} - \omega_{\ell(\ell)}} \\ B_{m\vec{k}}^L &= a_{mL}^{\vec{k}} \omega_{\ell(\ell-1)} - \sum_{L'} \frac{\omega_{\ell(\ell)} a_{mL'}^{\vec{k}} \tau_{LL'}}{\omega_{\ell(\ell-1)} - \omega_{\ell(\ell)}} \end{aligned} \quad \text{II.4.26}$$

onde usamos (II.4.17) e (II.4.18). As funções de onda dadas em (II.4.24) serão tomadas como estados iniciais de volume para o cálculo da fotocorrente emitida por um sólido (Cap.VII).

11.4.4 - DENSIDADE DE ESTADOS E DE CARGA

A partir da decomposição em l das funções de onda, equação (11.4.22), podemos obter as projeções l da densidade de estados, usando para isso

$$N_l(E) = \sum_{m, \vec{k}} \langle \Psi_{m\vec{k}} | \Psi_{m\vec{k}} \rangle \delta(E - E_m(\vec{k})) \quad \text{II.4.27}$$

que podemos escrever como

$$N_l(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_m \int_{BZ} d^3k C_{ml}^{\vec{k}} \delta(E - E_m(\vec{k})) \quad \text{II.4.28}$$

onde o resultado é por spin, Ω é o volume da cela primitiva e

$$C_{ml}^{\vec{k}} = \sum_m \left[|A_{m\vec{k}}^{lm}|^2 + \langle \phi_{yz}^2 \rangle |B_{m\vec{k}}^{lm}|^2 \right] \quad \text{II.4.29}$$

onde usamos (11.4.24). No apêndice II apresentamos um método numérico para efetuarmos a integração na zona de Brillouin, que nos permite obter $N_l(E)$ com rapidez e eficiência [37,38]. Observamos que a soma dos coeficientes parciais $C_{nl}^{\vec{k}}$ é unitária, pois $(\Psi_{m\vec{k}}^l)$ é um conjunto ortonormal,

$$\langle \Psi_{m'\vec{k}}^l(\vec{r}) | \Psi_{m\vec{k}}^l(\vec{r}) \rangle = \delta_{mm'} \quad \text{II.4.30}$$

e portanto, usando (11.4.22) temos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{m'\vec{k}}^l | \Psi_{m\vec{k}}^l \rangle &= \sum_{ll'} (a_{m'l'}^{\vec{k}})^* \langle \Psi_{l'\vec{k}}^l | \Psi_{l\vec{k}}^l \rangle a_{ml}^{\vec{k}} \\ &= \sum_{ll'} (a_{m'l'}^{\vec{k}})^* \delta_{ll'} a_{ml}^{\vec{k}} = \delta_{mm'} \end{aligned} \quad \text{II.4.31}$$

Por outro lado, usando (11.4.24) vem

$$\langle \Psi_{m'\vec{k}}^l | \Psi_{m\vec{k}}^l \rangle = \sum_l \left[|A_{m\vec{k}}^l|^2 + \langle \phi_{yz}^2 \rangle |B_{m\vec{k}}^l|^2 \right] = 1 \quad \text{II.4.32}$$

logo, usando (11.4.29) implica em

$$\sum_{\lambda} C_{m\lambda}^{\vec{k}} = 1 \quad \text{II.4.33}$$

e portanto todos os coeficientes de projeção 1, a um dado autovalor $E_n(\vec{k})$ e a um certo ponto \vec{k} , somam-se unitariamente.

Como temos interesse em realizar cálculos autoconsistentes, necessitamos da densidade de carga eletrônica, equação (II.2.13), na qual efetuamos uma média esférica; assim usando (II.4.22) e (II.4.24) vem, para cada direção de spin,

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{m,\lambda} \left\{ |A_{m\vec{k}}^L|^2 \phi_{\nu\lambda}^2(r) + |B_{m\vec{k}}^L|^2 \dot{\phi}_{\nu\lambda}^2(r) + 2 \operatorname{Re} [A_{m\vec{k}}^L B_{m\vec{k}}^{L*} \phi_{\nu\lambda}(r) \dot{\phi}_{\nu\lambda}(r)] \right\} \quad \text{II.4.34}$$

resultado que integrado fornece

$$4\pi \int \rho(r) r^2 dr = \sum_{\lambda} \int_{\epsilon}^{\epsilon_F} N_{\lambda}(E) dE = \sum_{\lambda} m_{\lambda} \quad \text{II.4.35}$$

onde o resultado é por spin. A quantidade n_{λ} é o número de elétrons na banda λ . Outra forma de calcularmos a densidade de carga é usarmos inicialmente a função de onda

$$\Psi(E, r) = \sum_{\lambda} a_{m\lambda}^{\vec{k}} \bar{\Phi}_{\lambda}(E, \vec{r}) \quad \text{II.4.36}$$

dependente da energia; assim a densidade de carga é (por spin)

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda} \int_{\epsilon}^{\epsilon_F} \bar{\Phi}_{\lambda}^2(E, r) N_{\lambda}(E) dE \quad \text{II.4.37}$$

com

$$N_{\lambda}(E) = \sum_{m,\vec{k}} |a_{m\lambda}^{\vec{k}}|^2 \delta(E - E_m(\vec{k})) \quad \text{II.4.38}$$

Agora se expandirmos $\bar{\Phi}$ em uma série de Taylor como em (II.2.6), ou seja,

$$\Phi_{\lambda}(E, n) = \Phi_{\lambda}(E_{\nu\lambda}, n) + (E - E_{\nu\lambda}) \dot{\Phi}_{\lambda}(E_{\nu\lambda}, n) + \frac{1}{2} (E - E_{\nu\lambda})^2 \ddot{\Phi}_{\lambda}(E_{\nu\lambda}, n) + O(E - E_{\nu\lambda})^3 \quad \text{II.4.39}$$

obtemos para $\rho(n)$

$$\rho(n) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda} \left\{ \Phi_{\nu\lambda}^2(n) m_{\lambda} + 2 \Phi_{\nu\lambda}(n) \dot{\Phi}_{\nu\lambda}(n) \right\} \int_{E_{\nu\lambda}}^{E_F} (E - E_{\nu\lambda}) N_{\lambda}(E) dE + \\ + \left[\dot{\Phi}_{\nu\lambda}^2(n) + \Phi_{\nu\lambda}(n) \ddot{\Phi}_{\nu\lambda}(n) \right] \int_{E_{\nu\lambda}}^{E_F} (E - E_{\nu\lambda})^2 N_{\lambda}(E) dE \quad \text{II.4.40}$$

onde n_1 é dado em (II.4.35) e $N_1(E)$ por (II.4.28). Este resultado é válido portanto até segunda ordem em $(E - E_{\nu 1})$

Podemos ver que apenas o primeiro termo em (II.4.39) contribui para a carga na esfera sendo que o restante dos termos apenas redistribuem a carga na esfera. Para tanto, basta que integremos a densidade de carga na esfera, assim

$$4\pi \int_0^b \rho(n) n^2 dn = \sum_{\lambda} m_{\lambda} \left\{ \langle \Phi_{\nu\lambda}^2 \rangle + 2 \langle \Phi_{\nu\lambda} | \dot{\Phi}_{\nu\lambda} \rangle E(E_F) + \right. \\ \left. + \left[\langle \dot{\Phi}_{\nu\lambda}^2 \rangle + \langle \Phi_{\nu\lambda} | \ddot{\Phi}_{\nu\lambda} \rangle \right] E^2(E_F) \right\} \quad \text{II.4.41}$$

onde definimos os momentos da energia $E^q(E_F)$ por

$$E^q(E_F) = m_{\lambda}^{-1} \int_{E_{\nu\lambda}}^{E_F} (E - E_{\nu\lambda})^q N_{\lambda}(E) dE \quad \text{II.4.42}$$

O resultado (II.4.41) para a carga integrada é igual ao dado por (II.4.35), pois usando (II.3.1) e (II.3.2) e observando que

$$\frac{\partial}{\partial E} \langle \Phi | \dot{\Phi} \rangle = \langle \dot{\Phi}^2 \rangle + \langle \Phi | \ddot{\Phi} \rangle = 0 \quad \text{II.4.43}$$

obtemos para (II.4.41)

$$4\pi \int_0^s \rho(r) r^2 dr = N_{el} = \sum_l m_l . \quad \text{II.4.44}$$

Como consequência deste fato, não necessitamos truncar o resultado (II.4.39) após os dois primeiros termos. Devido a presença do termo contendo $\phi \ddot{\phi}$ em (II.4.39) (o que a torna válida até segunda ordem em $E - E_{\nu_l}$), ela é uma expressão mais acurada e portanto será adotada para o cálculo da densidade de carga nos capítulos subsequentes.

II.4.5 - PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

Na seção II.3 vimos como a parte dependente do potencial, no problema de estrutura de bandas, pode ser parametrizada via as funções $D_{\nu_l}(\phi)$, ϕ_{ν_l} , $\dot{\phi}_{\nu_l}$ e $\langle \dot{\phi}_{\nu_l}^2 \rangle$, as quais fornecem uma descrição para a função $D(E)$ e sua inversa $E(D)$ em uma faixa $\{D_{\nu_l}, E_{\nu_l}\}$. Devido a uma dependência crítica destes parâmetros com E_{ν_l} , definimos os parâmetros dados em (II.3.10). Agora escolhemos um conjunto de parâmetros que adotaremos como fundamentais, os quais são fisicamente mais transparentes, dependem pouco da escolha de E_{ν_l} e variam de maneira sistemática ao longo da tabela periódica [5,32]. Os parâmetros tomados como fundamentais são

$$W_l(-) \equiv W_l(-l-1)$$

$$S \bar{\Phi}_{l(-)}^2 \equiv S \bar{\Phi}_{l(-l-1)}^2$$

II.4.45

$$\bar{\Phi}_{l(-)} / \bar{\Phi}_{l(+)} \equiv \bar{\Phi}_{l(-l-1)} / \bar{\Phi}_{l(l)}$$

$$\langle \dot{\phi}_{\nu_l}^2 \rangle^{-1/2}$$

os quais estão relacionados aos parâmetros iniciais através das relações

$$w_l(-) = - \frac{\phi_{vl} - l - 1 - D_{vl}}{\dot{\phi}_{vl} - l - 1 - D_{vl}}$$

$$S \dot{\phi}_{l(-)}^2 = S \left(\phi_{vl} \frac{D_{vl} - D_{vl}^0}{-l-1-D_{vl}} \right)^2 \quad \text{II.4.46}$$

$$\dot{\phi}_{l(-)} / \dot{\phi}_{l(+)} = \frac{D_{vl} - l}{D_{vl} + l + 1}$$

onde simbolizamos $D_{vl} \equiv D(\phi_{vl}) \equiv S \dot{\phi}_{vl} / \phi_{vl}$ e $D_{vl}^0 \equiv D(\dot{\phi}_{vl})$, sendo as funções avaliadas em $r=S$.

Para interpretarmos fisicamente os parâmetros fundamentais é preciso algumas aproximações que os tornem mais transparentes. Inicialmente vimos que $\langle \dot{\phi}_{vl}^2 \rangle^{-1/2}$ representa a largura da janela de energias para as quais é válida a expansão (II.3.6), de primeira ordem em $E - E_{vl}$, a qual fornece as energias $E(D)$, eq. (II.3.13), válida até terceira ordem em $E - E_{vl}$. Efetuando uma estimativa de segunda ordem em (II.3.13) vem

$$E_{cl} = E_{vl} + w_l(-) \quad \text{II.4.47}$$

e podemos entender $w_l(-)$ como uma estimativa de segunda ordem na posição do centro da banda l relativa a E_{vl} . Para que os parâmetros $S \dot{\phi}_{l(-)}^2$ e $\dot{\phi}_{l(-)} / \dot{\phi}_{l(+)}$ sejam melhor compreendidos, efetuaremos algumas aproximações em H_L^{\uparrow} e D_L^{\uparrow} dados em (II.4.19) e (II.4.21). Começamos por observar que a matriz S , com elementos S_{lm}^{\uparrow} , pode ser transformada unitariamente em uma representação II em que a matriz é diagonal por blocos. Os $2l+1$ elementos S_{ll}^{\uparrow} de cada sub-bloco foram denominados 'bandas canônicas puras' por Andersen [5]. Assim se desprezarmos a hibridização, isto é,

$S_{l'l',ll}^{\vec{k}} = 0$ para $l \neq l'$ e tomarmos as equações (II.4.19) e (II.4.21) até segunda ordem em $E - E_{vl}$, obtemos para cada l ,

$$E_{ml}(\vec{k}) \simeq E_{cl} - E_{vl} + \frac{\frac{1}{2} S \bar{\Phi}_{l(-)}^2 S_{li}^{\vec{k}}}{1 - \beta_l S_{li}^{\vec{k}}} \quad \text{II.4.48}$$

com

$$\beta_l \equiv \bar{\Phi}_{l(-)} / 2(2l+1) \bar{\Phi}_{l(+)} \quad \text{II.4.49}$$

Desta forma, com a aproximação obtida para $E_{nl}(\vec{k})$, pode-se ver que a estrutura de bandas de energia fica determinada pelas constantes de estrutura canônicas não-hibridizadas, através de um reescalamiento dado por $S \bar{\Phi}_{l(-)}^2$ e de uma distorção feita pelos parâmetros $\bar{\Phi}_{l(-)} / \bar{\Phi}_{l(+)}$. Os parâmetros $\beta_l \propto \bar{\Phi}_{l(-)} / \bar{\Phi}_{l(+)}$ fornecem assim, uma medida de quanto as 'bandas canônicas' são distorcidas quando da passagem para bandas de energia. Os valores de β_l para metais de transição [5], mostram que eles são pequenos para estados d, sendo que estados s e p tem valores um pouco menores que a unidade apenas para o topo da banda, o que significa que nesses estados a distorção é grande. De (II.4.47) podemos definir a massa intrínseca da banda l por

$$\mu_l S^2 = 2 / S \bar{\Phi}_{l(-)}^2 \quad \text{II.4.50}$$

a qual é uma relação apenas aproximada, pois o resultado para $E_{nl}(\vec{k})$ foi obtido desprezando-se termos em $\langle \bar{\Phi}_{vl}^2 \rangle$. A massa intrínseca, como definida acima é unitária para elétrons livres. Para metais de transição elementares, o valor de μ_l para bandas d é pequeno, assim a largura da nl -ésima banda é proporcional a $S \bar{\Phi}_{l(-)}^2$, as larguras sendo em geral da ordem de $10 S \bar{\Phi}_{l(-)}^2$, ou $20 / \mu_l S^2$. Nos capítulos III e IV voltaremos a focalizar os parâmetros fundamentais quando analisarmos os resultados da aplicação

do método linear no Pd e Fe puros e em ligas de Pd-Fe.

II.5 - VÁRIOS ÁTOMOS NA CELA PRIMITIVA

Veremos aqui as modificações introduzidas no método linear de orbitais muffin-tin quando consideramos a existência de vários átomos na cela primitiva. Inicialmente devemos analisar a situação em que as esferas MT não se superpõem. Neste caso na região intersticial o potencial é considerado constante e igual a V_{mtz} ; desta forma a equação (II.4.5) torna-se

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \chi^2 \right) r \Psi_l(\chi r) = 0 \quad \text{II.5.1}$$

onde $\chi^2 = E - V_{mtz}$. As soluções desta equação são as funções esféricas de Bessel $J_l(\chi r)$ e de Neumann $n_l(\chi r)$. Como apenas J_l é regular na origem e ambas regulares no infinito, os raios dos orbitais MT são tomados como proporcionais as funções n_l . Uma razão de tal escolha encontra-se no fato de que as funções de Neumann satisfazem a seguinte expansão [39]

$$n_L(\chi, \vec{r} - \vec{Q}) = 4\pi \sum_{L', L''} C_{LL'L''} J_{L'}(\chi, \vec{r} - \vec{Q}') n_{L''}(\chi, \vec{Q} - \vec{Q}') \quad \text{II.5.2}$$

sendo válida no interior da esfera centrada em Q e que passa por Q' , ou seja para $|\vec{r} - \vec{Q}| < |\vec{Q} - \vec{Q}'|$, conforme figura II.1. Os coeficientes de Gaunt $C_{LL'L''}$ são dados por

$$C_{LL'L''} = \int Y_{L'(\hat{n})} Y_{L''(\hat{n})}^* Y_{L(\hat{n})} d\hat{n} = \sqrt{\frac{2L''+1}{4\pi}} C_{L'L}^{L''} \quad \text{II.5.3}$$

onde os coeficientes $C_{L'L}^{L''}$ foram tabelados em [36] e anulam-se para $m'' = m' - m$.

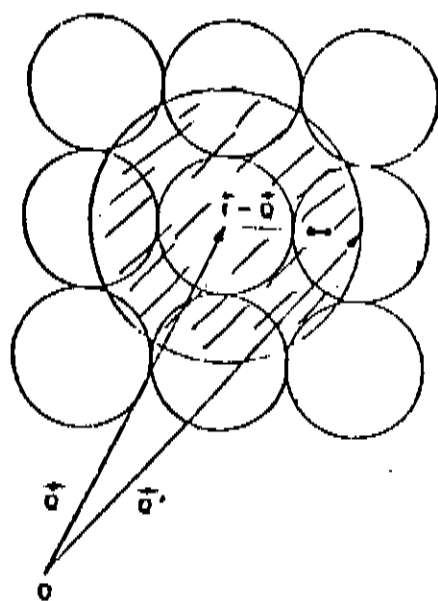


Figura 11.1 - A parte sombreada indica a região para a qual é válida a expansão 11.5.2

Nos interessa agora obter uma expansão para $n_L(\chi, \vec{r}-\vec{Q})$ em torno do sítio centrado em \vec{Q} no limite $\chi \rightarrow 0$, o qual é usado na aproximação das esferas atômicas onde aniquilamos a região intersticial. As funções de Neumann são dadas por [40]

$$\begin{aligned}
 n_L(\chi, \vec{r}-\vec{Q}) &= i^L Y_L(\hat{n}-\hat{Q}) n_L(\chi |\vec{r}-\vec{Q}|/S) & \text{II.5.4} \\
 &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{Q}|}{S} \right)^{L+1/2} (-1)^{L+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!} \frac{(\chi |\vec{r}-\vec{Q}|/S)^{2\nu-L-1/2} i^L Y_L(\hat{n}-\hat{Q})}{2^{2\nu-L-1/2} \Gamma(\nu-L+1/2)}
 \end{aligned}$$

onde S é o raio da esfera centrada em \vec{Q} . No limite $\chi \rightarrow 0$ podemos escrever

$$n_L(\chi, \frac{\vec{r}-\vec{Q}}{S}) \rightarrow \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \frac{\chi^{-L-1} (-1)^{L+1}}{2^{-L+1/2} \Gamma(-L+1/2)} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{Q}|}{S} \right)^{-L-1} i^L Y_L(\hat{n}-\hat{Q}), \quad \text{II.5.5}$$

ou seja,

$$n_L(\chi, \frac{\vec{r}-\vec{Q}}{S}) \xrightarrow{\chi \rightarrow 0} -(2L-1)!! \left| \frac{\vec{r}-\vec{Q}}{S} \right|^{-L-1} \chi^{-L-1} i^L Y_L(\hat{n}-\hat{Q}) \quad \text{II.5.6}$$

onde usamos

$$\Gamma(-\ell+1/2) = \frac{(-1)^\ell 2^\ell \sqrt{\pi}}{(2\ell-1)!!}$$

Passamos agora ao limite $\chi \rightarrow 0$, o segundo membro da equação (II.5.2). Inicialmente expressamos $J_L(\chi, r-Q')$ em termos de uma série de potências; o resultado é

$$j_L(\chi, \frac{\vec{r}-\vec{Q}}{s}) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\mu (\chi |\vec{r}-\vec{Q}|/s)^{2\mu+\ell}}{\mu! (2\ell+2\mu+1)!! 2^\mu} i^{\ell'} Y_L(\hat{r}-\hat{Q}) \quad \text{II.5.7}$$

Juntando (II.5.7) e (II.5.4), obtemos para o segundo membro de (II.5.2)

$$4\pi \sum_{L', L''} c_{LL'L''} i^{\ell'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') [i^{\ell''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}')]^* (-1)^{\ell''+1} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

$$\sum_{\mu\nu} \frac{(-1)^{\mu+\nu}}{\mu! \nu!} \frac{(\chi |\vec{r}-\vec{Q}'|/s)^{2\mu+\ell'}}{(2\ell'+2\mu+1)!!} \frac{(\chi |\vec{Q}-\vec{Q}'|/s)^{2\nu-\ell''+1}}{2^{2\nu-\ell''-1/2} \Gamma(\nu-\ell''-1/2+1)} \quad \text{II.5.8}$$

Tomando o limite $\chi \rightarrow 0$ vem

$$-4\pi \sum_{L', L''} c_{LL'L''} i^{\ell'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') [i^{\ell''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}')]^*$$

$$\cdot \chi^{\ell'-\ell''-1} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{Q}'|}{s} \right)^{\ell'} \left(\frac{s}{|\vec{Q}-\vec{Q}'|} \right)^{\ell''+1} \frac{(2\ell''-1)!!}{(2\ell'+1)!!} \quad \text{II.5.9}$$

Assim de (II.5.9) e (II.5.6) obtemos para (II.5.2) no limite $\chi \rightarrow 0$

$$\left(\frac{s}{|\vec{r}-\vec{Q}'|} \right)^{\ell'+1} i^{\ell'} Y_L(\hat{r}-\hat{Q}) = 4\pi \sum_{L', L''} c_{LL'L''} i^{\ell'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') [i^{\ell''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}')]^*$$

$$\cdot \chi^{\ell'+\ell-\ell''} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{Q}'|}{s} \right)^{\ell'} \left(\frac{s}{|\vec{Q}-\vec{Q}'|} \right)^{\ell''+1} \frac{(2\ell''-1)!!}{(2\ell'+1)!! (2\ell-1)!!} \quad \text{II.5.10}$$

e portanto no lado direito de (II.5.10) temos um termo $\chi^{l'+1-l''}$ o qual não se anula no limite $\chi \rightarrow 0$ somente se $l''=l'+1$; portanto os raios dos orbitais muffin-tin podem ser expressos pela expansão de um centro

$$\left(\frac{s}{|\vec{r}-\vec{Q}|}\right)^{l+1} Y_L(\hat{r}) = - \sum_{L'} \frac{j^{L'}}{2(2L'+1)} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{Q}'|}{s}\right)^{L'} Y_{L'}(\hat{r}) S_{\vec{Q}'L',\vec{Q}L} \quad \text{II.5.11}$$

onde

$$S_{\vec{Q}'L',\vec{Q}L} = g_{LL'} \left(\frac{s}{|\vec{Q}-\vec{Q}'|}\right)^{l'+1} \left[\sqrt{4\pi} i^{L''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}') \right]^* \quad \text{II.5.12}$$

que é exatamente a equação (II.4.9). Os coeficientes $g_{L'L}$ são dados por

$$g_{L'L} = - \frac{2(2L''-1)!! \sqrt{2L''+1}}{(2L'-1)!!(2L-1)!!} C_{L'L}^{L''} \quad \text{II.5.13}$$

com $l''=l'+1$ e $m''=m'-m$. O fator $[2(2l'+1)]^{-1}$ aparece explicitamente em (II.5.11) com o intuito de tornar as constantes de estrutura $S_{\vec{Q}'L',\vec{Q}L}$ uma matriz hermitiana.

Veremos agora a situação quando a cela primitiva contém h esferas centradas nas posições $\vec{Q}=\vec{Q}_t q$, com potenciais associados $v_t(|\vec{r}-\vec{Q}|)$. Designamos grupos de átomos idênticos em posições equivalentes por t , enquanto o conjunto h_t de átomos em um dado grupo designamos por q . Os raios das esferas chamamos de S_t , e na aproximação das esferas atômicas a soma dos volumes das esferas é igual ao volume da cela primitiva, ou

$$\sum_t \frac{4\pi}{3} S_t^3 h_t = \Omega \quad \text{II.5.14}$$

e definimos um raio médio S , dado por

$$\frac{4\pi}{3} S^3 h = \Omega \quad \text{II.5.15}$$

o qual será usado no cálculo das constantes de estrutura. Agora, por analogia com a equação (II.4.12), temos para a soma de Bloch dos orbitais $M\bar{I}$, na representação $tlqm$,

$$\Psi_{lq\ell m}^{\vec{k}}(\vec{n}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{lq\ell m}(\vec{n}-\vec{R}-\vec{Q}) \quad \text{II.5.16}$$

na qual podemos efetuar a expansão de um centro; isto significa repetir o procedimento anterior, com a diferença de que agora somamos sobre todos os sítios da cela primitiva, ou seja, efetuamos uma soma sobre $\vec{\Delta}$ (ver figura II.2). Assim, usando a expansão de um centro (II.5.11) podemos generalizar (II.4.13)

$$\Psi_{lq\ell}^{\vec{k}}(\vec{n}) = \Phi_{l\ell}(-l-1, \vec{n}-\vec{Q}) - \sum_{\ell'} \frac{\Phi_{l\ell'}(\ell', \vec{n}-\vec{Q}') \Phi_{l\ell}(-l-1)}{2(2\ell'+1) \Phi_{l\ell}(\ell')} S_{lq\ell', lq\ell}^{\vec{k}} \quad \text{II.5.17}$$

onde o primeiro termo corresponde a $\vec{R}=0$. As constantes de estrutura envolvem agora a soma sobre os demais sítios, ou seja $\vec{\Delta} = \vec{R} - (\vec{Q}' - \vec{Q})$.

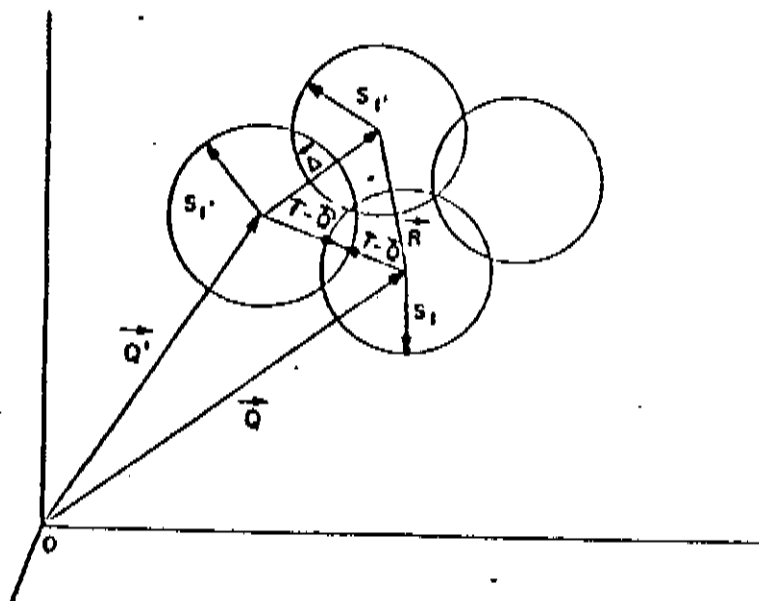


Figura II.2 - Vários átomos na cela primitiva. Ilustração da sobreposição das esferas atômicas e dos elementos envolvidos na expressão 11.5.20 para as constantes de estrutura.

Assim escrevemos (II.5.10) como

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left(\frac{s_k}{|\vec{R} - \vec{Q}|} \right)^{\ell+1} i^\ell Y_\ell(\hat{n} - \hat{Q}) = 4\pi \sum_{L', L''} C_{LL'L''} \sum_{\vec{\Delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} i^{\ell'} Y_{L'}(\hat{n} - \hat{Q}').$$

$$\cdot [i^{\ell''} Y_{L''}(\hat{R} + \hat{Q} - \hat{Q}')] \chi^{\ell'+\ell-\ell''} \left(\frac{|\vec{R} - \vec{Q}'|}{s_k} \right)^{\ell'} \left(\frac{s}{|\vec{R} + \vec{Q} - \vec{Q}'|} \right)^{\ell+1} \frac{(2\ell''-1)!!}{(2\ell'+1)!!(2\ell-1)!!} \quad \text{II.5.18}$$

onde trocamos $|\vec{r} - \vec{Q}|$ e $|\vec{r} - \vec{Q}'|$ pelos seus valores máximos S_t e $S_{t'}$, pois a dependência radial está em Φ , expressa por meio de ψ e ϕ , as quais são obtidas resolvendo-se numericamente a equação radial de Schrödinger; assim

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} i^\ell Y_\ell(\hat{n} - \hat{Q}) = - \sum_{L'} \frac{i^{\ell'} Y_{L'}(\hat{n} - \hat{Q}')}{2(2\ell'+1)} S_{\vec{k}}^{\vec{R}} \quad \text{II.5.19}$$

onde as constantes de estrutura são

$$S_{\vec{k}}^{\vec{R}} = \left(\frac{S_t}{s} \right)^{\ell+1} \left(\frac{S_{t'}}{s} \right)^\ell g_{LL'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{Q}' - \vec{Q})} L_{\vec{Q}' - \vec{Q}, LL'}^{\vec{k}} \quad \text{II.5.20}$$

com os coeficientes $g_{LL'}$ dados por (II.5.13) e

$$L_{\vec{\Delta}, LL'}^{\vec{k}} \equiv \sum_{\vec{\Delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} \left(\frac{s}{|\vec{\Delta}|} \right)^{\ell+1} \sqrt{4\pi} (i^{\ell''} Y_{L''}(\hat{\Delta}))^* \quad \text{II.5.21}$$

As constantes de estrutura dadas por (II.5.20) são analisadas no apêndice I. Por ora devemos observar que a solução do problema da estrutura de bandas de compostos, através do método linear, faz-se como descrito na seção II.4, com os elementos de matriz dados pelas equações (II.4.19) e (II.4.21) onde substituí-

mos $L \rightarrow Ltq$. O restante do formalismo linear é generalizado de forma similar, assim para o caráter l de um estado temos

$$C_{\lambda lm}^{\vec{k}} = \sum_{mq} \left[|A_{m\vec{k}}^{\lambda q l}|^2 + \langle \Phi_{\nu\lambda l}^2 \rangle |B_{m\vec{k}}^{\lambda q l}|^2 \right] \quad \text{II.5.22}$$

e a projeção l da densidade de estados nas esferas do tipo t é (ver eq. II.4.28)

$$N_{\lambda l}(E) = \sum_m \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{Bt} d^3\vec{k} C_{\lambda lm}^{\vec{k}} \delta(E - E_m(\vec{k})). \quad \text{II.5.23}$$

A densidade eletrônica (eq. II.4.39) em cada esfera é dada portanto por

$$4\pi\rho_t(n) = n_t^{-1} \sum_l \left\{ \Phi_{\nu\lambda l}^2(n) m_{\lambda l} + 2\Phi_{\nu\lambda l}(n) \dot{\Phi}_{\nu\lambda l}(n) \int_{E_{\nu l}}^{E_f} 2N_{\lambda l}(E)(E - E_{\nu l}) dE + \left[\Phi_{\nu\lambda l}^{\circ 2}(n) + \Phi_{\nu\lambda l}(n) \ddot{\Phi}_{\nu\lambda l}(n) \right] \int_{E_{\nu l}}^{E_f} 2N_{\lambda l}(E)(E - E_{\nu l})^2 dE \right\}. \quad \text{II.5.24}$$

onde $n_{\lambda l}$ é o número de elétrons no estado l na esfera t ,

$$m_{\lambda l} \equiv 2 \int_{E_{\nu l}}^{E_f} N_{\lambda l}(E) dE \quad \text{II.5.25}$$

sendo que o fator 2 nas expressões acima provém da soma sobre spins. Observe-se que no caso de sistemas com polarização de spin podemos separar as densidades ρ^\uparrow e ρ^\downarrow o que nos permite calcular autoconsistentemente os potenciais nas esferas t para elétrons com spin up e spin down.

Nos dois capítulos subsequentes, apresentaremos os resultados da aplicação do método linear, apresentado nesta parte, para o cálculo da estrutura eletrônica do Pd, Fe e dos compostos Pd₃Fe e Pd₃FeH. Antes de finalizar o capítulo porém, iremos tecer alguns comentários a respeito do formalismo que ora apresentamos.

Uma das primeiras aplicações do método linear de orbitais muffin-tin, na aproximação das esferas atômicas, foi um cálculo autoconsistente (com aproximação da densidade local para o funcional da densidade) dos parâmetros de rede de equilíbrio, dos módulos de rigidez, bem como momentos magnéticos e susceptibilidades de spin de 33 metais elementares, K-Cu, Rb-Ag e Cs-Au [5,41]. Os resultados estando em boa concordância com a experiência e com os resultados conseguidos através do emprêgo do método KKR, o qual apresenta solução numérica bem mais complexa. Inúmeros cálculos tem sido realizados também em compostos metálicos como o Pd₃Sn [20], LaSn₃ [42], FeTi [43], ligas de Heusler [44], etc. Assim, propriedades do estado fundamental, como energia de coesão, calores de formação, pressão total etc., tem sido obtidas bem como propriedades magnéticas e térmicas destes compostos.

Além disso, com a extensão do método linear para o cálculo de estados de superfície [18], efetuaram-se diversos estudos da superfície de metais simples como o Ni, por exemplo [45,46]. Onde verificou-se um incremento no momento magnético de superfície da ordem de 10% em relação ao de volume. Podemos ver portanto que nos últimos anos vários cálculos de propriedades coesivas e magnéticas de metais e seus compostos tem sido realizados com sucesso, usando-se os métodos lineares e aproximação local para o funcional da densidade.

Recentemente Andersen e colaboradores [5] mostraram como os métodos lineares, especificamente o método linear de orbitais muffin-tin [LMT0], podem ser transformados de forma exata em uma base mínima para um método de ligação forte (Tight Binding) de primeiros princípios. Nesta versão híbrida TB-LMT0, as integrais de 'hopping' são fatoradas em produtos de parâmetros de potencial

atômico e as assim chamadas integrais de 'hopping' canônicas, as quais dependem somente da estrutura. Uma vantagem deste novo formalismo é o fato de podermos tratar um potencial muffin-tin geral, não esférico-simétrico de forma mais simples que o método TB empírico (ou método de Huckel [47]) tradicional [48].

Resultados recentes em semicondutores como o Si e Ge [49,50], obtidos com o método híbrido TB-LMTO mostraram que apenas um pequeno número de orbitais (5 orbitais por átomo) é necessário para se efetuar cálculos de estrutura de bandas, possibilitando inclusive o cálculo da energia total. Isto reflete, portanto, a eficácia dos métodos lineares neste campo e abre perspectivas promissoras para cálculos de estrutura eletrônica de materiais semicondutores e seus compostos.

RESULTADOS PARA A LIGA Pd₃Fe NA FASE ORDENADA

III.1 - INTRODUÇÃO

Ligas de Pd-Fe incluem vários compostos, dentre os quais o Pd₃Fe tem sido objeto de diversos estudos experimentais concernentes a propriedades térmicas [11], magnéticas [12-14,51-53] bem como de hidrogenação [54], tanto na fase ordenada como na desordenada.

O Pd₃Fe em sua fase ordenada tem a estrutura do Cu₃Au [55] a qual consiste em uma rede fcc com átomos de Fe nos vértices e átomos de Pd nas faces (fig. III.1). O parâmetro de rede para este composto é $a=3.849\text{Å}$ [13], o qual foi usado em nossos cálculos. O Pd₃Fe tem despertado interesse em virtude de suas propriedades pouco usuais. Apesar de sua simetria cúbica, um comportamento peculiar desta liga é a considerável anisotropia na dispersão de ondas de spin, como observado por Stirling et al [56]. Esta anisotropia não pode ser explicada por um modelo magnético localizado nem por um modelo itinerante, mas um modelo misto como proposto por Yamada e Shimizu [57] parece capaz de explicar este comportamento.

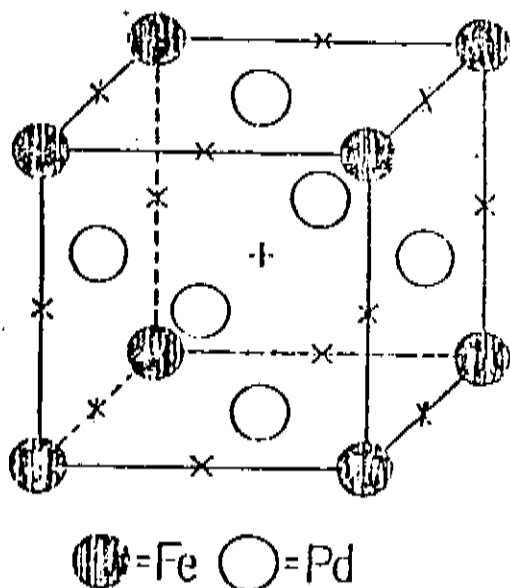


Fig. III.1

O efeito Mössbauer foi usado por Tsurin e Men'Shikov [14] para medir os momentos magnéticos locais nos sítios de Pd e Fe. Na fase ordenada os momentos magnéticos encontrados foram $0.57 \mu_B$ nos sítios de Pd e $2.70 \mu_B$ nos sítios de Fe. A transição para a fase desordenada aumenta o valor do momento magnético nos sítios de Fe para $3.00 \mu_B$ e decresce seu valor para $0.34 \mu_B$ nos sítios de Pd. Bechman et al [11] realizaram medidas de calor específico no Pd_3Fe . Para a fase ordenada o coeficiente linear do calor específico encontrado foi de $\gamma = 8.17 \text{ mJ/molK}^2$, o que corresponde a 0.867 estados/eV-átomo, para a densidade de estados na energia de Fermi. Para o Pd_3Fe desordenado o valor de γ encontrado foi de 11.28 mJ/molK^2 o que corresponde a 1.196 estados/eV-átomo para a densidade de estados na energia de Fermi. Assim, pode-se ver a necessidade de um cálculo da estrutura de bandas para essa liga, o qual nos ajudará a decidir a respeito dos mecanismos responsáveis pelo comportamento peculiar deste sistema, bem como permitir uma comparação entre resultados teóricos com dados experimentais.

Neste capítulo apresentamos os resultados de um cálculo da estrutura eletrônica do Pd_3Fe ordenado usando o método linear de orbitais MT de Andersen (na aproximação das esferas atômicas) apresentado no capítulo anterior. Usamos o método inicialmente para obter a estrutura de bandas dos metais puros Pd e Fe, a qual foi obtida autoconsistentemente, dando-nos assim uma densidade de carga que usamos para iniciar um cálculo paramagnético do Pd_3Fe . A densidade de carga convergida do Pd_3Fe foi usada para a inicialização dos cálculos no Pd_3Fe ferromagnético, o que nos permitiu enfim a obtenção de resultados teóricos que comparamos com a experiência.

III.2 - RESULTADOS PARA OS METAIS Pd E Fe

Desde que o Pd [58-62] e o Fe [60,63] foram objetos de intensos estudos teóricos e experimentais, nosso interesse principal aqui é apenas apresentar os resultados para estes metais, com o objetivo de obter uma idéia clara da contribuição de cada um para a estrutura eletrônica da liga Pd₃Fe. Os cálculos foram realizados para os metais Pd e Fe na estrutura fcc e supomos o Fe como não-magnético.

Na tabela III.1 mostramos a configuração atômica inicial, os raios de Wigner-Seitz e os zeros muffin-tin do potencial (V_{mtz}), para cada elemento. Esses dados são necessários para a obtenção dos parâmetros do potencial desta tabela. Estes parâmetros foram obtidos de forma autoconsistente, com momento angular máximo $l=2$, e as integrações no espaço k foram feitas com o uso do método tetraédrico com 182 pontos k na zona irredutível de Brillouin (ver apêndice III). Os valores E_{V_1} foram escolhidos como o centro de gravidade da parte ocupada da respectiva banda. Podemos observar a partir da tabela III.1 que as bandas d do Pd e Fe são bem mais estreitas do que as bandas s e p ; além disto vê-se que o parâmetro de distorção é pequeno para bandas d , o que já salientamos ocorrer para metais de transição no capítulo II. As bandas de energia para os metais puros Pd e Fe podem ser obtidas a partir destes parâmetros e das constantes de estrutura da rede fcc. As figuras III.2 e III.3 mostram a estrutura de bandas obtidas para o Pd e Fe respectivamente. A estrutura de bandas do Pd é similar a obtida por Mueller et al [59] e Moruzzi et al [60], sendo a diferença apenas um pequeno deslocamento nas bandas de energia. A estrutura de bandas obtida para ambos os metais mostra a estrutura

		Pd	Fe
Z		46	26
configuração		4d ¹⁰	3d ⁶ 4s ²
S(a.u.)		2.873	2.662
V _{MTZ} (Ry)		-0.755	-0.780
E _v (Ry)	s	-0.435	-0.421
	p	-0.239	-0.243
	d	-0.328	-0.135
w(-)(Ry)	s	0.080	0.165
	p	0.863	1.007
	d	-0.011	0.047
10S $\bar{\Phi}^2$ (Ry)	s	3.217	3.765
	p	3.086	3.462
	d	0.342	0.302
$\bar{\Phi}(\ominus)/\bar{\Phi}(\oplus)$	s	0.857	0.859
	p	0.696	0.689
	d	0.047	-0.013
$\langle \bar{\Phi}_l^2 \rangle^{1/2}$ (Ry)	s	4.367	5.076
	p	5.988	6.536
	d	0.910	0.811

Tabela III.1 - Parâmetros do potencial para o Pd e Fe (fcc, paramagnético), obtidos com potenciais autoconsistentes. Mostramos também o número atômico, a configuração inicial, os raios de Wigner-Seitz (S), e os zeros muffin-tin para cada caso.

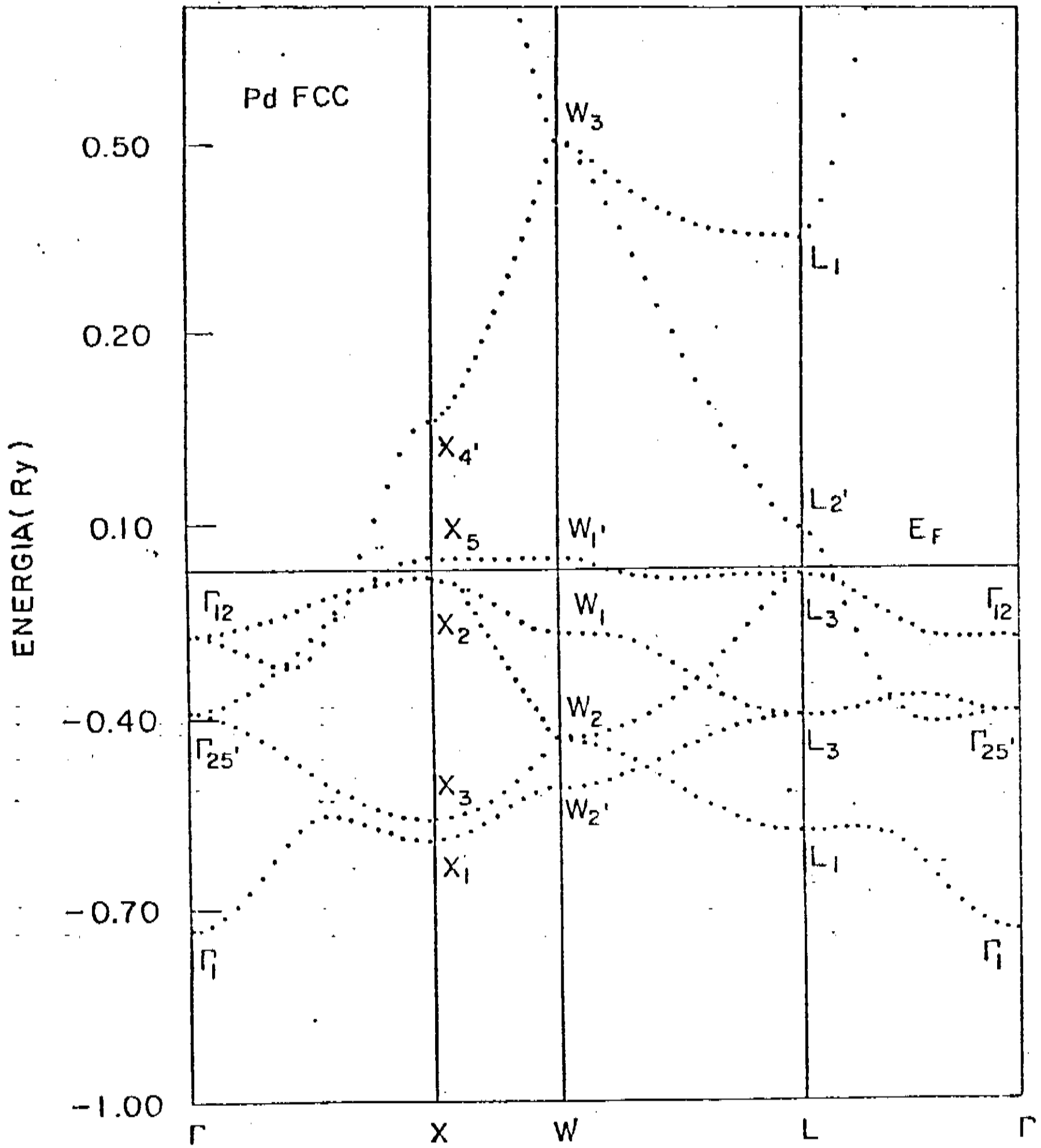


Figura III.2- Estrutura de bandas do Pd ao longo de algumas direções de alta simetria da zona de Brillouin da rede fcc.

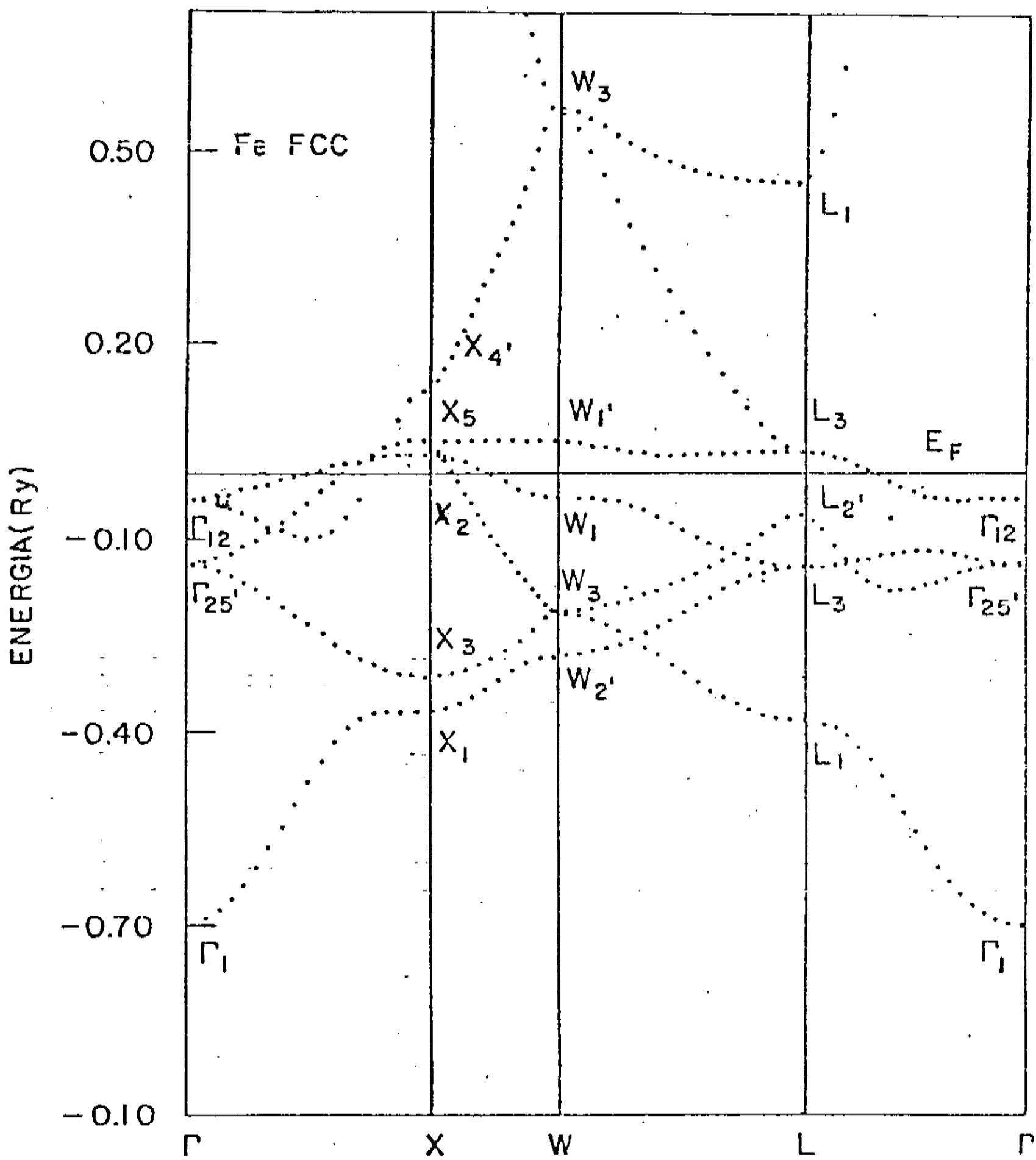


Figura III.3 - Bandas de energia do Fe (paramagnético) ao longo de linhas de simetria da zona de Brillouin fcc.

eletrônica típica dos metais de transição. Em ambos os metais a energia de Fermi encontra-se no meio da banda d e no caso do Pd ela se desloca mais para o topo da referida banda.

Na tabela III.2 mostramos alguns parâmetros teóricos para o Pd e Fe. Percebe-se claramente que a contribuição dominante para a densidade de estados na energia de Fermi é de elétrons d. Para o Pd incluímos também valores experimentais e teóricos do coeficiente linear do calor específico. As diferenças nos valores de γ indica que nosso potencial cristalino difere dos potenciais obtidos por outros autores. Desde que estamos trabalhando com metais de transição, a posição das bandas s, p e d, é mais sensível à variações no potencial. Isto significa que pequenas variações no potencial alteram a posição do nível de Fermi, e é bem conhecido que metais de transição com rede fcc, possuem um pico na densidade de estados próximo ao topo da banda d, onde localiza-se o nível de Fermi no Pd. Na figura III.4 mostramos a densidade de estados para o Pd e dela podemos ver que pequenas variações no nível de Fermi levam a alterações substanciais na densidade de estados nesta energia, $N(E_F)$, o que explica a discrepância entre os diversos valores de γ na tabela III.2. As massas intrínsecas μ_i das bandas, para o Pd e Fe, estão dispostas na tabela III.5. Podemos ver que não existem diferenças apreciáveis para as larguras das bandas s e p para estes metais. Entretanto, vemos que a banda d do Fe é mais estreita do que a banda d do Pd, o que corresponde a estados mais localizados espacialmente no Fe.

Nas figuras III.4 e III.5 mostramos a densidade de estados para o Pd e Fe, obtidas usando-se 182 pontos k na zona de

	Pd (fcc)	Fe (fcc)
$E_F - V_{MTZ}$ (Ry)	0.584	0.762
$N(E_F)$	39.20	30.60
$N_s(E_F)$	0.31	0.15
$N_p(E_F)$	0.55	0.75
$N_d(E_F)$	38.30	29.70
γ_{theo} (mJ/molK ²)	6.70	5.23
	5.37 ^a	
	5.32 ^b	
	5.67 ^c	
γ_{exp} (mJ/molK ²)	9.42	
n (elétrons/spin)	10	8
n_s (" ")	0.67	0.72
n_p (" ")	0.65	0.85
n_d (" ")	8.68	6.43

a-ref. 58

b-ref. 59

c-ref. 60

Tabela III.2 - Parâmetros teóricos para o Pd e Fe. $N_1(E_F)$ e $n_1(E_F)$ são as densidades e número estados projetadas por átomo. $N_1(E_F)$ em estados/átomo Ry.

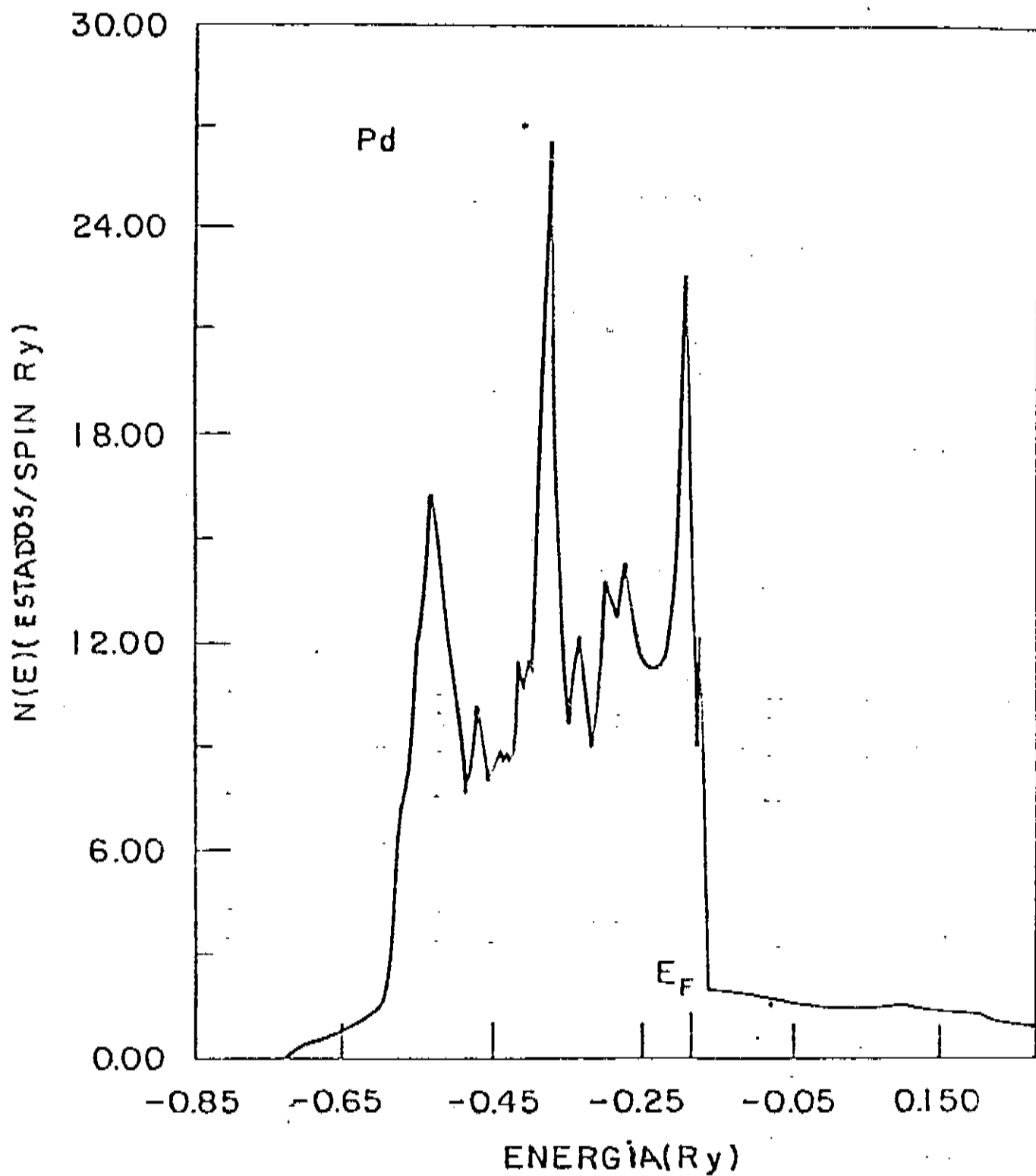


Figura III.4 - Densidade de estados total, $N(E)$, para o Pd.

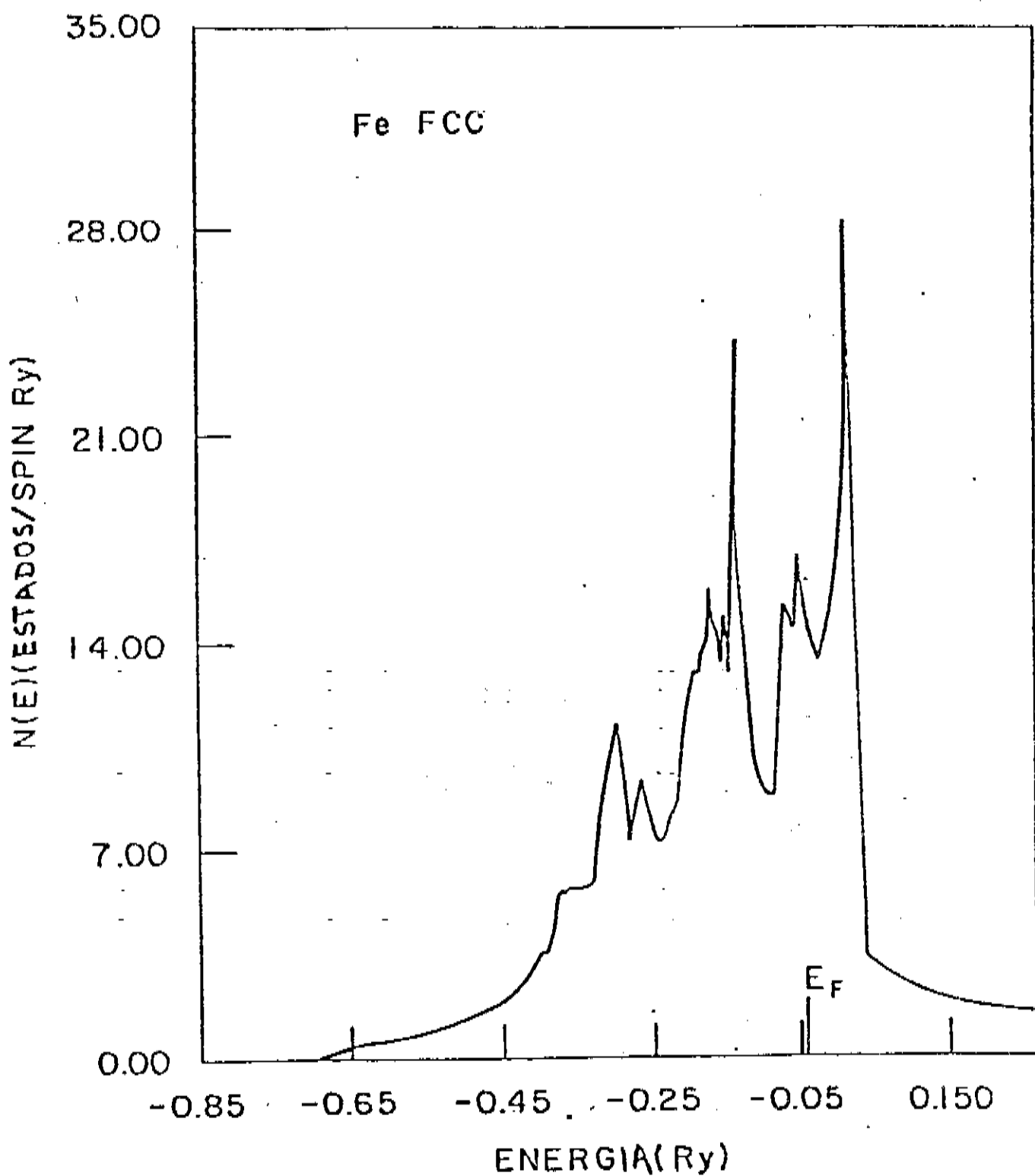


Figura III.5 - densidade de estados total, $N(E)$, para o Fe (fcc, paramagnético).

Brillouin irredutível, empregando-se o método tetraédrico (apêndice II). Para o Pd o nível de Fermi encontra-se em um pico da densidade de estados, o que fornece um alto valor para $N(E_F)$. Para o ferro a energia de Fermi está em uma depressão da densidade de estados o que diminui o valor de $N(E_F)$. O critério de instabilidade de Stoner pode ser analisado com os resultados obtidos, usando-se os parâmetros de Stoner $I(E_F)$ dados por Gunnarsson [64]. Para o Pd encontramos um resultado próximo ao limite, ou seja $N(E_F)I(E_F) \approx 1$, o que mostra estar o Pd entre os limites do para e ferromagnetismo. O valor $N(E_F)$ obtido para o Fe mostra que o Fe paramagnético é instável com respeito à formação do estado ferromagnético. Na próxima seção veremos que os resultados para o Pd e Fe podem fornecer uma idéia da contribuição de cada elemento para a estrutura eletrônica do Pd_3Fe .

III.3 - A LIGA Pd_3Fe ORDENADA

III.3.1 - FASE PARAMAGNÉTICA

Calculamos primeiro o Pd_3Fe na fase paramagnética. Como ponto de partida usamos as densidades de carga e potenciais do Pd e Fe puros obtidos na seção anterior. Para o cálculo da liga consideramos as esferas que envolvem os átomos de Pd e Fe do mesmo tamanho, sendo o raio das esferas determinado pela equação 11.5.15 onde $\Omega = a^3$, com a sendo o parâmetro de rede. Assim $S = 2.843a.u.$, e a superposição das esferas atômicas neste caso é $0.075a$ entre as esferas de Pd-Pd e Pd-Fe. Os resultados do cálculo autoconsis-

tente para o Pd_3Fe paramagnético são mostrados na tabela III.3. Uma comparação destes parâmetros para o Fe e Pd no composto com aqueles obtidos para os cristais de Fe e Pd puros mostra pouca variação. Isto é uma indicação de que, quando da passagem de metais puros para o Pd_3Fe ordenado, alterações sutis ocorrem nas condições de contorno para o potencial cristalino em cada sítio, de sorte que não se produza alterações drásticas observáveis. A partir dos parâmetros do potencial da tabela III.3 e das constantes de estrutura para a rede cúbica simples com 4 átomos na base (3 átomos de Pd e 1 de Fe), podemos obter a estrutura de bandas do Pd_3Fe , a qual mostramos na figura III.6, e que servirá para compararmos com as bandas do Pd_3Fe ferromagnético, bem como para uma análise dos efeitos da transição ordem - desordem na estrutura eletrônica da liga na fase paramagnética, o que está feito no capítulo VI.

Na figura III.7 mostramos a densidade de estados total para o Pd_3Fe e as projeções d nos sítios do Pd e Fe, obtida usando-se os parâmetros da tabela III.3 e calculada com 165 pontos k na zona irredutível de Brillouin (igual número de pontos foi usada na autoconsistência). Com a ajuda das figuras III.3 e III.4 vemos que a predominância do Pd manifesta-se através da posição da energia de Fermi no topo da banda d como no Pd puro. Como poderíamos esperar a densidade de estados é devida principalmente ao Pd, para energias abaixo de E_F (energia de Fermi), enquanto que a estrutura na densidade de estados, para energias acima de E_F , deve-se principalmente ao Fe. A densidade de estados encontrada no nível de Fermi foi $N(E_F) = 154.7$ estados/cela unitária Ry, o que for-

		Pd	Fe
$E_V(\text{Ry})$	s	-0.500	-0.508
	p	-0.364	-0.398
	d	-0.350	-0.239
$W(-)(\text{Ry})$	s	0.159	0.153
	p	1.036	0.938
	d	0.019	0.044
$10S\bar{\Phi}^2(-)(\text{Ry})$	s	3.323	3.119
	p	3.237	2.952
	d	0.358	0.221
$\bar{\Phi}(-)/\bar{\Phi}(+)$	s	0.862	0.854
	p	0.708	0.686
	d	0.068	-0.011
$\langle \bar{\Phi}_V^2 \rangle^{1/2}(\text{Ry})$	s	4.630	4.115
	p	6.410	5.650
	d	0.963	0.653

Tabela III.3 - Parâmetros do potencial para o Pd₃Fe ordenado paramagnético. Raio de Wigner-Seitz médio $S = 2.843 \text{ a.u.}$

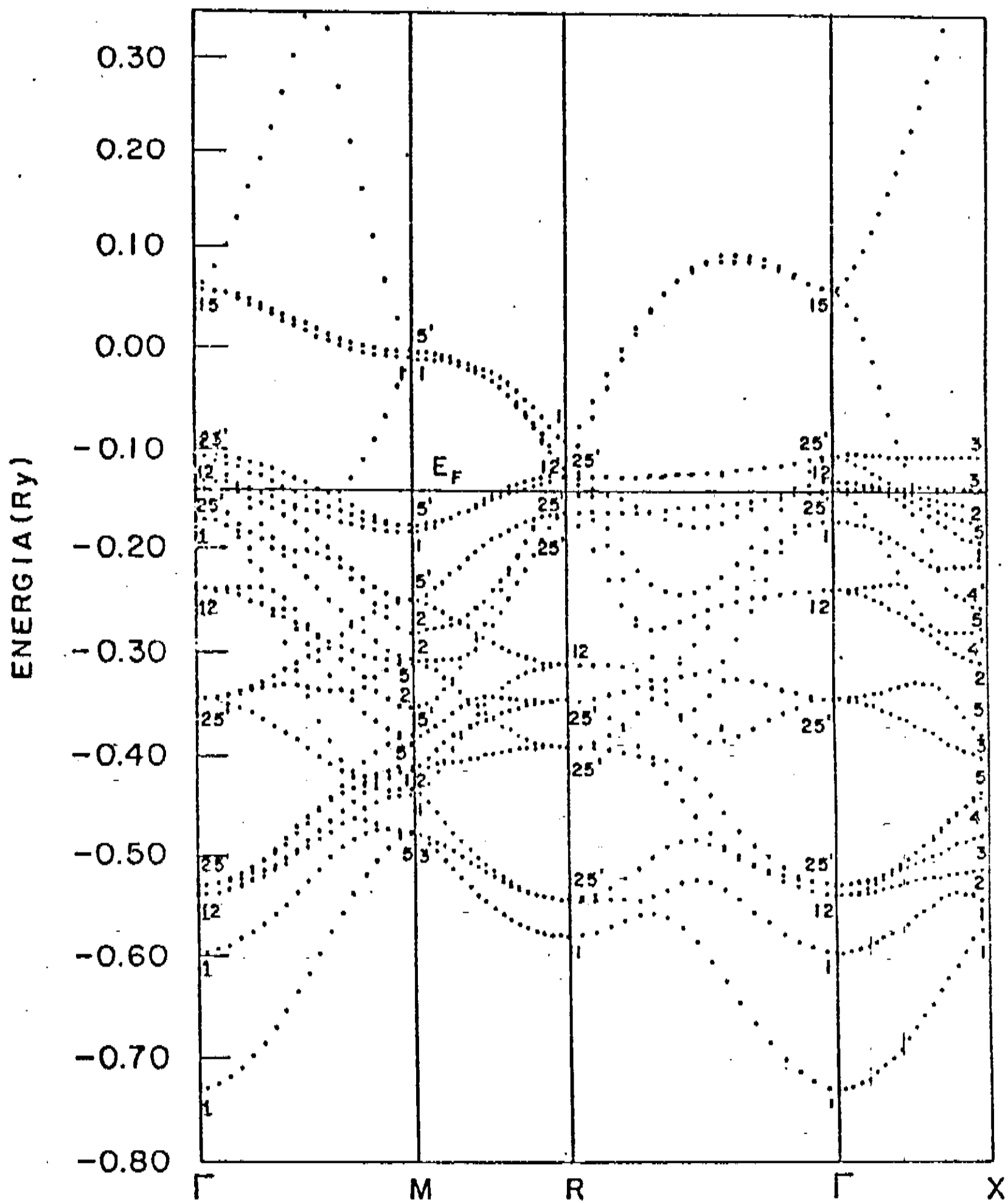


Figura III.6 - Estrutura de bandas, ao longo de algumas direções de simetria da zona de Brillouin cubica simples, para o Pd₃Fe considerado como paramagnético.

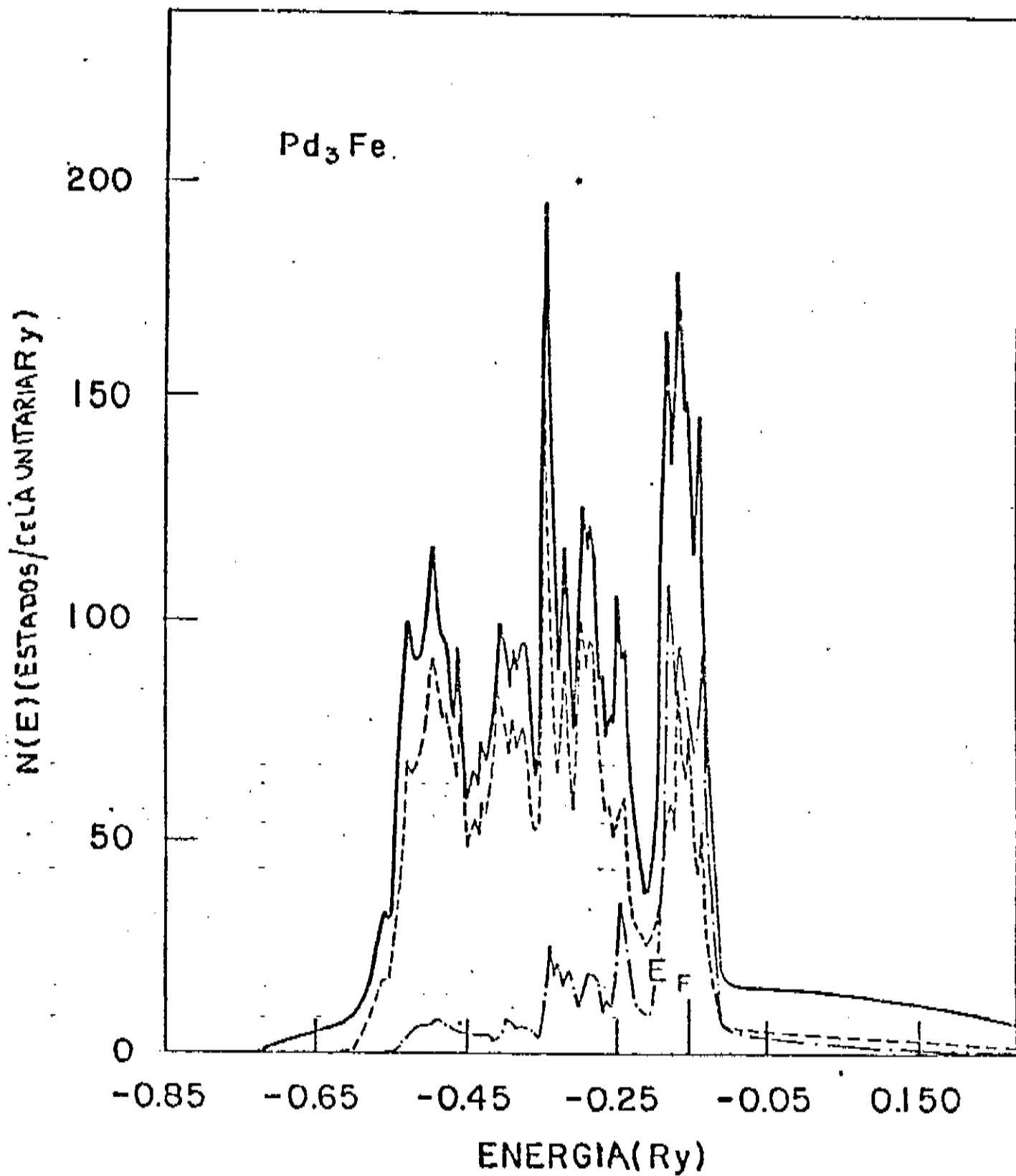


Figura III.7 - Densidade de estados total, $N(E)$, e projeções d ($l=2$), nos sítios de Pd (linha tracejada) e Fe (linha traço-ponto), para o Pd₃Fe paramagnético.

nece um valor muito alto para o coeficiente linear do calor específico, $\gamma = 26.4 \text{ mJ/molK}^2$. Este alto valor de $N(E_F)$ mostra através do uso do critério de Stoner que o estado paramagnético é instável com relação à formação do estado ferromagnético, ou seja, obtivemos $N(E_F)I(E_F) > 1$, onde estimamos $I(E_F)$ para o Pd_3Fe usando-se os parâmetros de Stoner dos elementos constituintes, tomados do trabalho de Gunnasson [64]. Isto mostra claramente que o Pd_3Fe é ferromagnético.

III.3.2 - FASE FERROMAGNÉTICA

Nesta seção apresentamos os resultados do cálculo da estrutura eletrônica do Pd_3Fe com polarização de spin. Usamos os cálculos paramagnéticos convergidos da seção precedente como ponto de partida e a parametrização de Barth-Hedin (apêndice III) para o potencial de correlação e troca (sendo que os cálculos paramagnéticos precedentes foram realizados usando-se a parametrização de Hedin-Lundqvist). O cálculo foi feito com o parâmetro de rede experimental e aqui tomamos igualmente $S = 2.843 \text{ a.u.}$. Os potenciais foram obtidos de forma autoconsistente com uma malha de 220 pontos \vec{k} na zona de Brillouin irredutível. Os potenciais e cargas convergidos mostraram pouca transferência de carga entre os sítios.

O excesso de carga obtido nos sítios de Fe foi de $0.0169e$. Os parâmetros do potencial obtidos para o caso spin-polarizado estão dispostos na tabela III.4. Observamos que os valores paramagnéticos (tabela III.3) são intermediários aos valores de

		Pd		Fe	
		↓	↑	↓	↑
$E_V(\text{Ry})$	s	-0.408	-0.502	-0.498	-0.521
	p	-0.348	-0.380	-0.386	-0.393
	d	-0.339	-0.335	-0.280	-0.311
$w(-)(\text{Ry})$	s	0.156	0.166	0.149	0.126
	p	1.027	1.058	0.933	0.890
	d	0.030	0.010	0.133	0.002
$105 \bar{\Phi}^2(-)(\text{Ry})$	s	3.332	3.324	3.140	3.073
	p	3.240	3.247	2.965	2.898
	d	0.365	0.358	0.256	0.195
$\bar{\Phi}(-) \bar{\Phi}(+)$	s	0.862	0.862	0.834	0.851
	p	0.708	0.710	0.686	0.680
	d	0.072	0.062	0.045	-0.028
$\langle \bar{\Phi}_V^2 - \bar{y}_2 \rangle (\text{Ry})$	s	4.651	4.673	4.149	4.016
	p	6.410	6.451	5.650	5.494
	d	0.975	0.957	0.733	0.609

Tabela III.4 - Parâmetros do potencial para o Pd_3Fe ferromagnético. $S = 2.843 \text{ a.u.}$

spin up e down desta tabela. Esta diferença nos parâmetros do potencial refletem o fato de que elétrons com spin up e down sentem diferentes potenciais efetivos. Assim as condições de contorno nas diferentes esferas tem diferentes valores para cada direção de spin. Os potenciais autoconsistentes spin-polarizados fornecem as bandas de energia mostradas na figura III.8 para elétrons com spin down e na figura III.9 para elétrons com spin up, calculadas ao longo de algumas direções de simetria da zona de Brillouin para a estrutura cúbica simples (sc) com 4 átomos na cela unitária. Podemos ver que as bandas para spin up estão quase completamente preenchidas, ao passo que para spin down as bandas encontram-se parcialmente vazias. Na direção ΓX , para ambas as direções de spin, podemos ver próximo ao nível de Fermi, algumas bandas 'chatas', as quais são oriundas da dobra da direção XW , da rede fcc, na direção ΓX da rede sc. Estas bandas 'chatas' na direção XW da estrutura fcc, podem ser visualizadas nos resultados para o Pd e Fe (figs. III.2 e III.3) puros e também aparecem na direção ΓX no caso do Pd_3Fe paramagnético (fig. III.6). Para elétrons com spin up, temos uma destas bandas muito próxima da energia de Fermi, a $-4.1mRy$ de E_F . Para elétrons com spin down a separação de bandas desloca as bandas chatas para cima da energia de Fermi, na região de estados desocupados. Com isso podemos constatar que a banda chata presente no Pd (estrutura fcc), a qual torna-se quadruplicamente degenerada quando dobramos o Pd fcc em Pd_3Pd na estrutura sc, sofre uma quebra na degenerescência quando trocamos o quarto Pd por um átomo de Fe sendo novamente separada devido a polarização de spin (figs. III.8 e III.9).

Na tabela III.5 mostramos as massas intrínsecas para as

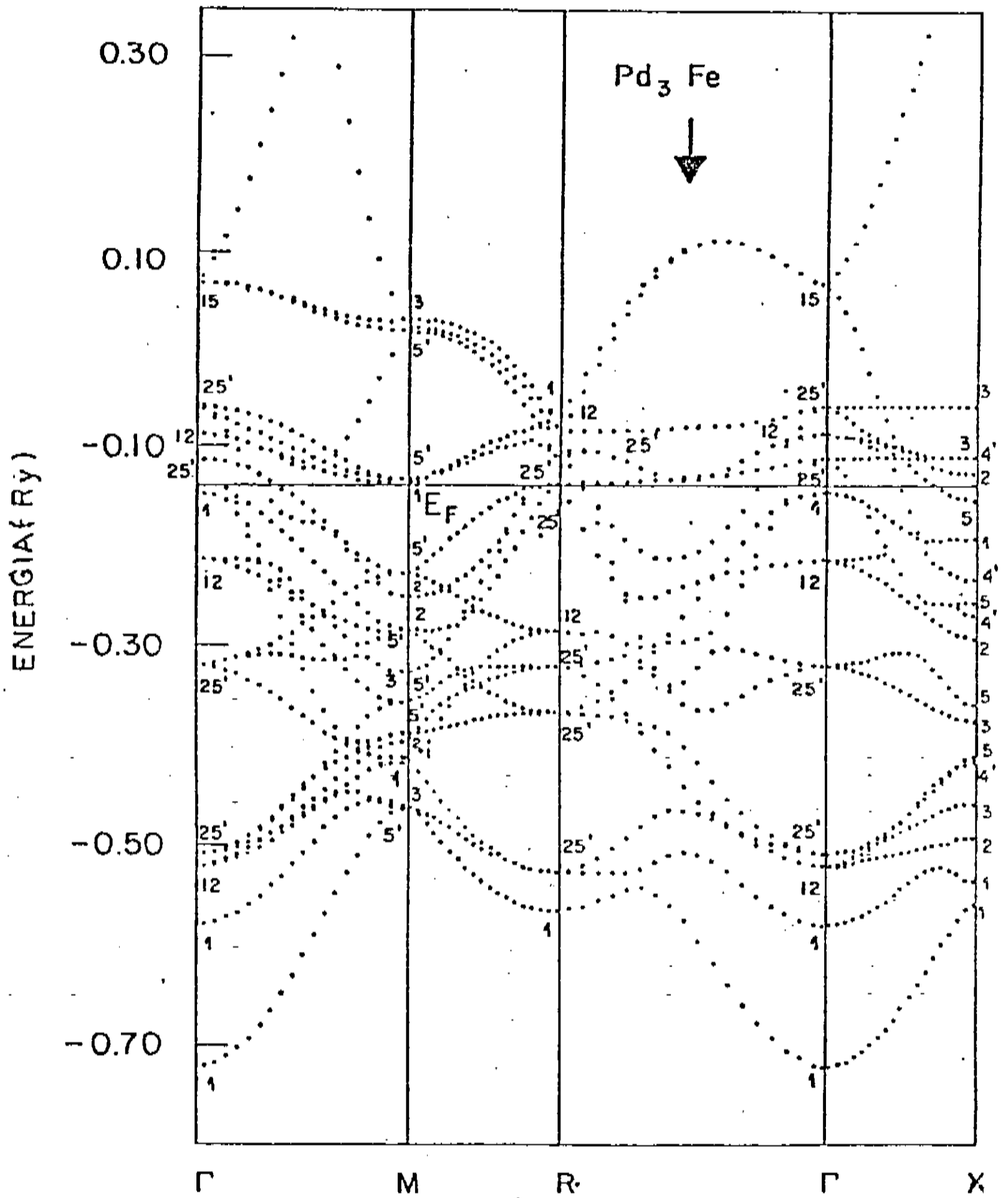


Figura III.8 - Estrutura de bandas, para elétrons com spin down, ao longo de algumas direções da zona de Brillouin da rede cúbica simples, para o Pd_3Fe ferromagnético.

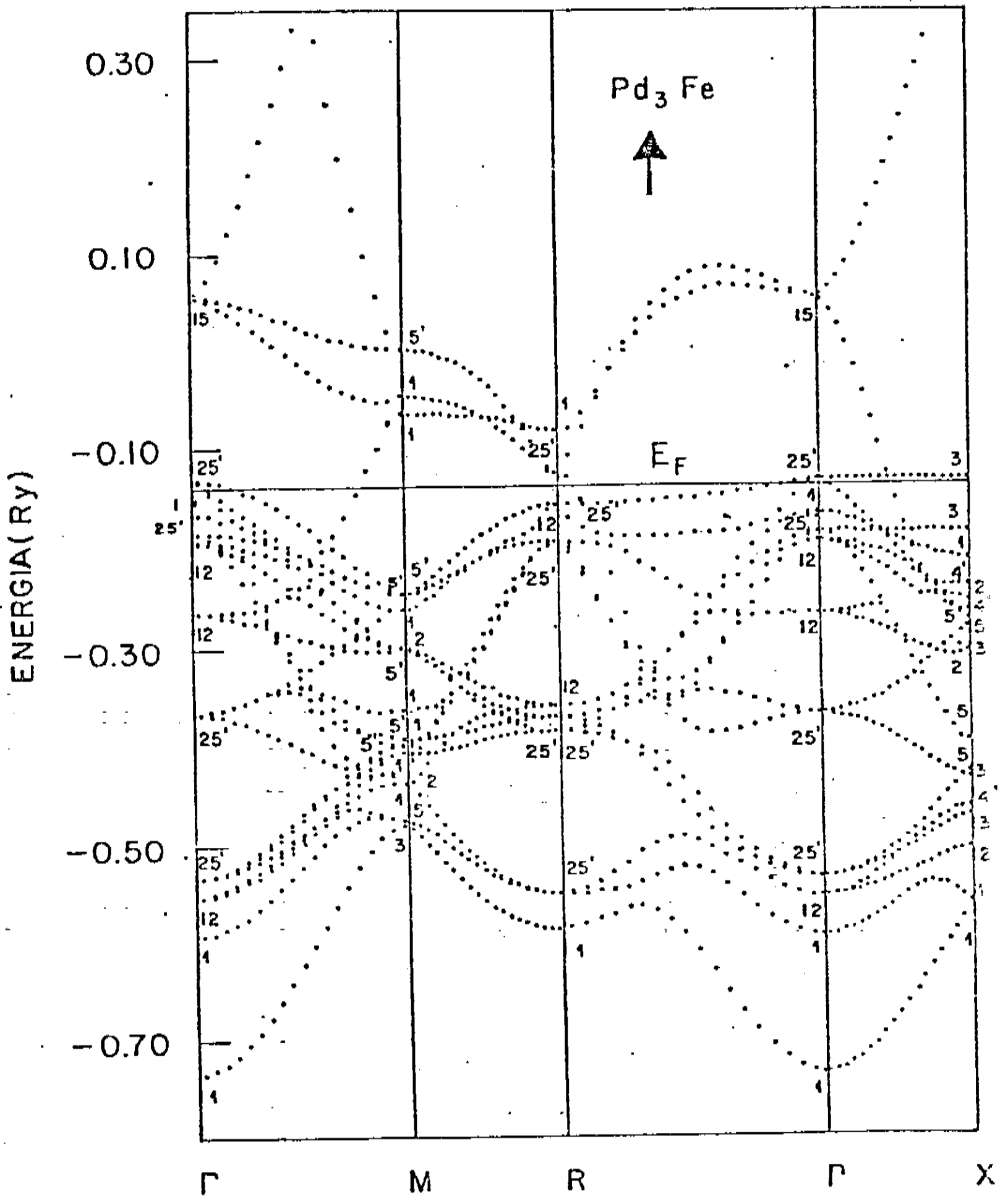


Figura III.9 - Bandas de energia de elétrons com spin up, ao longo de linhas de simetria da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3Fe ferromagnético.

bandas do Pd e Fe puros e para a liga Pd₃Fe nas fases para e ferromagnética. Notamos que na formação do composto intermetálico (paramagnético) ocorre um alargamento da banda d do Pd, enquanto que a banda do Fe torna-se mais estreita, quando comparadas as bandas dos metais puros. Isto pode ser interpretado observando-se que ao passarmos dos metais puros para o composto, o espaçamento entre átomos de Fe aumenta, estreitando portanto as bandas, ao passo que a distância entre átomos de Pd é menor o que alarga as bandas nos sítios ocupados por este elemento. No caso spin polarizado podemos ver que os elétrons com spin up tem bandas mais estreitas em ambos os tipos de sítios, o que mostra uma maior localização destes elétrons.

Os estados de elétrons d com spin up estão preenchidos e a contribuição destes estados para a densidade de estados (DOS) na energia de Fermi é baixa, o que pode ser observado nas figuras III.10 e III.11, as quais mostram a DOS nos sítios de Pd e Fe. Na seção anterior vimos que o caso paramagnético fornece um pico para a DOS no nível de Fermi. Agora observamos que a polarização de spin resulta numa separação das bandas up e down posicionando a energia entre os picos da DOS para spin up e down. Essa redução de $N(E_F)$ resulta em boa concordância entre o valor calculado de γ (coeficiente linear do calor específico) e seu valor experimental.

Das figuras III.10 e III.11 podemos constatar que no Pd₃Fe ferromagnético os elétrons encontram-se delocalizados como nos metais puros Pd e Fe. No entanto, no composto, observamos que nos sítios do Pd (fig. III.10a) e Fe (fig. III.11a) os elétrons com spin up formam uma banda d comum, ao passo que elétrons com spin

	s	p	d
Pd	0.753	0.835	7.077
Fe	0.751	0.875	9.425
Pd ₃ Fe (paramagnético)			
Pd	0.747	0.826	6.906
Fe	0.796	0.910	11.338
Pd ₃ Fe (ferromagnético)			
↑	0.747	0.826	6.896
Pd			
↓	0.745	0.825	6.793
↑	0.807	0.923	12.657
Fe			
↓	0.790	0.905	10.637

Tabela III.5 - Massas intrínsecas para o Pd e Fe puros e para o Pd₃Fe para o paramagnético e ferromagnético.

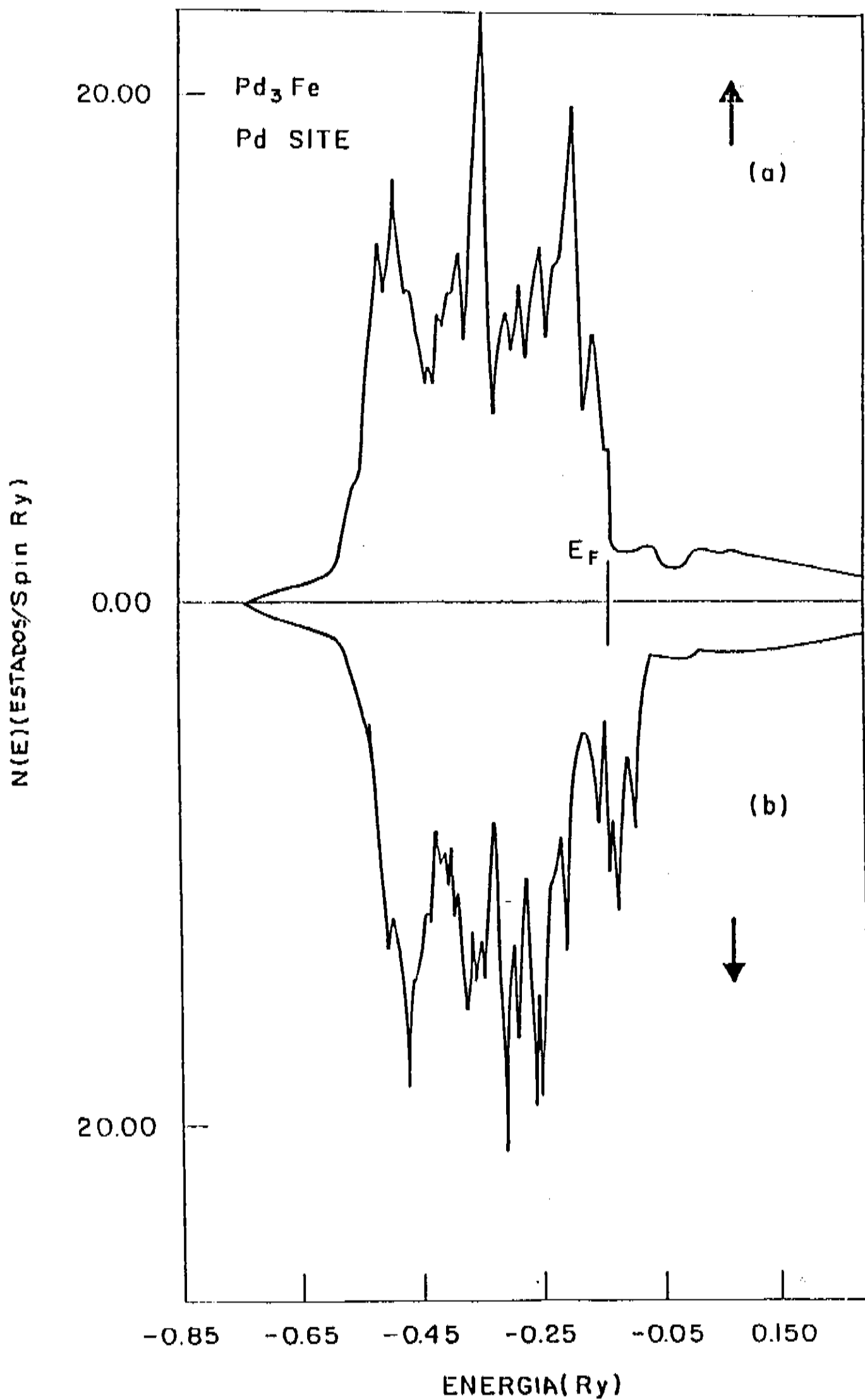


Figura III.10.- Densidade de estados total nos sítios de Pd: a)elétrons com spin up, b)elétrons com spin down.

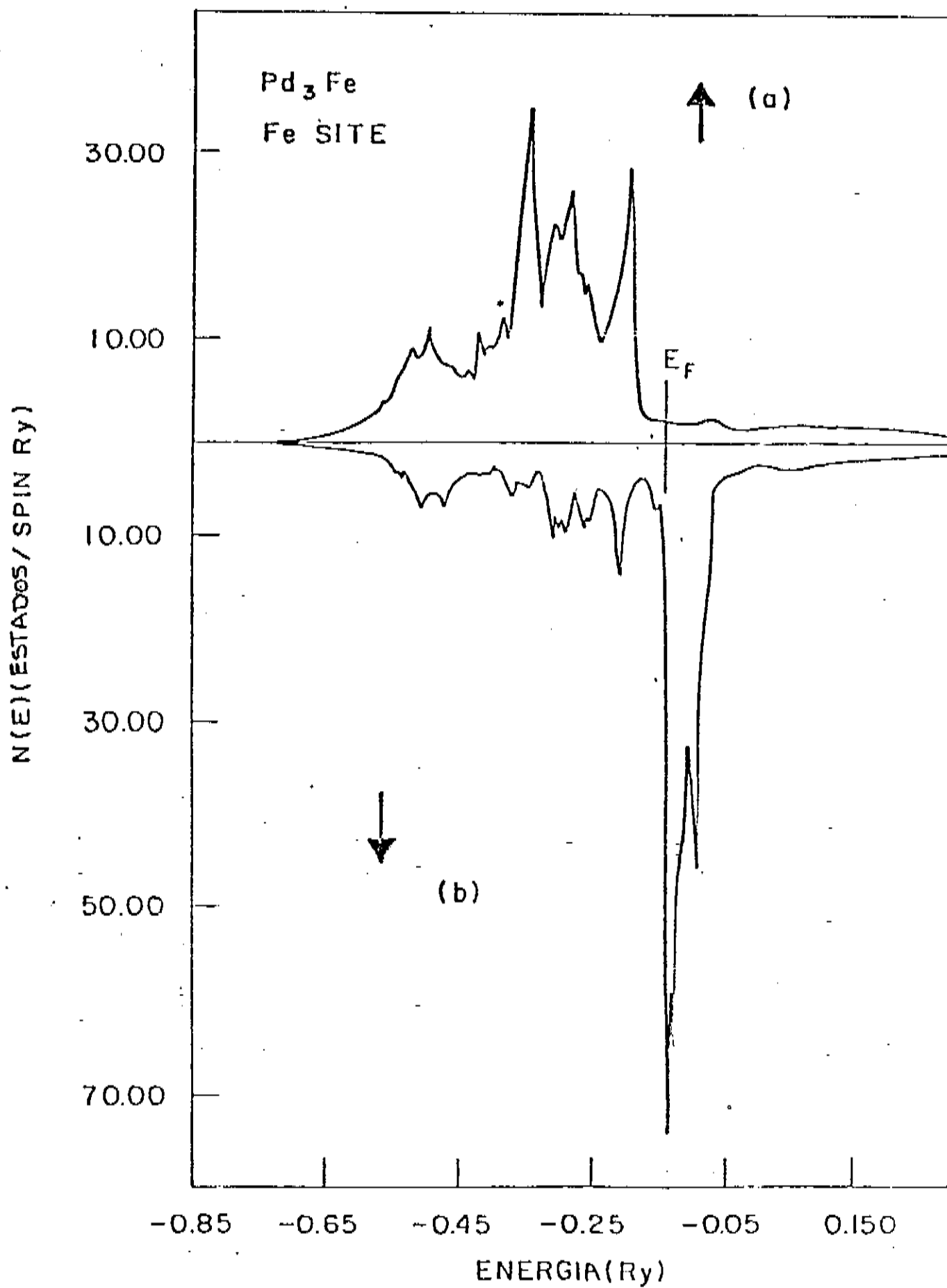


Figura III.11 - Densidade de estados total nos sítios de Fe: a)elétrons com spin up, b)elétrons com spin down.

down são quase que completamente excluídos dos sítios de Fe (fig. 11.11b), o que produz um momento magnético localizado nos sítios de Fe. Portanto temos a formação de momentos magnéticos bem localizados a partir de elétrons completamente delocalizados (ou itinerantes), como observado por Kübler et al [65-67] para ligas de Heusler.

Na tabela III.6 apresentamos alguns parâmetros teóricos obtidos para o Pd_3Fe com polarização de spin. A contribuição para a DOS no nível de Fermi, $N(E_F)$, e o número de estados $n(E_F)$ são devidos principalmente a elétrons d e a magnetização em ambos os sítios mostra uma concordância razoável com a experiência. Nos sítios do Fe o valor teórico da magnetização é maior do que valor experimental, enquanto que nos sítios de Pd o valor encontrado foi menor. As discrepâncias entre nossos valores e os experimentais podem ser atribuídas ao uso da aproximação de von Barth e Hedin para o funcional da densidade no caso spin polarizado. Como tentamos descrever a competição entre magnetismo e ligação metálica, uma descrição melhor para a correlação poderia ter sido usada, como a densidade de energia de correlação e troca de Vosko-Wilk-Nusair [68], a qual tem-se mostrado como uma descrição adequada para efeitos de correlação à densidades eletrônicas encontradas em metais de transição [63]. Entretanto, talvez seja necessário ir além da aproximação local para a densidade [69], para se obter melhores resultados para esta liga. O fato de não incluirmos o acoplamento spin-órbita pode também ser responsável por alguma discrepância entre teoria e experiência.

As densidades de estados projetadas, $N_j(E)$, mostram que a maior contribuição no nível de Fermi, provém de estados d. Em

	Pd		m	Fe		III
	↓	↑	↑-↓	↓	↑	↑-↓
$n(\text{elétrons / spin})$	4.81	5.19	0.38	2.44	5.54	3.10
$n_s(\text{ " " })$	0.32	0.31	-0.01	0.33	0.34	0.01
$n_p(\text{ " " })$	0.36	0.33	-0.03	0.39	0.40	0.02
$n_d(\text{ " " })$	4.13	4.52	0.40	1.70	4.80	3.07
$N(\text{EF})(E_F^{\uparrow}/\text{spin Ry})$	5.31	2.68		18.47	2.09	
$N_s(\text{EF})(\text{ " " " })$	0.05	0.20		0.05	0.26	
$N_p(\text{EF})(\text{ " " " })$	0.46	0.50		0.25	0.54	
$N_d(\text{EF})(\text{ " " " })$	4.80	1.98		18.17	1.29	
$N(\text{EF})(E_F^{\uparrow}/\text{atom Ry})$	8.00			20.56		
$N(\text{EF})(E_F^{\uparrow}/\text{CELAUNITARIA Ry})$			44.56			
$\gamma_{\text{theo}}(\text{mJ/molK}^2)$			7.61			
			4.97			
$\gamma_{\text{exp}}(\text{mJ/molK}^2)$			8.17			
$E_F(\text{Ry})$			-0.1298			
$V_{\text{MT}_2}(\text{Ry})$	-0.757	-0.760		-0.740	-0.737	

a-ref. 70

Tabela III.6 - Parâmetros teóricos para o Pd₃Fe ferromagnético calculados com os potenciais autoconsistentes convergidos com 220 pontos k na zona de Brillouin.

ambos os sítios a contribuição de estados com spin down é considerável, sendo que a DOS total em E_F mostra que a contribuição dos sítios de Fe é quase três vezes maior que a proveniente dos sítios de Pd. Na figura III.12 mostramos a densidade de estados total para o Pd_3Fe , na qual podemos ver que a energia de Fermi encontra-se num vale da DOS. A densidade de estados total por cela unitária no nível de Fermi é $N(E_F) = 44.5$ estados/cela unitária Ry o que dá um coeficiente linear do calor específico de $\gamma = 7.61 \text{ mJ/molK}^2$, em boa concordância com o valor experimental, o qual também é mostrado na tabela III.6. Uma comparação com o resultado de Fletcher [70] ($\gamma = 4.97 \text{ mJ/molK}^2$ para um cálculo sem autoconsistência) mostra que a autoconsistência para o potencial fornece resultados melhores quando comparados à experiência. O fator de melhoria, α , para o calor específico é definido por

$$\gamma = \gamma_0 (1 - \alpha)$$

onde γ é o resultado experimental para o calor específico (em unidades de DOS) e $\gamma_0 = N(E_F)$ é o valor teórico calculado. Para o valor calculado de $N(E_F)$ estimamos $\alpha = 0.0736$, enquanto que Fletcher obteve $\alpha = 0.644$. Em nossos cálculos consideramos efeitos de muitos corpos através do uso do potencial de correlação e troca. Entretanto o fator de melhoria α , inclui outros efeitos de muitos corpos, como a interação elétron-fônon, que não incluímos em nossos cálculos.

Na figura III.13 mostramos a intersecção da superfície de Fermi do Pd_3Fe spin polarizado com os planos principais de simetria da rede cúbica simples. A superfície de Fermi mostrada

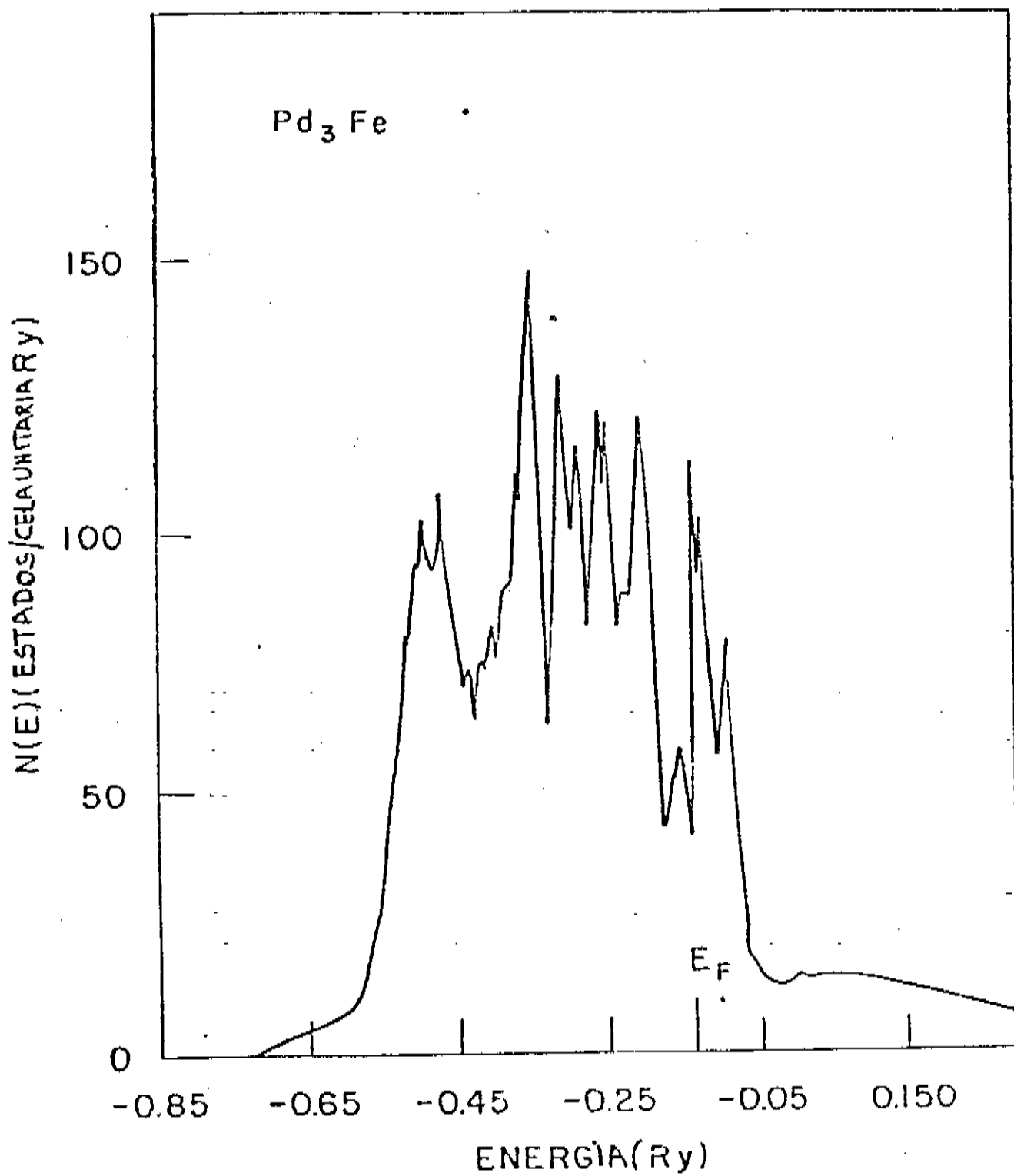


Figura III.12 - Densidade de estados total para o Pd_3Fe ferromagnético.

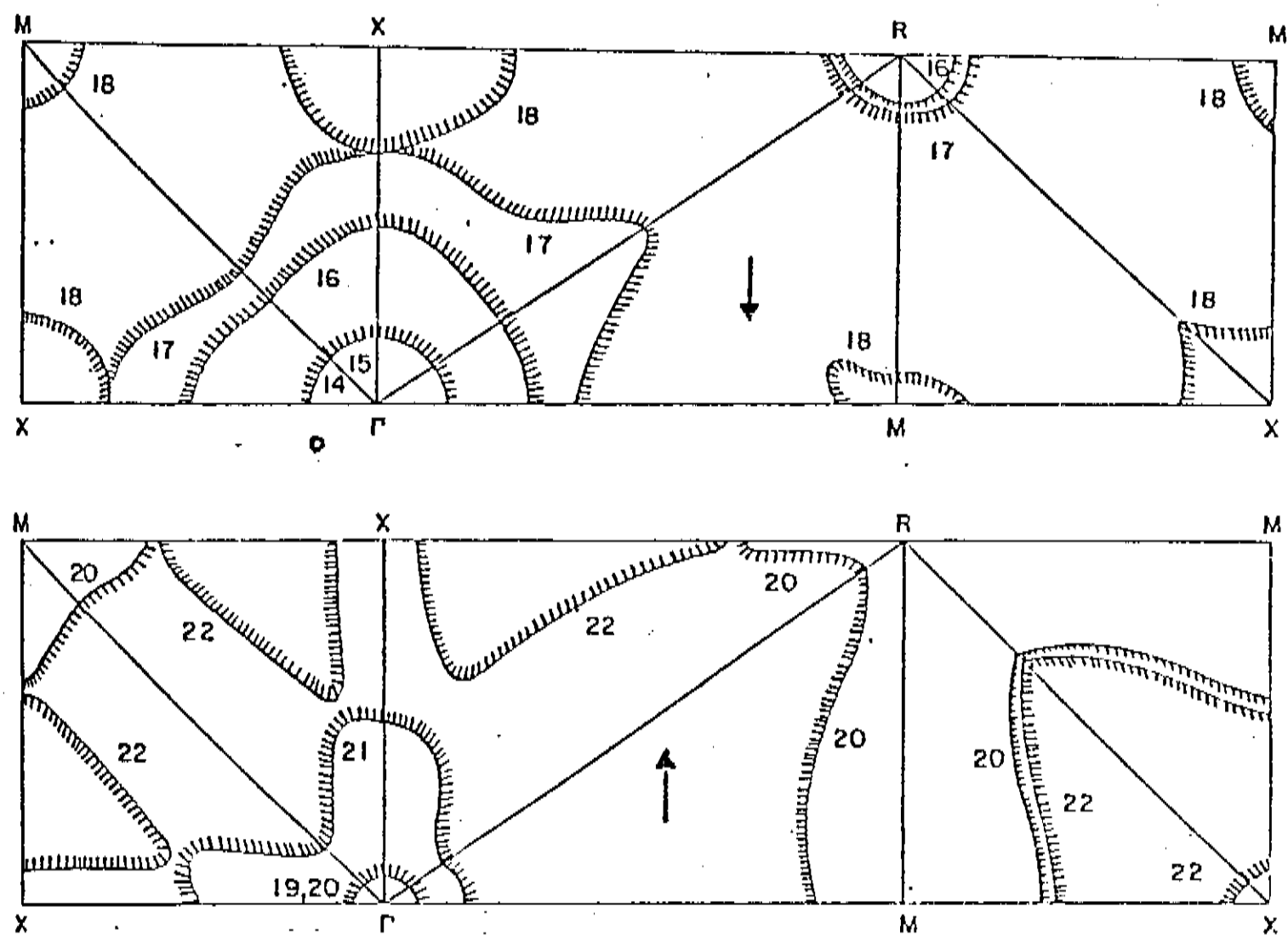


Figura 111.13 - Seções transversais da superfície de Fermi, para ambas direções de spin, do Pd₃Fe ferromagnético, ao longo de planos de alta simetria da zona de Brillouin da rede cúbica simples. A parte hachurada indica o lado ocupado. Os números indicam as bandas envolvidas.

apresenta algumas similaridades com um cálculo APW (sem autoconsistência) de Fletcher [70], mas mostra também algumas diferenças. De acordo com nossa discussão anterior a respeito do valor de $N(E_F)$ e do valor obtido para γ , acreditamos ter uma boa descrição das bandas próximo ao nível de Fermi.

Um fato surpreendente que emerge de nossos cálculos é a inexistência, na superfície de Fermi, de um tubo de buracos ao longo da direção ΓX , para ambas as direções de spin, a qual existe no composto similar Pd_3Sn [20] e que se acreditava existir no Pd_3Fe . Ao contrário, podemos ver tubos de buracos ao longo da direção MR , oriundos da vigésima banda up. Esta é uma banda pura do Pd e que provém da dobra da superfície de Fermi do Pd (estrutura fcc) na estrutura cúbica simples do Pd_3Fe , com algumas distorções. Com o objetivo de nos assegurarmos que pequenas variações em E_F não alteram a superfície de Fermi drasticamente, efetuamos um cálculo da superfície de Fermi para variações de E_F em torno de $\pm 7mRy$, e não encontramos nenhuma variação substancial. Isto ajuda a confirmar nosso pressuposto de que temos uma boa descrição das bandas em E_F .

A superfície de Fermi de elétrons com spin up tem uma maior contribuição de elétrons da banda d do Pd (bandas 19-21). A banda 22 é de caráter d com 70% de contribuição de estados do Pd. Esta parte da superfície de Fermi tem porções ao longo da direção ΓX que podem ser conectadas pelos vetores (100) e (110). Na superfície de Fermi para elétrons com spin down as bandas 14 a 16 são de caráter d e são contribuições puras do Pd. As bandas 17 e 18 tem 30% de caráter d do Fe e portanto podemos constatar uma maior contribuição do Fe para a superfície de Fermi neste caso.

Com os resultados obtidos neste capítulo lançamos alguma luz sobre o problema da estrutura eletrônica do Pd_3Fe . Vimos que a autoconsistência do potencial com a inclusão de efeitos de muitos corpos (correlação e troca), resultou em dados teóricos plenamente compatíveis com os experimentais. Explicamos a formação dos momentos magnéticos localizados através de elétrons itinerantes (depopulação de uma espécie de elétrons em um determinado sítio) bem como obtivemos um resultado importante como a superfície de Fermi. Entretanto devemos inquirir a respeito não só da estrutura eletrônica da liga na fase desordenada, bem como a respeito da influência do hidrogênio nas propriedades eletrônicas, magnéticas e térmicas da liga, nas quais já ganhamos algum avanço. Estas questões interessantes são abordadas nos próximos capítulos.

CAPÍTULO IV

INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO Pd₃Fe

IV.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo iremos investigar as modificações produzidas na estrutura eletrônica do Pd₃Fe devido a absorção de hidrogênio. Nos últimos anos, a absorção de hidrogênio por metais e ligas metálicas tem despertado interesse em possíveis aplicações tecnológicas, como o armazenamento de hidrogênio por exemplo. Como consequência, estudos teóricos de hidrogênio em metais e ligas tem sido realizados, onde questões como a natureza das interações H-metal e H-H são abordadas, bem como modificações nas propriedades eletrônicas e magnéticas destes materiais hidrogenados [71-84]. Uma grande quantidade de trabalhos experimentais tem se voltado para estes aspectos e também para aplicações tecnológicas [85]. Algumas dessas aplicações referem-se por exemplo ao armazenamento de hidrogênio por matrizes metálicas, para uso em bombas calorimétricas químicas, como eletrodos em células combustíveis ou em aplicações em energia solar. Devido a capacidade de absorção de hidrogênio apresentada pelo composto Pd₃Fe [13,55,86-87], fica claro a importância de analisarmos a influência deste elemento nas propriedades físicas da liga Pd₃Fe.

É sabido que ligas de Pd₃Fe são capazes de absorver hidrogênio através de carga eletrolítica e que o hidreto ternário resultante retém a estrutura do Pd₃Fe com o parâmetro de rede praticamente inalterado [13,86]. Na estrutura do Pd₃Fe identificamos dois tipos de sítios intersticiais octaédricos, um localizado no centro da cela unitária cúbica convencional, onde o octaedro é

formado por seis átomos de Pd, e portanto com uma vizinhança local idêntica ao do Pd metálico. O outro octaedro é formado por dois átomos de Fe e quatro átomos de Pd, sendo estes últimos dispostos num mesmo plano. Estes sítios intersticiais localizam-se no meio das arestas do cubo (ver figura III.1). É bem conhecido o facto de que o Pd é capaz de absorver fortemente hidrogênio e que o Fe não o absorve; assim em bases geométricas, podemos inferir que os sítios octaédricos intersticiais localizados no centro do cubo são mais favoráveis à ocupação por átomos de H do que os sítios centrados nas arestas do cubo. Esta hipótese é suportada pelo facto que na fase desordenada do Pd₃Fe, a qual tem uma estrutura fcc com os sítios ocupados aleatoriamente por átomos de Pd e Fe com concentrações $c = 0.75$ e $1-c = 0.25$ respectivamente, não existe absorção apreciável de hidrogênio [86]. Isto pode ser atribuído à pequena probabilidade de ocorrência de sítios octaédricos sem átomos de Fe como primeiros vizinhos. Em virtude dos fatos acima mencionados, modelamos nossos cálculos com o hidreto Pd₃FeH com o hidrogênio colocado no sítio octaédrico localizado no centro do cubo, pois esta posição é a mais provável de ser ocupada.

Os potenciais de um elétron foram obtidos de forma auto-consistente com uma malha de 220 pontos k, tanto na fase para como na ferromagnética usando-se o método tetraédrico para integrações na zona de Brillouin. O parâmetro de rede tomado foi o valor experimental para o Pd₃Fe, $a = 3.849\text{Å}$ e as esferas em torno dos átomos de Pd e Fe foram consideradas de mesmo volume, com raios $S = 2.8189a.u.$. Para as esferas em torno dos átomos de H usamos o valor $S_H = 1.3308a.u.$. A superposição resultante entre as esferas atômicas foi de $0.070a$ entre as esferas de Pd e H ; $0.068a$ para as esferas de Pd - Pd e Pd - Fe (onde a é o parâmetro de rede). Sendo que as esferas de Fe e H não se superpõem. Para esta escolha

de esferas os potenciais e cargas convergidos para o caso com polarização de spin mostraram pequena transferência de carga entre os vários sítios, sendo o excesso de carga 0.0705e e 0.0873e para os sítios de Pd e Fe respectivamente. Comparando estes valores com a transferência de carga observada na liga pura (0.0169e de excesso de carga nos sítios de Fe), podemos ver que no hidreto a transferência de carga é maior. Isto indica que o hidrogênio age como uma fonte de carga para os átomos de Pd e Fe. Esta transferência de carga eletrônica altera drasticamente a distribuição eletrônica, propriedades magnéticas e térmicas da liga como veremos adiante. Na próxima seção discutimos os resultados para o hidreto considerado como paramagnético e na seção IV.3 analisamos os resultados para o Pd₃FeH ferromagnético.

IV.2 - Pd₃FeH - CÁLCULO PARAMAGNÉTICO

A primeira questão que queremos responder é: a absorção de hidrogênio altera a estrutura eletrônica do Pd₃Fe a ponto de estabilizar a fase paramagnética do Pd₃FeH? Com este propósito realizamos um cálculo do Pd₃FeH considerado como paramagnético. Como ponto de partida usamos as densidades de carga convergidas para o Pd₃Fe paramagnético do capítulo anterior, e a densidade de carga atômica do hidrogênio. Os parâmetros do potencial convergidos são mostrados na tabela IV.1, de onde podemos observar uma sensível diferença entre os parâmetros nos sítios de Pd e Fe (metais de transição) e nos sítios de H, o que atesta as diferentes condições de contorno nos sítios de hidrogênio. Notamos que, ao passarmos da liga Pd₃Fe para o hidreto, as alterações nas condições de contorno nos sítios de Fe e Pd não são drásticas (ver tabela III.3), e que as alterações observadas são mais proeminentes

	Pd	Fe	H
$E_V(\text{Ry})$			
s	-0.544	-0.497	-0.596
p	-0.401	-0.387	-0.363
d	-0.344	-0.204	-0.335
$W(-)(\text{Ry})$			
s	0.195	0.174	0.036
p	1.087	0.978	4.539
d	0.021	0.045	11.350
$10s \bar{\Phi}_{(-)}^2(\text{Ry})$			
s	3.432	3.206	8.979
p	3.340	3.033	12.397
d	0.383	0.232	15.390
$\bar{\Phi}(-)/\bar{\Phi}(+)$			
s	0.865	0.856	0.767
p	0.712	0.688	0.669
d	0.067	-0.012	0.626
$\langle \bar{\Phi}_V \rangle_{2^{-1/2}}(\text{Ry})$			
s	4.854	4.273	7.810
p	6.578	5.814	22.220
d	1.002	0.673	40.810

Tabela IV.1 - Parâmetros do potencial para o Pd₃FeH paramagnético. Raios de Wigner-Seltz: $S_{\text{Pd}} = S_{\text{Fe}} = 2.8189 \text{ a.u.}$; $S_{\text{H}} = 1.3308 \text{ a.u.}$

nos sítios de Pd, o que comprova ser maior a interação entre os átomos de Pd e H. Também ocorre um alargamento das bandas s, p e d (alguns por cento apenas) nos sítios de Pd e Fe sendo este alargamento maior nas bandas do Pd.

Na figura IV.1 apresentamos a densidade de estados (DOS) nos sítios de Pd, Fe e H, obtidas usando-se os parâmetros da tabela IV.1 com 220 pontos k na zona de Brillouin irredutível da estrutura cúbica simples com cinco átomos na base. Podemos ver desta figura que a contribuição do Fe para a DOS total se manifesta principalmente para energias em torno e acima da energia de Fermi, enquanto que as contribuições do Pd localizam-se em energias abaixo de E_F . Nos sítios de H vemos uma pequena contribuição em energias bem baixas, que é devida principalmente a estados s. Estes resultados para a DOS do hidreto pode ser comparado com os resultados para a liga como segue (ver figura III.7): quando passamos da liga para o hidreto ocorre um aumento na DOS em E_F nos sítios de Fe, enquanto que diminui nos sítios de Pd. No caso do hidreto aparece uma estrutura na DOS nos sítios do Pd para energias na faixa de $-0.850Ry$ a $-0.650Ry$, a qual tem um caráter hibridizado s-d, o que alarga portanto as bandas nestes sítios. O aparecimento desses estados ligantes é devido a interação H-Pd. Assim podemos concluir que, na formação do hidreto, as interações H-Pd são mais importantes em provocar alterações nas propriedades da liga do que as interações H-Fe.

Nosso interesse principal aqui é obter uma densidade de carga autoconsistente para ser usada em um cálculo ferromagnético. No que concerne a estabilidade do hidreto na fase paramagnética com respeito ao composto Pd_3Fe , o cálculo da energia total mostra que o Pd_3Fe é instável. Com relação ao composto paramagnético a diferença encontrada para as energias totais foi

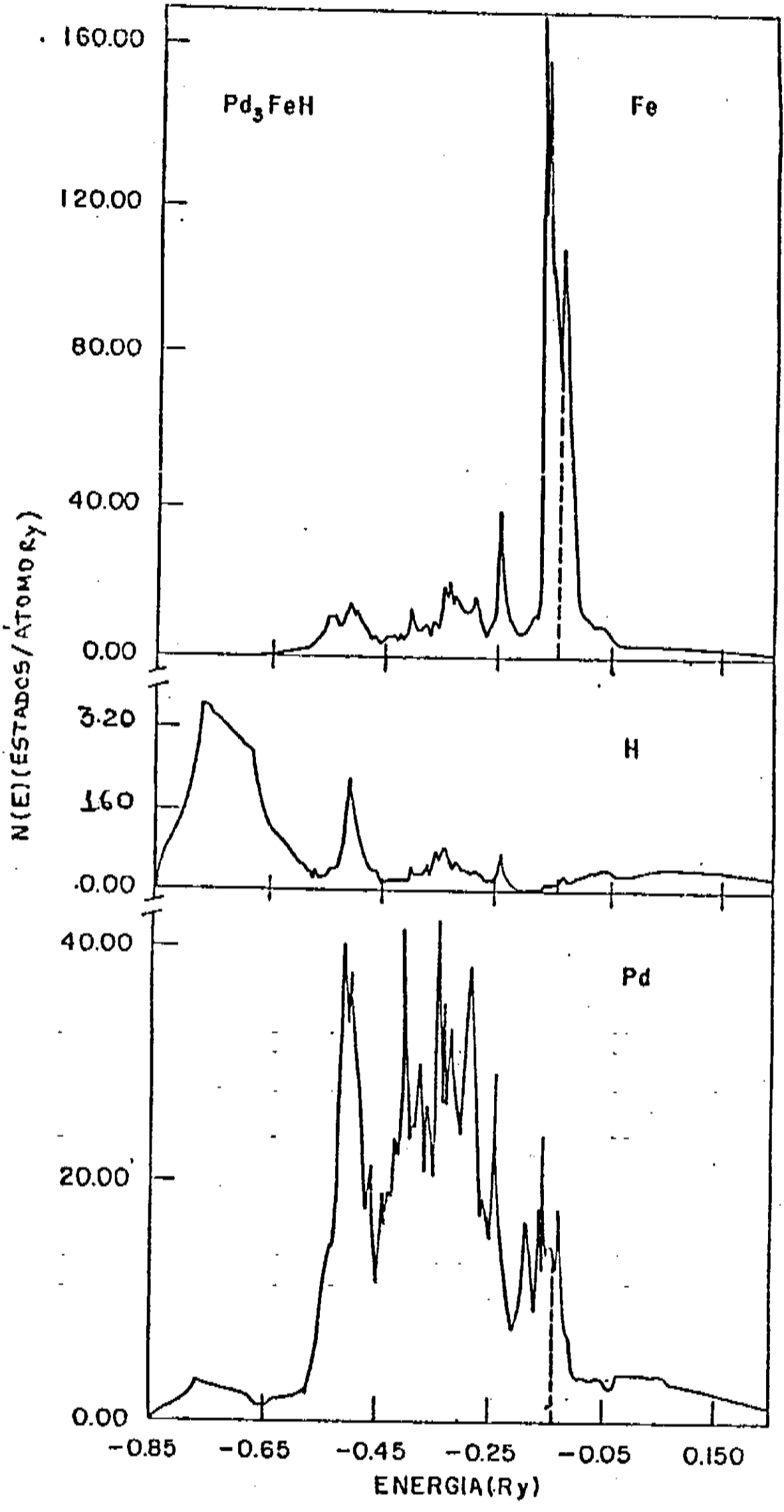


Figura IV.1 - Componentes por sítio da densidade total de estados para o Pd₃FeH paramagnético. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi.

$E(\text{Pd}_3\text{FeH}) - E(\text{Pd}_3\text{Fe})_{\text{para}} = -1.010\text{Ry}$. Como 1Ry é devido ao átomo de hidrogênio, fica claro que não podemos falar que o Pd_3FeH é estável, pois as energias totais (a menos de 1Ry) são praticamente iguais. No caso do Pd_3Fe ferromagnético a diferença é $E(\text{Pd}_3\text{FeH}) - E(\text{Pd}_3\text{Fe}) = -0.950\text{Ry}$., e neste caso vemos que o Pd_3FeH é instável. Assim, a absorção de hidrogênio pelo Pd_3Fe não estabiliza a fase paramagnética do composto ternário Pd_3FeH . Além disso, da figura IV.1 podemos ver que a energia de Fermi do Pd_3FeH localiza-se em um pico da DOS. E a partir deste alto valor de $N(E_F)$, e dos parâmetros de Stoner, $I(E_F)$, do Pd e Fe, podemos induzir que o Pd_3FeH paramagnético é instável com respeito à formação da fase ferromagnética. O cálculo da energia total do Pd_3FeH ferromagnético efetivamente mostra a instabilidade da fase paramagnética. Na próxima seção comentamos mais a respeito da estabilidade do hidreto.

IV.3 - Pd_3FeH - CÁLCULO FERROMAGNÉTICO

A absorção de hidrogênio pelo Pd_3Fe para formar o hidreto Pd_3FeH não é capaz de estabilizar a fase paramagnética. Assim passamos a investigar a influência do hidrogênio no Pd_3Fe ferromagnético. A autoconsistência dos potenciais de um elétron foi inicializada com a densidade de carga convergida da seção anterior. No cálculo spin-polarizado usamos a parametrização de Barth e Hedin para o potencial de correlação e troca (no cálculo paramagnético usamos a parametrização de Hedin e Lundqvist).

Os parâmetros do potencial obtidos para o caso spin-polarizado encontram-se na tabela IV.2 Podemos observar que os valores do caso paramagnético são intermediários aos valores up e down desta tabela, indicando que elétrons up e down nos vários sítios 'sentem' diferentes potenciais. Vê-se também que, em relação

	Pd		Fe		K		
	↓	↑	↓	↑	↓	↑	
$E_V(\text{Ry})$	s	-0.541 (-0.488)	-0.544 (-0.502)	-0.494 (-0.498)	-0.501 (-0.521)	-0.695	-0.694
	p	-0.398 (-0.348)	-0.405 (-0.380)	-0.338 (-0.396)	-0.386 (-0.396)	-0.360	-0.361
	d	-0.345 (-0.339)	-0.338 (-0.335)	-0.209 (-0.280)	-0.203 (-0.311)	-0.335	-0.330
$U(-)(\text{Ry})$	s	0.194 (0.156)	0.196 (0.165)	0.177 (0.149)	0.159 (0.126)	0.037	0.036
	p	1.085 (1.027)	1.092 (1.058)	0.985 (0.933)	0.967 (0.890)	4.538	4.539
	d	0.026 (0.030)	0.016 (0.010)	0.073 (0.133)	0.022 (0.002)	11.351	11.345
$105\bar{U}^2(-)(\text{Ry})$	s	3.433 (3.332)	3.432 (3.324)	3.215 (3.140)	3.196 (3.073)	8.978	8.978
	p	3.340 (3.240)	3.342 (3.247)	3.042 (2.965)	3.021 (2.858)	12.396	12.397
	d	0.304 (0.365)	0.382 (0.358)	0.241 (0.256)	0.224 (0.195)	15.391	15.387
$\bar{U}(-)/\bar{U}(+)$	s	0.865 (0.862)	0.865 (0.862)	0.856 (0.854)	0.855 (0.851)	0.767	0.767
	p	0.712 (0.708)	0.713 (0.710)	0.689 (0.686)	0.687 (0.680)	0.669	0.669
	d	0.069 (0.072)	0.064 (0.062)	0.005 (0.045)	-0.026 (-0.028)	0.626	0.626
$\langle \bar{\phi}_0^2 \rangle (\text{Ry})$	s	4.846 (4.651)	4.847 (4.673)	4.284 (4.149)	4.247 (4.016)	7.760	7.759
	p	6.570 (6.110)	6.579 (6.451)	5.828 (5.650)	5.775 (5.434)	22.392	22.395
	d	1.005 (0.975)	0.998 (0.957)	0.696 (0.733)	0.654 (0.609)	40.744	40.731

Tabela IV.2 - Parâmetros do potencial para o Pd_3FeH ferromagnético. Os raios de Wigner-Seitz são os mesmos do cálculo paramagnético.

à liga, os parâmetros do potencial sofrem alterações sutis de forma a acomodar o átomo de hidrogênio. Estes parâmetros descrevem agora o composto hidratado e são importantes na determinação das modificações nas propriedades da liga à medida que o hidrogênio é absorvido. Observamos que as modificações nos parâmetros do potencial nos sítios de Pd são em geral, maiores para elétrons com spin down, e nos sítios de Fe estas são mais proeminentes para elétrons com spin up. Estas alterações em cada sítio e para cada direção de spin são devidas as interações H-Pd e H-Fe, as quais, claramente, são importantes, como veremos, na redução dos momentos magnéticos nos sítios do Pd e Fe no composto hidrogenado.

Os potenciais autoconsistentes obtidos fornecem as bandas de energia, para elétrons com spin up e down, as quais mostramos nas figuras IV.2 e IV.3 respectivamente. Estas foram calculadas para algumas direções especiais da zona de Brillouin da estrutura cúbica simples com cinco átomos na cela unitária. Aqui, como no caso do Pd₃Fe, podemos observar que as bandas de spin up estão praticamente cheias e que as bandas de spin down encontram-se parcialmente vazias. Agora é importante compararmos as bandas de energia do hidreto com as obtidas para o Pd₃Fe (figuras III.8 e III.9), para ganharmos alguma idéia acerca da influência da interação metal-hidrogênio na deformação das bandas do composto.

No caso do hidreto notamos a presença de uma banda situada abaixo das bandas d dos metais, a qual não é inteiramente separada das bandas d como em certos hidretos de metais de transição [87]. O nível de Fermi é deslocado para energias mais altas no Pd₃FeH, o que preenche algumas bandas d do composto, as quais estavam vazias. Este preenchimento de bandas é maior para elétrons com spin down como pode ser visto na figura IV.3. A banda mais profunda que aparece no composto Pd₃FeH é formada por estados Γ_1 ,

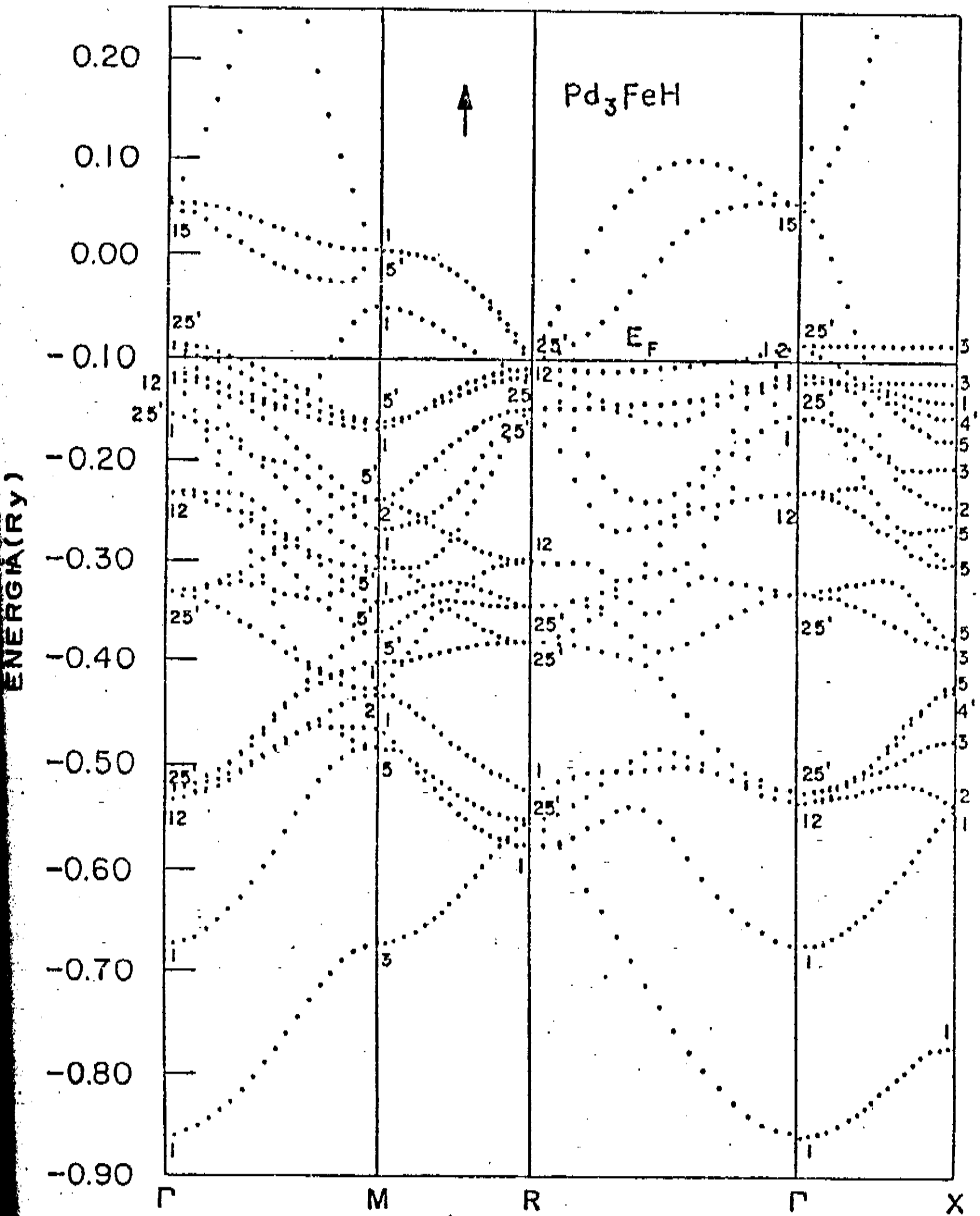


Figura IV.2 - Bandas de energia, para elétrons com spin up, ao longo de linhas de simetria na zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3FeH ferromagnético.

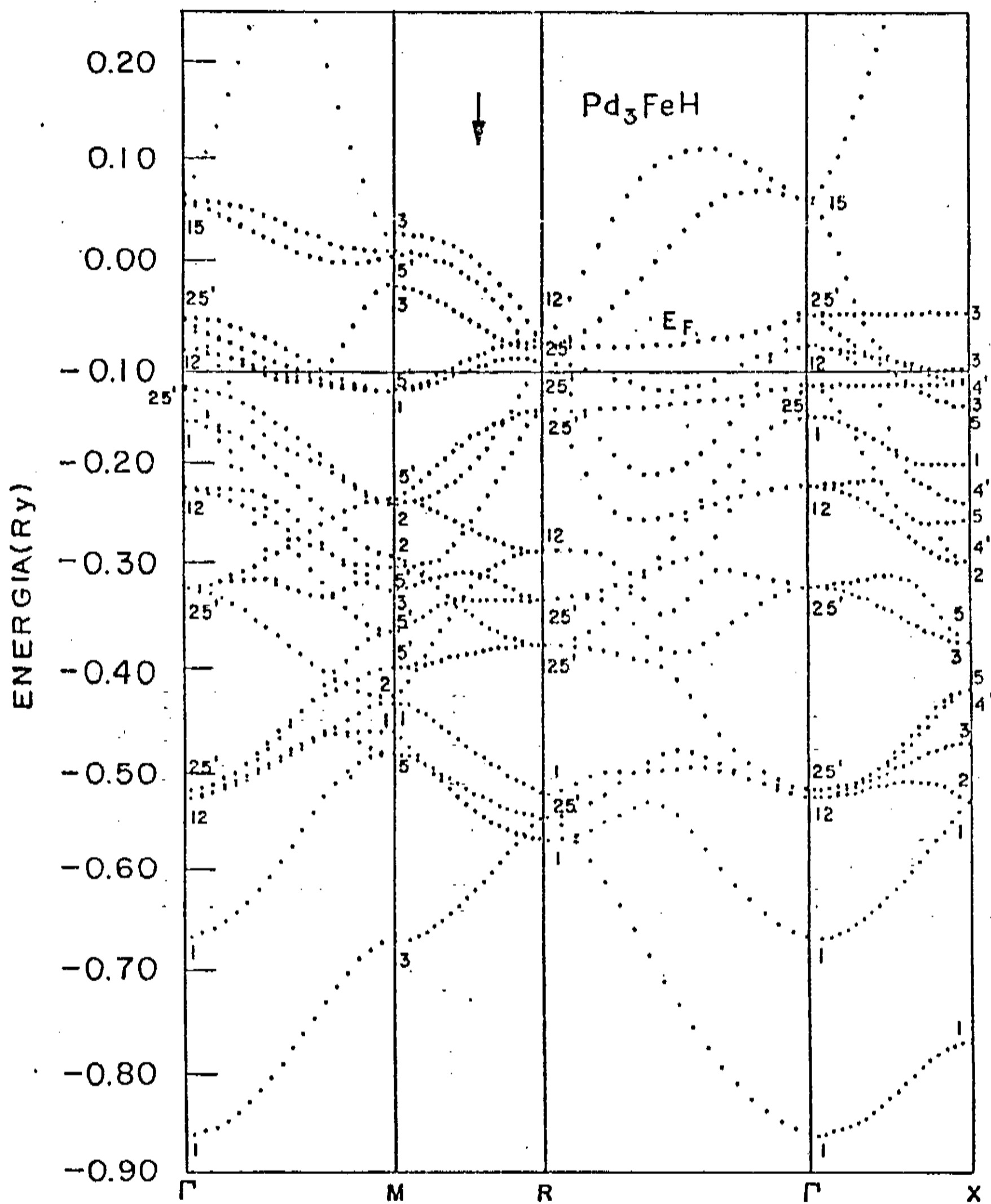


Figura IV.3 - Estrutura de bandas, para elétrons com spin down, ao longo de linhas de simetria da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3FeH ferromagnético.

M_3 e X_1 , os quais já eram preenchidos no Pd_3Fe e que foram baixadas de cerca de 2.0 eV (para ambas as direções de spin) pelas interações H-Pd e H-Fe. À parte deste resultado, vemos que um ramo dos estados do composto em torno de R_1 , localizado acima de E_F no Pd_3Fe , é baixado de 6.0 eV, devido as interações hidrogênio-metal localizando-se portanto abaixo de E_F no Pd_3FeH . O abaixamento deste ramo dos estados da liga (os quais tem caráter p), é importante porque eles agora acomodam 0.14 elétrons adicionais. Logo, apesar do nível de Fermi elevar-se com a hidrogenação, apenas 0.86 do elétron fornecido pelo átomo de hidrogênio é acomodado na energia de Fermi, desde que novos estados de baixas energia aparecem no Pd_3FeH .

O preenchimento desses novos estados é importante para a estabilidade do composto, pois a elevação do nível de Fermi depende energia. Como a estabilidade do composto depende da competição entre estes dois fatores, podemos ver que no caso do Pd_3FeH , o aparecimento de novos estados que impedem que o nível de Fermi se movimente para altas energias, é crucial para a estabilização do composto. No que concerne a estabilidade do hidreto, nós comparamos as energias totais do Pd_3Fe e do Pd_3FeH . A diferença entre as energias totais encontrada foi $E(Pd_3FeH) - E(Pd_3Fe) = -15.64(\pm 0.7)$ eV, onde -13.6 eV é devido ao átomo de hidrogênio, o que confirma a estabilidade do hidreto com respeito ao Pd_3Fe .

Na tabela IV.3 mostramos as massas intrínsecas (μ_1) para as bandas do Pd_3FeH ferromagnético. Constatamos que há apenas uma pequena variação na largura das bandas, quando comparadas as do Pd_3Fe (ver tabela III.5), para ambas as direções de spin. Em geral há um pequeno alargamento das bandas da liga, exceto para a banda d de elétrons com spin down nos sítios de Fe, onde as ban-

	s	p	d
Pd			
↑	0.736 (0.747)	0.817 (0.826)	6.578 (6.896)
↓	0.736 (0.745)	0.817 (0.825)	6.561 (6.793)
Fe			
↑	0.791 (0.807)	0.905 (0.923)	11.249 (12.657)
↓	0.786 (0.790)	0.901 (0.905)	10.760 (10.637)
H			
↑	1.257	1.029	0.923
↓	1.257	1.029	0.923

Tabela IV.3 - Massas intrínsecas (para ambas direções de spin) para o Pd₃FeH ferromagnético.

das tornam-se mais estreitas. Para elétrons com spin down o alargamento das bandas é maior nos sítios de Pd, o mesmo ocorrendo para elétrons com spin up nos sítios de Fe. Isto indica que as interações H-Pd e H-Fe são diferentes para cada direção de spin, fato que leva a modificações nas propriedades magnéticas da liga como veremos a seguir.

As densidades de estados nos sítios de Pd, Fe e H, para ambas as direções de spin, são mostradas nas figuras IV.4 e IV.5. Nos sítios do Pd observamos o aparecimento de uma pequena estrutura, a qual é devida aos novos estados eletrônicos localizados em torno de 0.650Ry abaixo da energia de Fermi. Estes estados não aparecem no Pd₃Fe e são principalmente de caráter s, os quais surgem devido a mistura do estado 1s do hidrogênio com os estados dos átomos de Pd vizinhos. Devemos lembrar que para os sítios de Pd e Fe a contribuição maior para a densidade de estados provém de elétrons d, ao passo que nos sítios de H a maior contribuição é oriunda de elétrons s. Comparando as densidades de estados nos vários sítios, no caso do hidreto, com os resultados obtidos para a liga (figuras III.10 e III.11) notamos um acréscimo considerável na DOS no nível de Fermi, nos sítios de Pd e Fe, para elétrons com spin up. Isto leva a um aumento em $N(E_F)$, implicando em um elevado valor para o coeficiente linear do calor específico (γ) do hidreto.

No composto Pd₃Fe vimos que os elétrons com spin up formam uma banda d comum, enquanto que elétrons com spin down são praticamente excluídos dos sítios de Fe, produzindo assim momentos magnéticos apreciáveis nestes sítios. No hidreto Pd₃FeH, podemos ver a partir da figura IV.5, que ocorre uma população de estados com spin down, devido as interações H-metal, diminuindo conseqüentemente a diferença entre elétrons de spin up e down nos

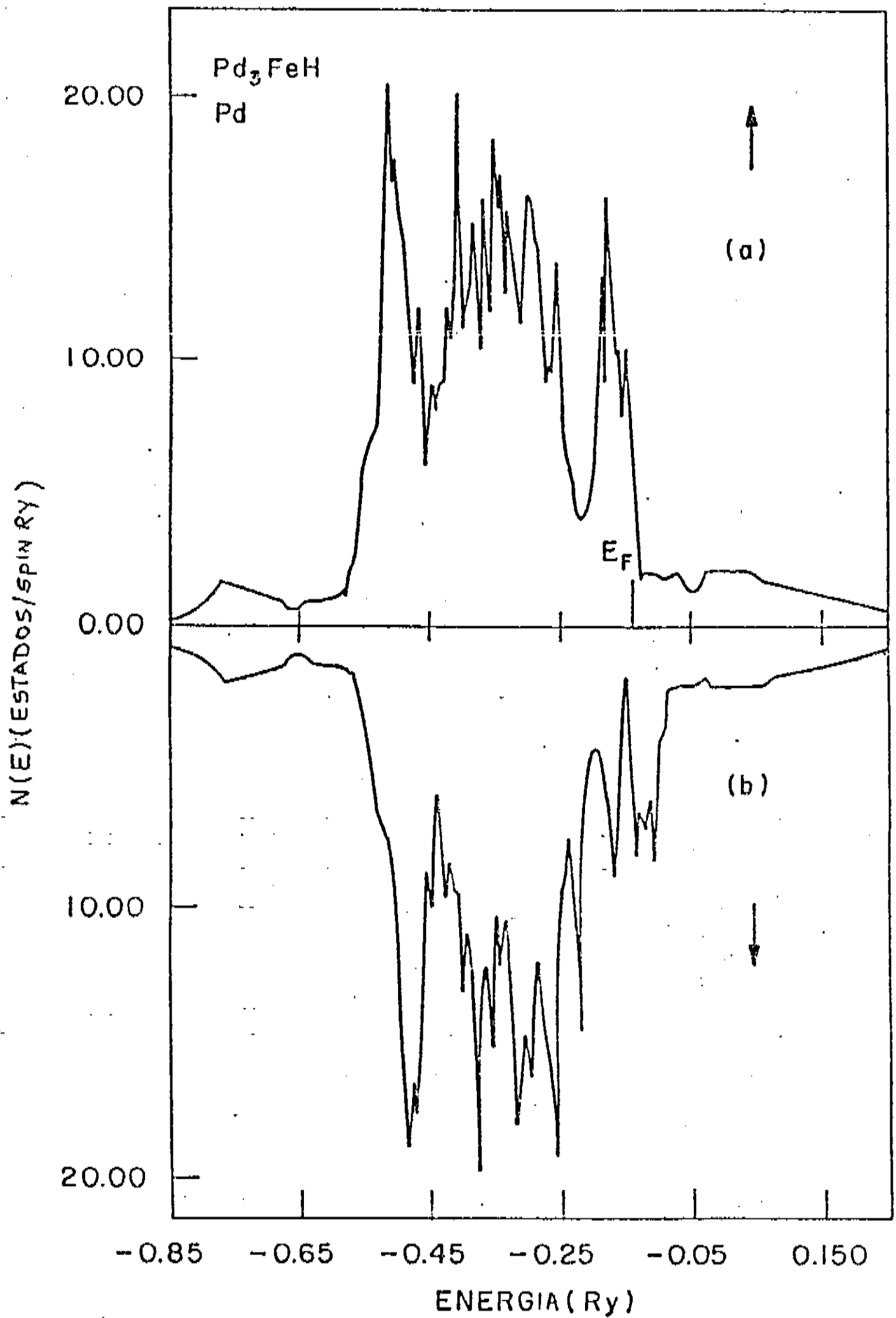


Figura IV.4 - Densidade de estados total nos sítios de Pd: a) elétrons com spin up, b) elétrons com spin down.

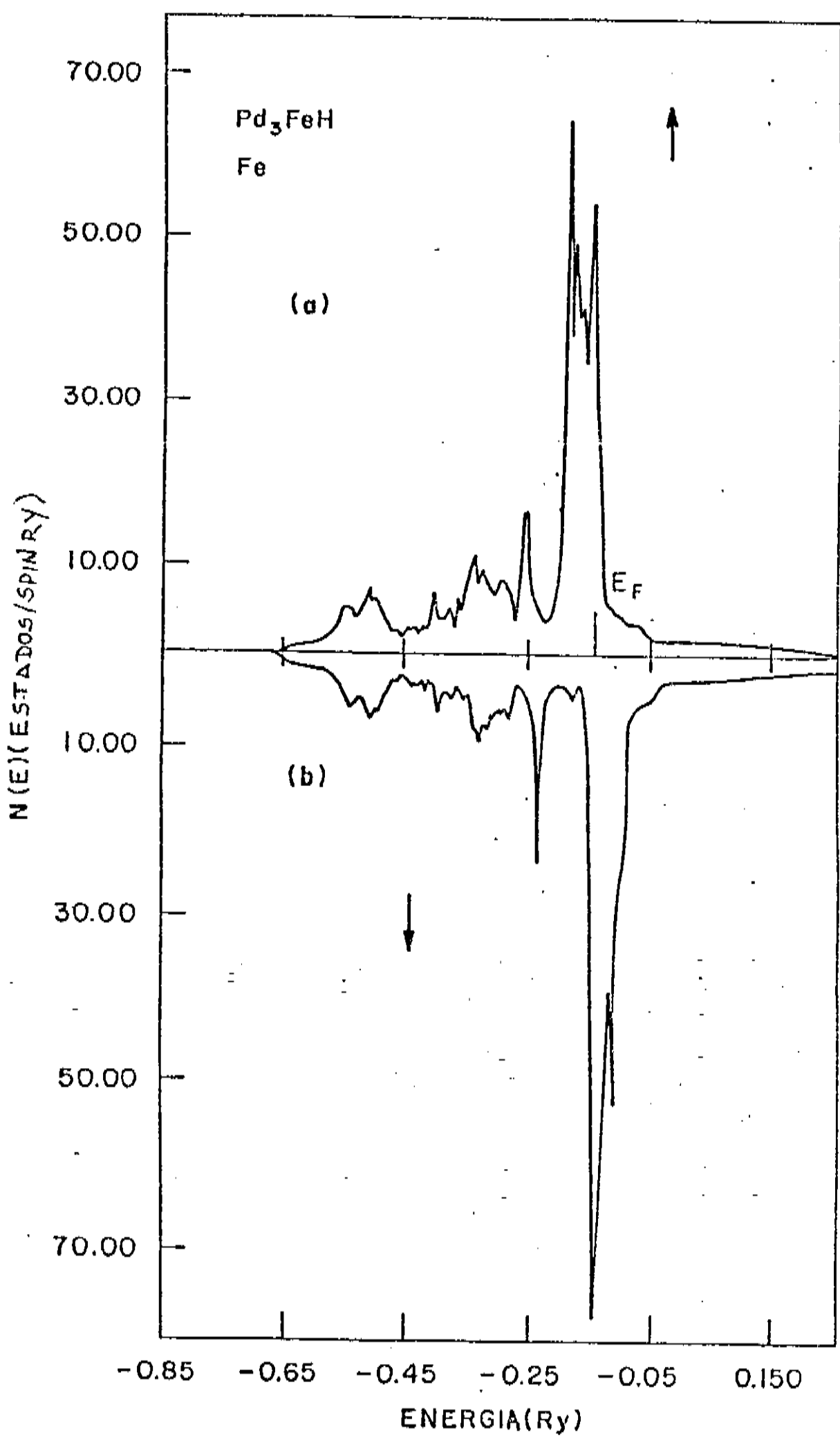


Figura IV.5 - Densidade de estados total nos sítios de Fe: a)elétrons com spin up, b)elétrons com spin down

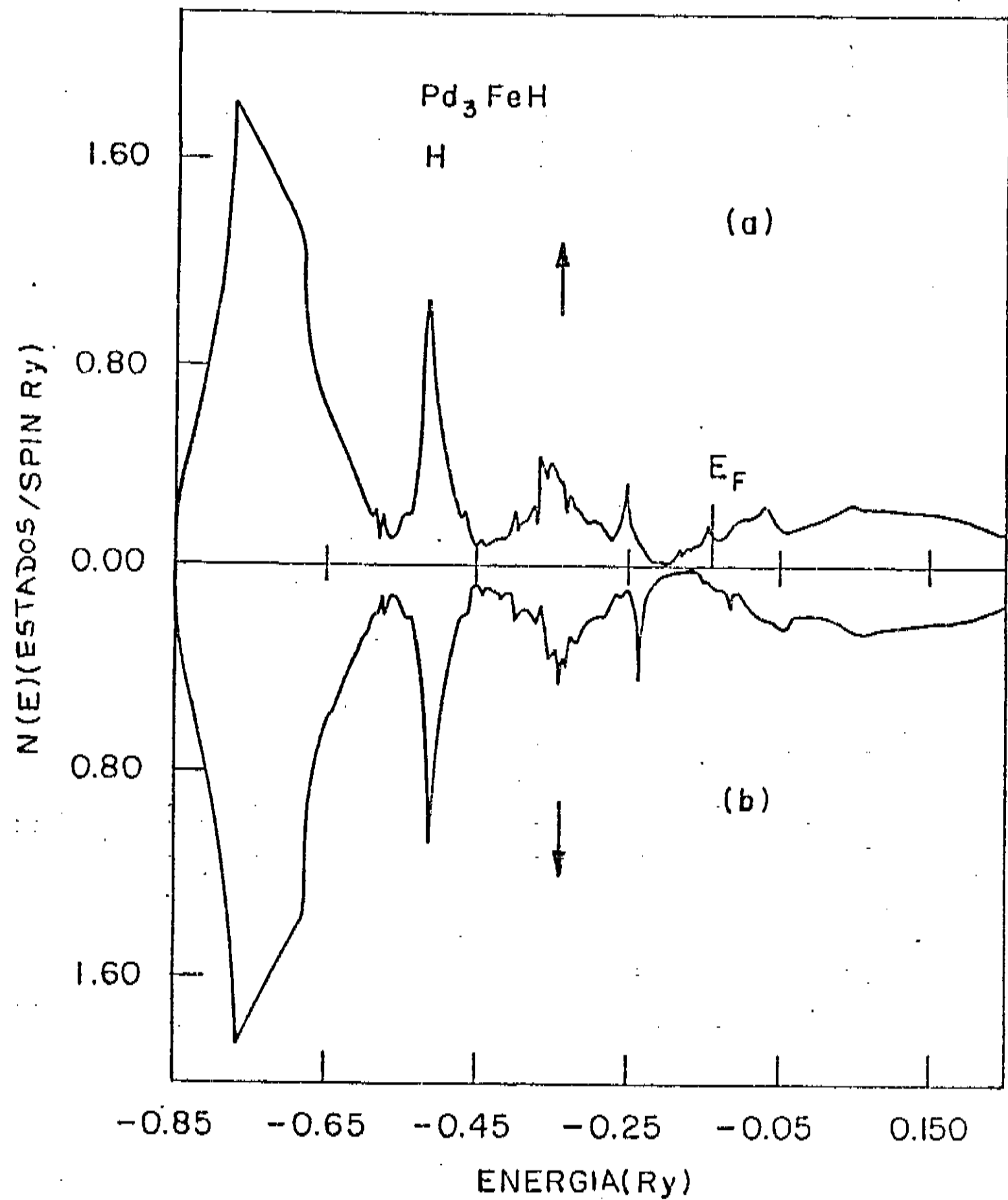


Figura IV.6 - Densidade de estados total nos sítios de H: a) elétrons com spin up, b) elétrons com spin down.

	Pd		Fe		H				
	↑	↓	↑	↓	↑	↓			
$n(\text{electrons/spin})$	4.96	5.12	0.16 (0.38)	0.16	4.93	1.71 (3.10)	0.35	0.35	0.00
$\eta(\text{electrons/spin})$	0.30	0.30	0.00	0.00	0.32	0.00	0.30	0.30	0.00
$\eta'(\text{electrons/spin})$	0.38	0.37	-0.01	0.01	0.37	0.01	0.05	0.05	0.00
$\eta''(\text{electrons/spin})$	4.28	4.45	0.17	0.17	2.53	1.70	0.00	0.00	0.00
$N(E_F)$ (st/spin Ry)	6.51	5.99			59.16	31.91	0.05	0.10	
$N_s(E_F)$ (st/spin Ry)	0.06	0.12			0.16	0.19	0.04	0.08	
$N_d(E_F)$ (st/spin Ry)	0.45	0.21			0.54	0.31	0.01	0.02	
$N_f(E_F)$ (st/spin Ry)	6.00	5.63			58.46	31.41	0.00	0.00	
$N(E_F)$ (st/atom Ry)		12.50 (8.00)				91.07 (20.56)		0.15	
$N(E_F)$ (st/unit cell Ry)									
χ_{local}^2 (mJ/mo) K ³									
E_F (Ry)									
V_{MFI} (Ry)	-0.811	-0.811			-0.723	-0.721	-1.115	-1.114	

Tabela IV.4 - Parâmetros teóricos obtidos para o Pd₃FeH ferromagnético, com os potenciais autoconsistentes convergidos.

respectivos sítios, o que altera drasticamente os momentos magnéticos locais.

Na tabela IV.4 dispomos alguns parâmetros teóricos obtidos para o Pd₃FeH ferromagnético. O primeiro dado que nos chama a atenção é a drástica redução nos momentos magnéticos locais nos sítios de Pd e Fe, a qual é resultante do preenchimento das bandas d de elétrons com spin down pelas interações H-metal. Nos sítios de H não encontramos nenhuma magnetização resultante. O aumento na DOS em E_F é maior nos sítios do Fe (para ambas as direções de spin) e a densidade de estados total na energia de Fermi, N(E_F), é quase três vezes o valor encontrado para o Pd₃Fe. Isto também pode ser observado na figura IV.7 onde mostramos a DOS total para o Pd₃FeH. Nota-se aí que, como a energia de Fermi se desloca para energias mais altas, ela deixa o vale da DOS na qual se encontrava antes, situando-se agora em um pico da DOS. Portanto o coeficiente linear do calor específico aumenta substancialmente no composto hidrogenado, mostrando que a absorção de hidrogênio se faz com alterações marcantes nas propriedades físicas da liga.

Com os resultados deste capítulo avançamos nosso entendimento sobre as propriedades eletrônicas do Pd₃Fe e de seu hidreto. Vimos que o Pd₃FeH é estável na fase ferromagnética com uma energia total cerca de 1.150(±0.005)Ry menor que a do Pd₃Fe, sendo 1Ry devido a energia total do átomo de hidrogênio. Esta estabilidade surge da mistura de estados 1s do hidrogênio com estados p do Pd, os quais estavam previamente vazios, levando portanto a um preenchimento destes estados. Isso proíbe que a energia de Fermi se desloque para energias mais altas e assim menos de 1 elétron fornecido pelo hidrogênio é acomodado no nível de Fermi. Como mostramos, a principal característica da DOS no hidreto são as alterações ocorridas em estados abaixo da energia de Fermi, corres-

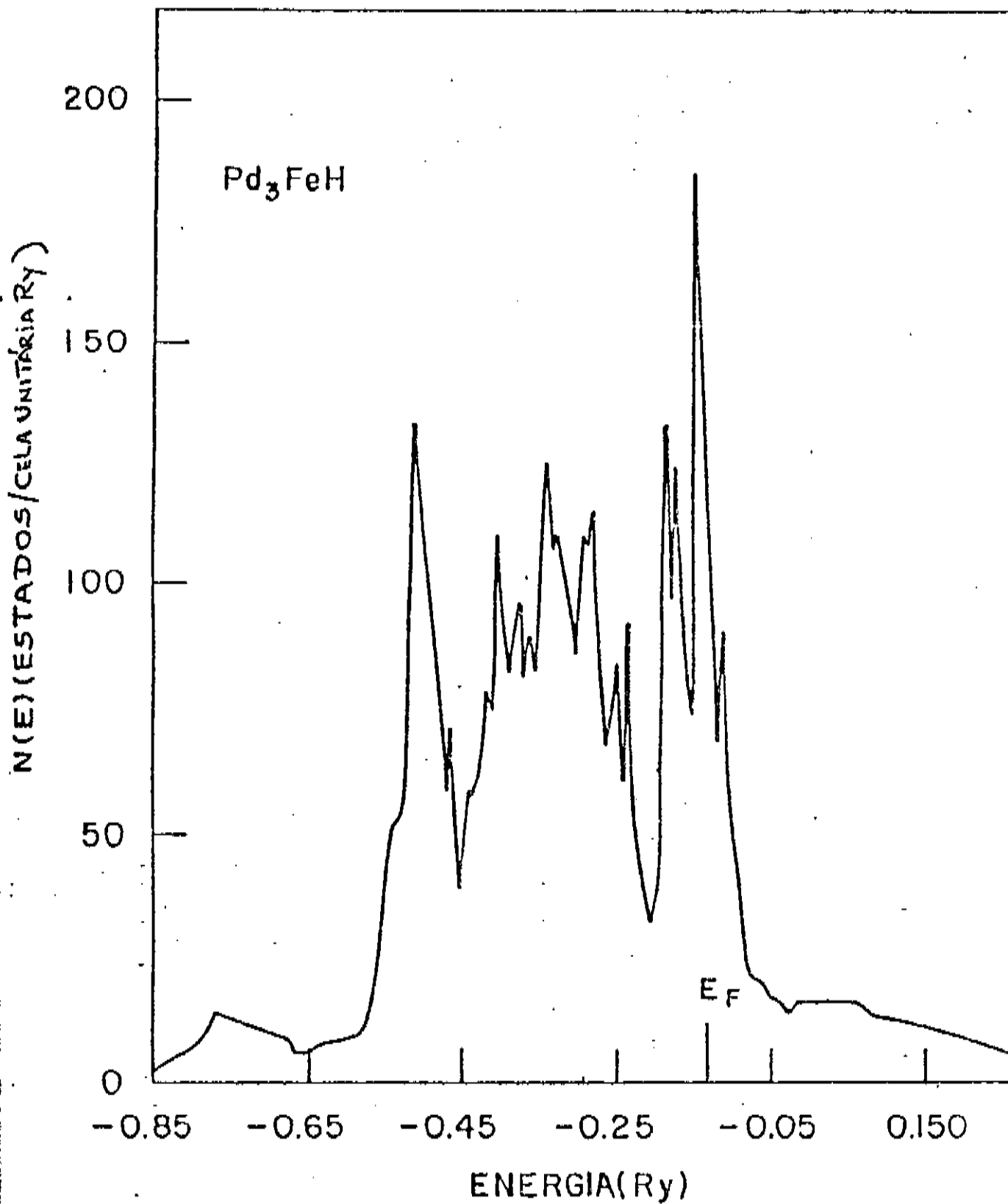


Figura IV.7 - Densidade de estados total para o Pd_3FeH ferromagnético.

pendentes ao aparecimento de estados hibridizados s do Pd e H. Estas diferenças entre o Pd_3Fe e seu hidreto não podem ser explicadas com o modelo de bandas rígidas, ou outros modelos simples como o modelo aniônico ou o protônico, onde este último é relacionado ao modelo de bandas rígidas. Entretanto, achamos uma grande redução nos momentos magnéticos nos sítios de Pd e Fe, proveniente do efeito de preenchimento das bandas d de spin down.

Nossos cálculos teóricos das propriedades magnéticas do Pd_3FeH estão em boa concordância com resultados experimentais recentes de Corrêa et al [88] sobre o $\text{Pd}_3\text{FeH}_{0.7}$, onde foi observado uma drástica redução no momento magnético (por cela unitária) de $4.56 \mu_B$ no Pd_3Fe para $0.86 \mu_B$ no composto hidrogenado. Entretanto, em seu trabalho, eles sugerem o aparecimento no hidreto de interações ferro e antiferromagnéticas, as quais não consideramos em nosso modelo do Pd_3FeH .

Para avançarmos mais em nosso conhecimento das propriedades eletrônicas da liga Pd_3Fe , devemos investigar os efeitos da transição ordem-desordem na estrutura eletrônica da liga, através de um cálculo da liga na fase desordenada, o que é feito nos dois capítulos subsequentes.

CAPÍTULO V

O MÉTODO DA FUNÇÃO DE GREEN E A APROXIMAÇÃO DO POTENCIAL COERENTE

V.1 - INTRODUÇÃO

A estrutura eletrônica de ligas com desordem substitucional tem sido exhaustivamente abordada a partir dos trabalhos iniciais de Soven [89], sobre a aproximação do potencial coerente, e de Gyorffy [3,4] com a introdução do operador trajetória de espalhamento. Em sistemas desordenados perde-se a simetria e portanto o teorema de Bloch perde sua validade, com isso temos a necessidade de uma nova abordagem para obtermos os estados eletrônicos destes sistemas. E, em anos recentes ocorreu o surgimento de métodos práticos para o cálculo da estrutura eletrônica de ligas aleatórias, que apesar de serem computacionalmente difíceis, possibilitou tratá-las ao mesmo nível com que tratamos os metais e ligas ordenadas [6,90]. Cálculos realizados em ligas aleatórias do tipo A_xB_{1-x} tem mostrado a eficiência destes métodos em obter resultados importantes para o nosso entendimento de tais ligas [21-27].

A teoria de ligas aleatórias não consiste em uma versão reescrita da teoria de metais puros e ligas ordenadas, sendo profundamente diferente. Lembramos que a perda da invariância translacional leva a impossibilidade de classificarmos os estados de acordo com seus vetores de Bloch, bem como não podemos falar em bandas de energia, tornando-se a superfície de Fermi algo obscuro. O problema central ao tratarmos ligas aleatórias está no potencial efetivo de um elétron, o qual entra na equação de Schrödinger, e agora tem a característica de ser aleatório. Assim do

ponto de vista da teoria de espalhamento o estudo de ligas desordenadas envolve o problema quanto-mecânico de um elétron propagando-se entre uma distribuição aleatória de centros espalhadores. A introdução do potencial coerente por Soven [89] permitiu uma abordagem clara deste problema.

Neste capítulo desenvolvemos a aproximação do potencial coerente para o método de Korringa-Kohn-Rostoker de Gyorffy e Stocks [6], mostrando como podemos generalizá-la para um cálculo ferromagnético. Primeiro apresentamos as idéias que norteiam a aproximação do potencial coerente. Em seguida abordamos a teoria do espalhamento múltiplo em sólidos, a qual utilizamos para calcular a estrutura eletrônica do Pd_3Fe na fase desordenada.

V.2 - APROXIMAÇÃO DO POTENCIAL COERENTE

O estudo da estrutura eletrônica de ligas aleatórias pode ser resumido em três partes essenciais:

a) como no caso de estruturas ordenadas devemos começar construindo um potencial $V(\vec{r})$ para a liga. Este é constituído pelos potenciais centrados nos sítios, e em geral podem ser diferentes

$$V(\vec{r}) = \sum_i V_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{V.2.1}$$

por simplicidade consideraremos somente dois elementos diferentes com potenciais $v_A(\vec{r})$ e $v_B(\vec{r})$, neste caso podemos escrever

$$V_i(\vec{r} - \vec{R}_i) = \xi_i v_A(\vec{r} - \vec{R}_i) + (1 - \xi_i) v_B(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{V.2.2}$$

onde a variável de ocupação ξ_i é 1 se o sítio \vec{R}_i é ocupado pelo átomo do tipo A e zero se ocupado pelo átomo do tipo B. Uma determinada configuração é especificada se os valores de todas as va-

riáveis de ocupação (ξ_i) são dados.

b) tendo construído o potencial cristalino para uma dada configuração (ξ_i), devemos em seguida resolver a equação de Schrödinger

$$\left[-\nabla^2 + \sum_i V_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \right] \Psi_m(\vec{r}, \xi_1, \dots, \xi_N) = E_m(\xi_1, \dots, \xi_N) \Psi_m(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad \text{V.2.3}$$

onde explicitamos o fato de que as autofunções e autovalores dependem da configuração.

c) usando Ψ_n e E_n podemos calcular observáveis, isto é,

$$O_{mm'}(\xi_1, \dots, \xi_N) \equiv \langle \Psi_m | O | \Psi_{m'} \rangle \quad \text{V.2.4}$$

claramente não devemos parar aqui, pois desde que instrumentos de medida fornecem valores médios, nos interessa a média de $O_{mm'}(\xi_1, \dots, \xi_N)$ sobre todas as configurações possíveis,

$$\langle O_{mm'} \rangle = \sum_{\{\xi\}} P(\{\xi\}) \langle \Psi_m(\{\xi\}) | O | \Psi_{m'}(\{\xi\}) \rangle \quad \text{V.2.5}$$

onde $P(\{\xi\})$ é a probabilidade que uma dada configuração (ξ) ocorra. Normalmente supomos que os sítios não sejam correlacionados, isto é, $P(\{\xi\}) = \prod_i P(\xi_i)$ e tomamos $P(\xi_i) = c\xi_i + (1-c)(1-\xi_i)$ onde c é a concentração de átomos A.

Este procedimento é mais laborioso que o correspondente para estruturas ordenadas. No entanto ele vem sendo adotado com sucesso em diversas ligas aleatórias [23-27]. Observamos portanto que dividimos o problema em duas partes: a construção do potencial da liga e a obtenção de quantidades médias para as várias configurações. Enquanto que a primeira parte nos envolve com questões alusivas ao rearranjo local de cargas no sólido, o que implica em um entendimento microscópico de conceitos fenomenológicos como transferência de carga, eletronegatividade relativa e covalência, a segunda parte trata do estudo do espectro de auto-

valores de Hamiltonianas aleatórias:

Métodos para a obtenção do espectro de Hamiltonianas aleatórias tem uma longa história na literatura. Entretanto, no presente contexto, somente com a introdução da aproximação do potencial coerente (CPA), por Soven [89], para o cálculo de estados eletrônicos em ligas aleatórias, é que se conseguiu uma aproximação suficientemente flexível e sofisticada para aplicação em ligas reais. A aproximação CPA baseia-se essencialmente na teoria do meio efetivo de Bruggeman [91], onde a idéia básica consiste em considerarmos um meio efetivo, cujas propriedades sejam determinadas requerendo-se que elas descrevam o comportamento médio do sistema aleatório real. Soven adaptou a teoria do meio efetivo para tratar um elétron em um potencial aleatório como os descritos pelas equações V.2.1 e V.2.2, a qual foi implementada posteriormente por Gyorffy [3] e Gyorffy e Stocks [4] com a introdução do operador trajetória de espalhamento, resultando no método que hoje denominamos por KKR-CPA [6]. A utilização do potencial coerente permite resumir o procedimento no cálculo dos estados eletrônicos de ligas aleatórias como segue:

1) construção do potencial da liga sob a forma de poços de potencial não sobrepostos.

2) resolução da equação CPA para o meio efetivo, o qual descreve o comportamento médio de um elétron em um potencial aleatório (construído em 1)

3) cálculo de valores médios de observáveis usando o meio efetivo determinado em 2.

Na próxima seção apresentamos o método KKR-CPA de Gyorffy e Stocks e mostramos como ele pode ser utilizado em um cálculo ferromagnético. No capítulo VI apresentamos os resultados para o Pd₃Fe ferromagnético na fase desordenada e os resultados

encontrados deixam claro que o procedimento adotado nos fornece uma maneira eficiente e segura de tratarmos ligas ferromagnéticas aleatórias.

V.3 - ESTADOS ELETRÔNICOS EM LIGAS ALEATÓRIAS E A TEORIA DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

V.3.1 - O POTENCIAL MUFFIN-TIN

A abordagem proposta para o problema de elétrons em ligas aleatórias envolve a construção de um potencial cristalino. Começamos por verificar a origem física deste potencial. Para uma discussão qualitativa podemos supor que ele seja oriundo da superposição dos potenciais atômicos centrados nos vários sítios da rede cristalina. Por potencial atômico entendemos um potencial autoconsistente sentido por um elétron em um átomo neutro, sendo devido ao núcleo e aos demais elétrons. Potenciais atômicos, são dados por exemplo, nas tabelas largamente usadas de Herman-Skillman [92] onde faz-se um cálculo Hartree-Fock-Slater. Estes potenciais (esférico-simétricos) tendem a uma energia que chamamos de zero atômico, V_{az} , quando $r \rightarrow \infty$.

O potencial cristalino não é exatamente esférico-simétrico, mas em virtude de sua pequena dependência angular, comparada à forte dependência radial, podemos tomá-lo como tendo simetria esférica. Assim envolvemos cada sítio da rede por esferas que não se superpõem e nas quais o potencial tem simetria esférica. Na região intersticial o potencial varia pouco com a distância radial e portanto desprezamos esta variação supondo que o potencial seja constante nesta região. Designamos o valor do potencial na região intersticial por V_{mtz} (zero muffin-tin) pois o potencial

assim construído é dito um potencial muffin-tin, e o raio da esfera em cada sítio é chamado de raio muffin-tin, r_{MT} . Do que dissemos acima fica claro que V_{mtz} encontra-se abaixo do zero atômico. Podemos intuir que o fundo da banda encontra-se em torno de V_{mtz} e que sua parte preenchida seja da ordem de $1Ry$ acima de V_{mtz} . Assim para a solução da equação de Schrödinger tomamos o zero da escala de energias em V_{mtz} . Portanto as bandas estarão em energias positivas (mas ainda negativas com respeito a V_{az}). O formalismo mais adequado para resolvermos a equação de Schrödinger para energias positivas encontra-se na teoria do espalhamento. Assim, tendo-se construído um potencial cristalino adequado, podemos passar a detalhar um método capaz de nos fornecer resultados teóricos, que quando comparados à experiência, nos diga o quão eficiente e realísticas são as aproximações invocadas na sua construção.

V.3.2 - CENTRO ESPALHADOR ÚNICO

Vamos considerar inicialmente o problema do espalhamento de um elétron, por único potencial, o qual seja limitado a uma região finita do espaço. Usando a teoria do espalhamento, expressemos o comportamento assintótico da solução da equação de Schrödinger por uma onda plana incidente e uma onda esférica divergente [93], ou seja,

$$\psi_{\vec{k}}^r(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\theta, k^2) \frac{e^{ikr}}{kr}, \quad r \rightarrow \infty \quad V.3.1$$

sendo $f(\theta, k^2)$ a amplitude da onda esférica divergente. No entanto a solução completa do problema exige que se conheça as soluções de

$$[-\nabla^2 + E - v(\vec{r})] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad \text{V.3.2}$$

onde as soluções procuradas, Ψ , estão sujeitas a determinadas condições de contorno, o que nos permite escrever as soluções num formalismo integral. A função de Green para a partícula livre satisfaz

$$(-\nabla^2 + E) G_0(\vec{r}-\vec{r}'; E) = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad \text{V.3.3}$$

e seja $\varphi(\vec{r})$ a solução para a partícula livre, assim escrevemos para $\Psi(\vec{r})$,

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G_0(\vec{r}-\vec{r}'; E) v(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') \quad \text{V.3.4}$$

a qual é obtida usando-se (V.3.3) para G_0 . Para obtermos o comportamento assintótico de (V.3.4), usamos a solução de (V.3.3), ou seja [94]

$$G_0(\vec{r}-\vec{r}'; E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad \text{V.3.5}$$

com $r \gg r'$ vem

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \frac{e^{ik(r-\hat{r}\cdot\vec{r}')}}{r} v(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \quad \text{V.3.6}$$

e tomando-se $\vec{k}' = k\hat{r}$ temos

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} v(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}') \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{V.3.7}$$

e portanto, comparando (V.3.7) e (V.3.1) obtemos para a amplitude de espalhamento

$$f(\theta, k^2) = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} v(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}') \quad \text{V.3.8}$$

Consideremos agora o potencial $v(\vec{r})$ como um potencial muffin-tin esférico-simétrico confinado à região esférica onde

$r < r_{MT}$. Neste caso, como o momento angular é uma integral do movimento, podemos escrever a solução de (V.3.2) como

$$\Psi(\vec{r}; \epsilon) = \sum_L b_L(\epsilon) \phi_L(r, \epsilon) Y_L(\hat{r}) \quad \text{V.3.9}$$

onde $L \equiv l, m$ como em capítulos anteriores, e ϕ_l são as soluções da parte radial da equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + E - V(r) + l(l+1)/r^2 \right) r \phi_l(r, \epsilon) = 0 \quad \text{V.3.10}$$

Para $r > r_{MT}$ o potencial é nulo, portanto as $\phi_l(r, \epsilon)$ são as soluções para o elétron livre, e assim as soluções de (V.3.10) podem ser expressas por uma combinação linear de funções esféricas de Bessel e de Neumann,

$$\phi_l(r, \epsilon) = A_l j_l(\sqrt{\epsilon} r) + B_l n_l(\sqrt{\epsilon} r) \quad \text{V.3.11}$$

usando o comportamento assintótico de j_l e n_l , podemos reescrever (V.3.11) como

$$\phi_l(r, \epsilon) = C_l \frac{n_{l,m}(\sqrt{\epsilon} r - l\pi/2 + \delta_l(\epsilon))}{\sqrt{\epsilon} r}, \quad r \rightarrow \infty \quad \text{V.3.12}$$

onde fizemos $A_l = C_l \cos \delta_l$ e $B_l = C_l \sin \delta_l$. Podemos ver de (V.3.12) que ϕ_l difere da solução para o elétron livre, somente por um deslocamento de fase $\delta_l(\epsilon)$. Motivo pelo qual denomina-se $\delta_l(\epsilon)$ de deslocamento de fase, que, como indicado, depende da energia. Podemos escrever portanto para $\phi_l(r, \epsilon)$,

$$\phi_l(r, \epsilon) = \cos \delta_l j_l(\sqrt{\epsilon} r) - \sin \delta_l n_l(\sqrt{\epsilon} r) \quad \text{V.3.13}$$

onde $r > r_{MT}$. No interior da região esférica $r < r_{MT}$ o potencial é não nulo e as soluções ϕ_l são regulares na origem e em $r = r_{MT}$ suas derivadas logarítmicas

$$\gamma_l(\epsilon) \equiv \left. \frac{1}{\phi_l(r, \epsilon)} \frac{d\phi_l(r, \epsilon)}{dr} \right|_{r=r_{MT}} \quad \text{V.3.14}$$

devem ser iguais às derivadas logarítmicas das ondas parciais ϕ_l dadas em (V.3.13), o que implica imediatamente em

$$\delta_l(\epsilon) = \operatorname{arccotg} \left[\frac{\sqrt{E} M'_l(\sqrt{E}r) - \gamma_l(\epsilon) M_l(\sqrt{E}r)}{\sqrt{E} j'_l(\sqrt{E}r) - \gamma_l(\epsilon) j_l(\sqrt{E}r)} \right]_{r=r_{MT}} \quad \text{V.3.15}$$

Podemos ver a relação entre o deslocamento de fase e a teoria de espalhamento, tomando como solução de (V.3.2) $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, tal que seja autofunção com energia $E = k^2$, cuja forma assintótica é dada por (V.3.1). Assim pondo-se $E = k^2$ em (V.3.9) e requerendo-se que ela tenha o comportamento assintótico dado em (V.3.1) vem

$$b_l(k^2) = 4\pi i^l e^{i\delta_l} Y_L^*(\hat{k}) \quad \text{V.3.16}$$

e portanto

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 4\pi \sum_L i^l e^{i\delta_l} \phi_l(r, k^2) Y_L(\hat{r}) Y_L^*(\hat{k}) \quad \text{V.3.17}$$

onde podemos agora relacionar a amplitude de espalhamento com os deslocamentos de fase, expressando a função de onda em termos de uma onda incidente e uma espalhada, assim

$$\Psi_{\vec{k}} = \Psi_i + \Psi_s \quad \text{V.3.18}$$

onde $\Psi_s \rightarrow f(\theta, k^2) e^{ikr}/kr$ para $r \rightarrow \infty$, assim de (V.3.17) vem

$$\Psi_s(\vec{r}) = 4\pi \sum_L i^l Y_L(\hat{r}) Y_L^*(\hat{k}) [e^{i\delta_l} \phi_l(r, k^2) - j_l(kr)] \quad \text{V.3.19}$$

onde temos a condição

$$e^{i\delta_l} \phi_l(r, k^2) - j_l(kr) \rightarrow A_l e^{ikr}/kr, \quad r \rightarrow \infty \quad \text{V.3.20}$$

usando (V.3.12) para $\phi_l(r, k^2)$ vem

$$e^{i\delta_l} \phi_l(r, k^2) - j_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\delta_l} \frac{\sin \delta_l e^{i[kr - (l+1)\pi/2]}}{kr} \quad \text{V.3.21}$$

e portanto podemos escrever (V.3.19) como

$$\psi_S(\vec{r}) = \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) e^{ikr} / k r \quad \text{V.3.22}$$

e identificamos através de (V.3.1)

$$f(\theta, E) = \sum_l (2l+1) f_l(E) P_l(\cos \theta) \quad \text{V.3.23}$$

sendo

$$f_l(E) = e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E) \quad \text{V.3.24}$$

a amplitude de espalhamento. A seção de choque total de espalhamento é dada por

$$\sigma = 2\pi^2 / E \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) |f(\theta, E)|^2 \quad \text{V.3.25}$$

e portanto temos

$$\sigma = 4\pi^2 / E \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad \text{V.3.26}$$

logo o deslocamento de fase determina o efeito do potencial no interior da esfera muffin-tin sobre a função de onda fora desta região. E podemos ver que $\delta_l(E) \simeq \pi/2$ significa um forte espalhamento, ao passo que para $\delta_l(E)$ próximo de zero ou π temos um espalhamento fraco. Um deslocamento de fase que varie entre 0 e π num pequeno intervalo de energia caracteriza um espalhamento ressonante e a energia de ressonância é aquela para qual temos $\delta_l(E_{res}) = \pi/2$. Um resultado importante da teoria de espalhamento é que o tempo gasto pelo elétron perto do centro espalhador (tempo de retardo) é dado por $2\pi \frac{\partial \delta_l(E)}{\partial E}$ [95]. Logo elétrons com energias próximas à ressonância tendem a permanecer mais tempo no entorno dos centros espalhadores. Em metais de transição é conhecida [4] a ressonância d ($l=2$), a qual é uma característica do poten-

cial cristalino destes metais. Na teoria do espalhamento temos um teorema que nos diz que a série de Born não converge na ressonância, o que impossibilita o uso de teoria de perturbação finita de qualquer ordem. Assim para metais de transição e suas ligas, não podemos efetuar um cálculo de estrutura de bandas usando métodos perturbativos. Isto nos leva a considerar métodos alternativos para tratar desordem nestes sistemas.

Veremos agora o uso da função de Green e da matriz t na teoria do espalhamento. A função de Green para uma partícula em um potencial $v(\vec{r})$ satisfaz

$$[-\nabla^2 + v(\vec{r}) - E] G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad \text{V.3.27}$$

desde que $G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E)$ satisfaz (V.3.3) podemos escrever a equação integral ,

$$G(\vec{r} - \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int d^3r_1 G_0(\vec{r} - \vec{r}_1; E) v(\vec{r}_1) G(\vec{r}_1 - \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.28}$$

e uma maneira de se resolver esta equação é definir uma matriz t pela relação

$$G(\vec{r} - \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int d^3r_1 \int d^3r_2 G_0(\vec{r} - \vec{r}_1; E) t(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) G_0(\vec{r}_2 - \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.29}$$

e calculamos portanto a matriz t , por

$$t(\vec{r}, \vec{r}'; E) = v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \int d^3r_1 v(\vec{r}_1) G_0(\vec{r} - \vec{r}_1; E) t(\vec{r}_1, \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.30}$$

a qual é obtida inserindo-se (V.3.29) em (V.3.28). No entanto, este resultado geral para $t(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ apresenta dificuldades quanto à sua solução [4], logo é conveniente introduzir algum artifício. Para tanto passamos à representação em ondas planas

$$t(\vec{k}, \vec{k}'; E) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} t(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2} \quad \text{V.3.31}$$

expressão válida para todos os valores de \vec{k} e \vec{k}' , ou seja, para quaisquer ondas incidentes e espalhadas de energias k^2 e k'^2 respectivamente.

Se escolhermos $E = k^2 = k'^2$ estaremos descrevendo um espalhamento elástico e $t(\vec{k}, \vec{k}'; E)$ será a amplitude de probabilidade de que uma onda plana no estado $|k\rangle$ seja espalhada em um estado $|k'\rangle$. Esta situação é geralmente conhecida como "sobre uma camada de energia" já que a energia é mantida constante. Usando-se a expansão

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_L i^L j_L(kr) Y_L(\hat{r}) Y_L^*(\hat{k}) \quad \text{V.3.32}$$

podemos escrever (V.3.31) sob a forma

$$t(\vec{k}, \vec{k}'; E) = (4\pi)^2 \sum_{L, L'} i^{L+L'} Y_L(\hat{k}) t_{LL'}(E) Y_{L'}(\hat{k}') \quad \text{V.3.33}$$

onde

$$t_{LL'}(E) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 j_L(\sqrt{E}r_1) Y_L^*(\hat{r}_1) t(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) Y_{L'}(\hat{r}_2) j_{L'}(\sqrt{E}r_2) \quad \text{V.3.34}$$

são as componentes em momento angular dos elementos da matriz t sobre uma camada de energia. Para um potencial esférico-simétrico a matriz t é diagonal e portanto podemos escrever $t_{LL'}(E) = t_L(E) \delta_{LL'}$. Lloyd e Smith [93] obtiveram, para um potencial esférico-simétrico

$$t_L(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} e^{i\delta_L(E)} \sin \delta_L(E) \quad \text{V.3.35}$$

onde $\delta_L(E)$ são os deslocamentos de fase. Assim, para um centro espalhador único, com um potencial muffin-tin as amplitudes de espalhamento $t_L(E)$, ou $f_L(E) = -\sqrt{E} t_L(E)$, são expressas mediante os deslocamentos de fase $\delta_L(E)$, equação (V.3.35). Na próxima seção veremos a teoria do espalhamento múltiplo, que nos abre um cami-

no para o cálculo da estrutura eletrônica de metais e ligas.

V.3.3 - ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

Para estudarmos o espalhamento de um elétron em um sólido, devemos usar a equação de Schrödinger considerando uma rede cristalina com um potencial muffin-tin em cada sítio,

$$V(\vec{r}) = \sum_i V_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{V.3.36}$$

ou, de forma equivalente, calcular a função de Green para o sólido, generalizando a equação (V.3.29), ou seja,

$$G(\vec{r} - \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int d^3r_1 \int d^3r_2 G_0(\vec{r} - \vec{r}_1; E) T(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) G_0(\vec{r}_2 - \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.37}$$

onde

$$T(\vec{r}, \vec{r}'; E) = V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \int d^3r_1 V(\vec{r}_1) G_0(\vec{r} - \vec{r}_1; E) T(\vec{r}_1, \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.38}$$

sendo $V(\vec{r})$ dado por (V.3.36). Uma maneira eficiente para se calcular $T(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ consiste em se utilizar o operador caminho de espalhamento introduzido por Gyorffy e Stocks, por meio da relação

$$\tau_{ij}^{(E)} = v_i \delta_{ij} + \sum_k v_i G_0^{ik}(E) \tau_{kj}^{(E)} \quad \text{V.3.39}$$

onde é usado a notação de operadores. A equivalência entre as equações (V.3.38) e (V.3.39) pode ser vista da seguinte maneira. Se efetuarmos a somatória sobre i e j em ambos os membros de (V.3.39) e identificarmos o primeiro membro como a matriz T , teremos a equivalência buscada. Logo podemos resolver (V.3.39) ao invés de (V.3.38).

Se tirarmos o termo $k=i$ da somatória em (V.3.39) podemos escrever

$$\tau_{ij}^{(E)} = t_i \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} t_i G_0^{ik}(E) \tau_{kj}^{(E)} \quad \text{V.3.40}$$

onde o operador matricial t_i é definido por

$$t_i \equiv v_i (1 - v_i G_0)^{-1} \quad \text{V.3.41}$$

cujos elementos de matriz, $\langle r | t_i(E) | r' \rangle$ são definidos pela equação (V.3.29), com a diferença de que agora o potencial MI $v(\vec{r}-\vec{R}_i)$ está centrado em \vec{R}_i e não na origem. A equação (V.3.40) fornece um meio de obtermos a solução para o problema de espalhamento por muitos centros à partir do conhecimento da solução do problema de espalhamento por centro único, ou seja, obtemos $T(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ à partir de $t_i(\vec{r}, \vec{r}'; E)$.

O significado de T torna-se mais transparente, se notarmos que a solução da equação de Schrödinger, para o problema de espalhamento, pode ser escrita sob a forma de uma onda incidente ψ_k e uma onda espalhada ϕ_k , $\Psi_k = \psi_k + \phi_k$. Usando a matriz t e a equação (V.3.4) para ψ_k pode-se mostrar que $|\phi_k\rangle = G_0 t |\psi_k\rangle$, e portanto vemos que o operador matricial t gera a onda espalhada à partir da onda incidente. Assim, dizemos que t_i gera a onda espalhada devido ao potencial $v(\vec{r}-\vec{R}_i)$ e que T gera a onda espalhada devido ao potencial do cristal como um todo.

A importância deste formalismo no tratamento de potenciais que consistem de 'poços muffin-tin', os quais não se sobrepõem, está no fato de que, neste caso, a parte sobre uma 'camada de energia' da equação (V.3.40) pode ser desacoplada do resto da equação. Isto pode ser feito de maneira análoga ao caso do espalhamento por centro único. Usando a expansão (V.3.32) na expressão para os elementos de matriz $\mathcal{T}_{L'L}^{ij}(E)$, na representação de ondas planas, obtemos uma equação para os elementos sobre uma camada de energia

$$\mathcal{T}_{L'L}^{ij}(E) = \int d\vec{\pi}_i \int d\vec{\pi}'_j Y_L(\hat{\pi}_i) j_L(\sqrt{E}r_i) \mathcal{T}_{(L', L')}^{ij}(\vec{\pi}_i, \vec{\pi}'_j; E) j_{L'}(\sqrt{E}r'_j) Y_{L'}(\hat{\pi}'_j) \quad \text{V.3.42}$$

onde L e L' são os momentos angulares em torno dos centros \vec{R}_i e \vec{R}_j respectivamente, e onde $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i$, $\vec{r}'_j = \vec{r}' - \vec{R}_j$.

Desejamos agora obter uma equação para $G_{LL'}(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ em termos de $t_L(E)$, utilizando a equação (V.3.40). Primeiro separamos $G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E)$ em duas partes, uma das quais fique dependente apenas da energia e da estrutura da rede. Como

$$\begin{aligned} G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) &= G_0(\vec{r}_i - \vec{r}'_j + \vec{R}_i - \vec{R}_j; E) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}}{E - k^2 + i\eta_0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}'_j + \vec{R}_i - \vec{R}_j)} \end{aligned} \quad \text{V.3.43}$$

usando a expansão (V.3.32), vem

$$\begin{aligned} G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) &= - \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}}{E - k^2 + i\eta_0} (4\pi)^3 \sum_{L, L', L''} i^{l+l''} \left\{ j_l(\sqrt{E} r_i) j_{l'}(\sqrt{E} r'_j) \right. \\ &\cdot j_{l''}(\sqrt{E} |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) Y_{L'}(\hat{r}_i) Y_{L''}^*(\hat{k}) Y_{L'}(\hat{r}'_j) Y_{L''}(\hat{k}) Y_L(\hat{R}_i - \hat{R}_j) \end{aligned} \quad \text{V.3.44}$$

e usando o resultado

$$\int \frac{k^2 j_l(k r_i) j_{l'}(k r'_j) j_{l''}(k |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) dk}{E - k^2 + i\eta_0} = \frac{\pi \sqrt{E}}{2} j_l(\sqrt{E} r_i) j_{l'}(\sqrt{E} r'_j) h_l^+(\sqrt{E} |\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$$

V.3.45

podemos escrever para G_0 ,

$$G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) = 4\pi \sqrt{E} \sum_{L, L', L''} i^{l+l''} C_{LL'}^{L''} j_l(\sqrt{E} r_i) Y_{L'}(\hat{r}_i) Y_{L''}^*(\hat{r}'_j) h_l^+(\sqrt{E} |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) Y_L(\hat{R}_i - \hat{R}_j)$$

V.3.46

onde $C_{LL}^{l''}$ são os coeficientes de Gaunt.

$$C_{LL}^{l''} = \int d\Omega Y_L(\Omega) Y_{L'}^*(\Omega) Y_{L''}(\Omega) \quad \text{V.3.47}$$

e

$$h_\ell^+(\sqrt{E}\pi) = j_\ell(\sqrt{E}\pi) + iM_\ell(\sqrt{E}\pi) \quad \text{V.3.48}$$

são as funções esféricas de Hankel. Se definirmos

$$G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E) = 4\pi\sqrt{E} \sum_{L''} i^{l''} C_{LL'}^{L''} Y_{L''}(\hat{R}_i - \hat{R}_j) h_{L''}^+(\sqrt{E}|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad \text{V.3.49}$$

podemos escrever enfim

$$G_0(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E) = \sum_{L, L'} i^{l-l'} j_\ell(\sqrt{E}\pi_i) Y_L(\hat{\pi}_i) G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E) j_{l'}(\sqrt{E}\pi_j) Y_{L'}(\hat{\pi}_j) \quad \text{V.3.50}$$

Agora podemos obter o operador trajetória de espalhamento em termos da matriz $t_L(E)$ e das constantes de estrutura $G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E)$. Para tanto escrevemos

$$\tau_{ij}^{ij}(E) = t_i \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} t_i G^{ik}(E) \tau^{kj}(E) \quad \text{V.3.51}$$

como

$$\tau_{ij}^{ij}(\vec{\pi}_i, \vec{\pi}_j; E) = t_i(\vec{\pi}_i, \vec{\pi}_j; E) + \sum_{k \neq i} \int d\vec{\pi}_m \int d\vec{\pi}_k t_i(\vec{\pi}_i, \vec{\pi}_m; E) \cdot \quad \text{V.3.51}$$

$$\cdot G_0(\vec{\pi}_m - \vec{\pi}_k + \vec{R}_m - \vec{R}_k; E) \tau^{kj}(\vec{\pi}_k, \vec{\pi}_j; E)$$

e das expressões para $t_{LL'}(E)$ e $G_{LL'}^{ij}(E)$ vemos que podemos reescrever $\tau_{LL'}^{ij}$ (V.3.42) como

$$\tau_{LL'}^{ij}(E) = t_L(E) \delta_{LL'} \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} \int d\vec{\pi}_i \int d\vec{\pi}_j \int d\vec{\pi}_m \int d\vec{\pi}_k Y_L(\hat{\pi}_i) j_\ell(\sqrt{E}\pi_i) t_i(\vec{\pi}_i, \vec{\pi}_m; E) \cdot$$

$$\cdot G_0(\vec{\pi}_m - \vec{\pi}_k + \vec{R}_m - \vec{R}_k; E) \tau^{kj}(\vec{\pi}_k, \vec{\pi}_j; E) j_{l'}(\sqrt{E}\pi_j) Y_{L'}(\hat{\pi}_j) \quad \text{V.3.53}$$

Utilizamos agora a expressão achada para $G_0(\vec{r}-\vec{r}';E)$ e reescrevermos o segundo termo do lado direito da equação (V.3.53), assim

$$\tau_{LL'}^{ij}(E) = t_L(E) \delta_{LL'} \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} \sum_{L'', L'''} \int d\vec{\pi}_i \int d\vec{\pi}_j \int d\vec{\pi}_k \int d\vec{\pi}_m j_L(\sqrt{E} \pi_i) \cdot$$

$$\cdot Y_{L'}^*(\hat{n}_i) t_i(\vec{\pi}_i, \vec{\pi}_m; E) j_{L''}(\sqrt{E} \pi_m) Y_{L''}(\hat{n}_m) G_{L''L'''}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E) Y_{L'''}(\hat{n}_k) \cdot$$

$$\cdot j_{L'''}(\sqrt{E} \pi_k) \tau_{L''L'''}^{kj}(\vec{\pi}_k, \vec{\pi}_j; E) j_{L'}(\sqrt{E} \pi_j) Y_{L'}(\hat{n}_j) \quad \text{V.3.54}$$

lembrando agora as definições de $t_{LL'}(E)$ e $\tau_{LL'}^{ij}(E)$ (equações V.3.34 e V.3.42) obtemos

$$\tau_{LL'}^{ij}(E) = t_L(E) \delta_{LL'} \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} \sum_{L''} t_L(E) G_{LL''}(\vec{R}_i - \vec{R}_k; E) \tau_{L''L'}^{kj}(E) \quad \text{V.3.55}$$

a qual é a equação fundamental para o espalhamento múltiplo sobre uma camada de energia. Observamos que $\tau_{LL'}^{ij}(E)$ é dado em termos de $t_L(E)$ que é função dos deslocamentos de fase $\delta_l(E)$, e das constantes de estrutura $G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E)$, as quais independem da função potencial ficando determinadas pelo arranjo dos centros espalhadores no cristal. No apêndice V discutimos o cálculo das constantes de estrutura.

É conveniente introduzirmos uma notação mais compacta, considerando o espaço gerado pelos vetores abstratos $|i, L\rangle$ e tomando $\tau_{LL'}^{ij}(E)$ como os elementos de matriz do operador $\tau(E)$ neste espaço. Assim definimos

$$G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E) \equiv \begin{cases} \langle i, L | G_0(E) | j, L' \rangle, & i \neq j \\ 0, & i = j \end{cases}$$

$$\tau_{LL'}^{ij}(E) \equiv \langle i, L | \tau(E) | j, L' \rangle$$

$$t_{i,l}(E) \equiv \langle i,l | t(E) | i,l \rangle \quad \text{V.3.56}$$

desta forma

$$\tau(E) = t(E) + t(E) G_0(E) \tau(E) \quad \text{V.3.57}$$

é a equação para $\tau_{LL'}^{ij}$ na forma de operadores no espaço sítio-momento angular gerado por $|i,l\rangle$. Este resultado nos leva a

$$[t^{-1}(E) - G_0(E)] \tau(E) = I \quad \text{V.3.58}$$

e portanto

$$\sum_{k \neq i} \sum_{l''} [t_{i,l}^{-1}(E) \delta_{ll''} \delta_{ik} - G_{ll''}(\vec{R}_i - \vec{R}_k; E)] \tau_{ll''}^{kj}(E) = \delta_{ij} \delta_{ll''} \quad \text{V.3.59}$$

resultado que fornece o caminho para a obtenção do determinante KKR. Veremos a seguir, de forma sucinta, como podemos obter a estrutura de bandas de metais puros utilizando os resultados estabelecidos acima.

V.3.4 - METAIS PUROS E O MÉTODO KKR

No caso de materiais constituídos de átomos de um mesmo tipo (metais puros), a matriz t dada por $t_l(E)$ é a mesma para todos os pontos regulares da rede. Isto implica que $\tau_{LL'}^{ij}(E)$ depende apenas de \vec{R}_i e \vec{R}_j e logo podemos usar o método da transformada de Fourier para resolvermos a equação para $\tau_{LL'}^{ij}(E)$. Desta forma definimos

$$\tau_{LL'}(\vec{k}; E) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \tau_{LL'}^{ij}(E) \quad \text{V.3.60}$$

e

$$G_{LL'}(\vec{k}; E) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j; E) \quad \text{V.3.61}$$

usando agora (V.3.55) obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{LL'}(\vec{k}; E) &= t_{L'}(E) \delta_{LL'} + \frac{1}{N} \sum_{i,j} t_{L'}(E) \sum_{k \neq i} \sum_{L''} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_k)} \\ &\cdot G_{LL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_k; E) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_k - \vec{R}_j)} \mathcal{T}_{L'L''}^{kj}(E) \end{aligned} \quad \text{V.3.62}$$

multiplicando-se (V.3.62) por $t_L^{-1}(E)$ vem,

$$t_L^{-1}(E) \mathcal{T}_{LL'}(\vec{k}; E) = \mathbb{I} + \sum_{L''} G_{LL''}(\vec{k}; E) \mathcal{T}_{L'L''}(\vec{k}; E) \quad \text{V.3.63}$$

logo podemos escrever

$$\sum_{L''} [t_L^{-1}(E) \delta_{LL''} - G_{LL''}(\vec{k}; E)] \mathcal{T}_{L'L''}(\vec{k}; E) = \mathbb{I} \quad \text{V.3.64}$$

este resultado pode ser expresso como

$$\mathcal{T}_{LL'}(\vec{k}; E) = [t_L^{-1}(E) - G_0(\vec{k}; E)]^{-1} \quad \text{V.3.65}$$

onde t^{-1} é uma matriz diagonal de elementos $t_L^{-1}(E)$ e $G_0(k; E)$ é uma matriz com elementos dados por $G_{LL'}(k; E)$.

Como vimos, T e \mathcal{T} geram ondas espalhadas à partir de ondas incidentes, logo para pontos nos quais \mathcal{T} diverge, teremos, mesmo na ausência de onda incidente, uma onda espalhada. Estes são os estados estacionários do sistema, ou seja as bandas de energia. Podemos ver isto observando que a regra de inversão de matrizes nos fornece

$$\mathcal{T}_{LL'}(\vec{k}; E) = \frac{\text{Cof}[t_L^{-1}(E) \delta_{LL'} - G_{LL'}(\vec{k}; E)]}{\|t_L^{-1}(E) - G_0(\vec{k}; E)\|} \quad \text{V.3.66}$$

logo $\mathcal{T}_{LL'}$ diverge quando

$$\|t_L^{-1}(E) - G_0(\vec{k}; E)\| = 0 \quad \text{V.3.67}$$

a qual é a bem conhecida condição KKR, obtida por Korringa [96] e Khon e Rostoker [97].

Os zeros deste determinante podem ser obtidos através de dois procedimentos distintos. Podemos fixar um valor de E e variar \vec{k} até que (V.3.67) seja satisfeita, ou por outro lado, podemos fixar um valor de \vec{k} e buscar os valores de E que satisfaçam (V.3.67). Na primeira alternativa o procedimento usual é iniciar a procura dos valores de \vec{k} à partir do centro da zona de Brillouin e pesquisar ao longo das diversas direções. Normalmente estas direções são tomadas dentro da zona irredutível, a qual corresponde, para cristais com simetria cúbica, a 1/48 da zona de Brillouin. As coordenadas \vec{k} dos zeros de (V.3.67) constituem uma superfície de energia constante. A densidade de estados integrada, $n(E)$, é dada pelo volume limitado por esta superfície no espaço k . De fato podemos expressar o número de estados por [4]

$$n(E) = n_0(E) - \frac{1}{\pi \Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} d^3k \ln \left\| \hat{E}_L^{-1}(E) \delta_{LL'} - G_{LL'}(\vec{k}; E) \right\| \quad \text{V.3.68}$$

sendo portanto, dado pela integral da fase do determinante KKR na zona de Brillouin, cujo volume é Ω_{BZ} . Aqui $n_0(E)$ é a contribuição oriunda dos elétrons livres. Uma discussão mais detalhada deste problema é feita em um artigo de Faulkner [95].

Devemos salientar uma observação favorável à fixação da energia na busca dos zeros do determinante KKR. Neste caso, podemos determinar os autoestados para uma determinada energia sem conhecermos os autoestados abaixo, deste valor de energia. Isto torna evidente a eficiência deste procedimento para a determinação da energia de Fermi, superfície de Fermi bem como a densidade de estados no nível de Fermi.

Tendo desenvolvido a estrutura formal da teoria que será usada na próxima seção para o estudo de ligas aleatórias, resta-

nos concluir esta parte com uma observação a respeito do potencial para o caso de uma liga e as correspondentes equações de espalhamento múltiplo. 'sobre uma camada de energia'. Seja por exemplo uma liga binária: quando construímos o potencial da liga por meio da superposição dos potenciais atômicos, constatamos que os potenciais nos diversos sítios A não são os mesmos, o mesmo ocorrendo para os sítios B. Neste caso, pelo menos em princípio, deveríamos descrever o espalhamento nos sítios A e B por meio de uma sequência de amplitudes de espalhamento $t_{A,L}^{\nu}(E)$ e $t_{B,L}^{\nu}(E)$, com o superscrito designando todas as possíveis configurações dentro das camadas vizinhas mais próximas (tantas quanto forem usadas na construção do potencial). Entretanto, como os poços muffin-tin nos vários sítios A não diferem substancialmente, supomos daqui por diante que todas as amplitudes de espalhamento dos sítios A são iguais, sendo o mesmo para os sítios B. Ou seja, tomamos $t_{A,L}^{\nu} = t_{A,L}$ e $t_{B,L}^{\nu} = t_{B,L}$, para todo ν .

Assim iremos considerar um potencial cristalino, o qual, para cada configuração é $v_A(\vec{r}-\vec{R}_i)$ nos sítios A e $v_B(\vec{r}-\vec{R}_j)$ nos sítios B. Estes potenciais são construídos para uma circunvizinhança média e dependem portanto da concentração, do parâmetro de rede e da distribuição de carga atômica dos átomos constituintes, sendo independentes de uma ordem de curto alcance. Nestas circunstâncias as equações fundamentais do espalhamento múltiplo sobre uma camada de energia são

$$\tau_{LL'}^{ij}(E) = t_{i,L}(E) \delta_{LL'} + \sum_{k \neq i} \sum_{L''} t_{i,L}(E) G_{LL''}(\vec{R}_i - \vec{R}_k; E) \tau_{L''L'}^{kj}(E) \quad \text{V. 3.69}$$

onde $t_{i,L} = t_{A,L}$ ou $t_{B,L}$ dependendo da configuração em questão. Assim podemos resumir a abordagem em ligas em três partes: resolvemos inicialmente a equação (V.3.69), a seguir o observável de

interesse para uma dada configuração é calculado e por último efetuamos uma média do observável sobre o conjunto de todas as configurações possíveis consistentes com a concentração dada.

Na próxima seção, formularemos a teoria do meio efetivo discutida na seção V.2, para o caso de ligas binárias onde o potencial cristalino é dado por poços muffin-tin não superpostos.

V.3.5 - O MÉTODO KKR-CPA

No estudo de ligas a implementação da teoria do meio efetivo ocorreu inicialmente através da aproximação do cristal virtual (VCA), na qual associamos a cada centro espalhador um potencial médio $v(r) = cv_A(r) + (1-c)v_B(r)$, onde as propriedades de espalhamento deste potencial são descritas pelos deslocamentos de fase $\delta_j(E)$, calculados a partir de $v(r)$. Uma teoria do meio efetivo mais sofisticada surge, se considerarmos ao invés de um potencial médio, tomarmos os valores médios das amplitudes de espalhamento em cada sítio. Neste caso temos uma disposição ordenada de centros espalhadores, cada qual descrito por uma amplitude de espalhamento efetiva $\bar{f}_j(E) = cf_j^A(E) + (1-c)f_j^B(E)$. Este procedimento é conhecido como aproximação da matriz t média (ATA), proposta inicialmente por Korringa [98].

Uma abordagem mais refinada e eficiente para estudarmos ligas é obtida com a aproximação do potencial coerente (CPA). Como vimos na seção V.2 devemos calcular médias configuracionais e portanto como usamos o método da função de Green fica claro que devemos calcular a função de Green média (configuracional) $\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$. Para tanto, devemos efetuar algumas aproximações. A função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ satisfaz (V.3.27) e pode ser expressa sob forma integral (equação V.3.28), assim, formalmente, a função de

Green média é definida por

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \left\langle \int d^3r_1 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1; E) V(\vec{r}_1) G(\vec{r}_1, \vec{r}'; E) \right\rangle \quad \text{V.3.70}$$

e a questão agora consiste em efetuarmos aproximações para $\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$, a qual deve ter a periodicidade completa da rede,

$$\langle G(\vec{r} + \vec{R}_i, \vec{r}' + \vec{R}_i; E) \rangle = \langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle \quad \text{V.3.71}$$

Podemos ver que, de forma implícita, supomos que existe algum sistema efetivo ordenado, com potencial efetivo associado localizado em cada sítio da liga, o qual pode ser usado em (V.3.70) para obtermos $\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$. No método CPA, algum potencial efetivo é escolhido, e a melhor escolha para v_i é então obtida satisfazendo-se alguma condição de vínculo. Podemos detalhar isto em termos da matriz T definida em (V.3.38). Assim podemos escrever para a função de Green média

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int d^3r_1 \int d^3r_2 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1; E) \langle T(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) \rangle G_0(\vec{r}_2, \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.72}$$

logo, acharmos alguma aproximação para $\langle T(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$ é equivalente a acharmos uma para $\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$.

Em termos da matriz $T_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E)$, a qual descreve o espalhamento para uma rede ordenada de potenciais, coerentes $\sum_i v_i$, a função de Green CPA, $G_c(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ é dada por

$$G_c(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int d^3r_1 \int d^3r_2 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1; E) T_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) G_0(\vec{r}_2, \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.73}$$

e a idéia central é tomarmos [6]

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle \simeq G_c(\vec{r}, \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.74}$$

na aproximação do potencial coerente. Isto é feito construindo-se inicialmente a função de Green para o sistema no qual o potencial coerente é colocado em todos os sítios, exceto no sítio central, no qual é colocado o potencial verdadeiro v_A . A função de Green para este sistema é

$$G_C^A(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}'; E) + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1; E) T_C^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) G_0(\vec{r}_2, \vec{r}'; E) \quad V.3.75$$

De forma análoga temos para o sistema com um sítio B central com potencial v_B ,

$$G_C^B(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}'; E) + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1; E) T_C^B(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) G_0(\vec{r}_2, \vec{r}'; E) \quad V.3.76$$

Agora tomamos como melhor escolha para o potencial coerente, como sendo aquela para a qual a troca em um sítio, do potencial coerente pelos potenciais dos sítios A ou B, não implique, em média, em nenhum espalhamento adicional. Em termos da matriz T isto pode ser expresso por

$$c_A T_C^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) + c_B T_C^B(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) = T_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E) \quad V.3.77$$

ou seja, o espalhamento gerado quando temos um átomo do tipo A (concentração c_A) no sítio central, mais o espalhamento quando temos um átomo do tipo B (concentração c_B) no sítio central, corresponde ao espalhamento devido ao átomo médio, que é dado pela matriz de espalhamento $T_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2; E)$. Este resultado, pode em princípio, ser utilizado para calcularmos T_C e portanto a função de Green média completa do sistema, a partir do qual podemos calcular observáveis como a densidade de estados etc. Em termos da teoria de espalhamento múltiplo, podemos expressar a condição CPA

(equação V.3.77) para os elementos de matriz \bar{t}^{ij} sobre uma camada de energia. Neste caso a condição CPA fica

$$c_A \bar{t}^{A,ij} + c_B \bar{t}^{B,ij} = \bar{t}^{c,ij} \quad \text{V.3.78}$$

onde as matrizes \bar{t} são tomadas como matrizes no espaço sítio-momento angular. A matriz \bar{t}^c é calculada para uma rede ordenada de matrizes t^c localizadas nos sítios \vec{R}_i e $\bar{t}_{A(B)}^{ij}$ são calculadas para a mesma rede, com exceção de que agora no sítio i temos uma 'impureza' $t^{A(B)}$, ou seja, as matrizes t correspondentes aos poços de potenciais $v_{A(B)}$. Na prática [4,6] é necessário satisfazer a condição autoconsistente apenas para o caso especial $i=j=0$, isto é

$$c_A \bar{t}^{A,00} + c_B \bar{t}^{B,00} = \bar{t}^{c,00} \quad \text{V.3.79}$$

que e a condição CPA obtida por Gyorffy [3].

Para o caso de uma rede ordenada de matrizes t_c , temos (equação V.3.69)

$$\bar{t}_{LL'}^{ij}(E) = t_L^c(E) \delta_{LL'} \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} \sum_{L''} t_L^c(E) G_{LL''}(\vec{R}_i - \vec{R}_k, E) \bar{t}_{LL''}^{ki}(E) \quad \text{V.3.80}$$

que podemos resolver usando a transformada de Fourier. Definimos as matrizes $\bar{t}^c(\vec{k}, E)$ e $G(\vec{k}, E)$ pelas relações

$$\bar{t}^c(\vec{k}; E) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \bar{t}^{c,ij}(E) \quad \text{V.3.81}$$

$$G(\vec{k}; E) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} G^{ij}(E) \quad \text{V.3.82}$$

e usando diretamente (V.3.65) vem

$$\bar{t}_{LL'}^{c,00}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k \left[t_c^{-1} - G(\vec{k}; E) \right]_{LL'} \quad \text{V.3.83}$$

assim, para obtermos $\bar{G}_{LL'}^{A,00}(E)$ e $\bar{G}_{LL'}^{B,00}(E)$ devemos resolver (V.3.69) para o caso em que o sítio na origem é ocupado pela espécie de átomo A(B), enquanto que os demais sítios são descritos pela matriz t_c . Neste caso temos $t_{j,L} = t_{c,L} + (t_{A,L} - t_{c,L}) \delta_{ij}$ quando consideramos uma impureza do tipo A na origem e $t_{c,L} = t_{c,L} + (t_{B,L} - t_{c,L}) \delta_{ij}$ para uma impureza do tipo B na origem. Uma álgebra matricial fornece neste casos os resultados

$$\bar{G}_{LL'}^{A,00}(E) = \left[1 - (t_A^{-1} - t_c^{-1}) \bar{G}_{LL'}^{c,00} \right]^{-1} \bar{G}_{LL'}^{c,00}(E) \quad \text{V.3.84}$$

e

$$\bar{G}_{LL'}^{B,00}(E) = \left[1 - (t_B^{-1} - t_c^{-1}) \bar{G}_{LL'}^{c,00} \right]^{-1} \bar{G}_{LL'}^{c,00}(E) \quad \text{V.3.85}$$

onde $\bar{G}_{LL'}^{c,00}(E)$ é dado por (V.3.83). Podemos escrever a condição CPA (equação V.3.80) numa forma mais útil, usando (V.3.84) e (V.3.85) e escrevendo-a em termos das amplitudes de espalhamento $f_{c,L}$ ao invés de $t_L = -(E)^{-1/2} f_L$, assim vem,

$$f_{c,L}^{-1} = c f_{A,L}^{-1} + (1-c) f_{B,L}^{-1} + \sqrt{E} (f_{c,L}^{-1} - f_{A,L}^{-1}) \bar{G}_{LL'}^{c,00} (f_{c,L}^{-1} - f_{B,L}^{-1}) \quad \text{V.3.86}$$

onde $c (=c_A)$ é a concentração de átomos A e $(1-c) (=c_B)$ é a concentração de átomos B. A equação acima determina $f_{c,L}(E)$ em termos das amplitudes de espalhamento dos sítios A e B, e da estrutura cristalina expressa nas constantes de estrutura $G_{LL'}(\vec{k}, E)$, sendo portanto a equação fundamental para as amplitudes de espalhamento efetivas no método KKR-CPA. Cálculos preliminares e o uso de teoremas gerais mostram que (V.3.86) pode sempre ser resolvida por iteração [4]. Supomos algum valor inicial para $f_{c,L}$ e calculamos $\bar{G}_{LL'}^{c,00}(E)$ numericamente usando (V.3.83). Um novo valor de $f_{c,L}$ é obtido avaliando-se o lado direito de (V.3.86), para o valor suposto de $f_{c,L}$. O processo é repetido até que um novo valor obti-

co seja igual ao valor obtido no último passo. A maior dificuldade numérica encontra-se em avaliarmos a integral (V.3.83) ao longo da zona de Brillouin, em cada direção. No apêndice IV abordamos alguns aspectos numéricos das soluções das equações CPA.

Como no método KKR, aqui faz-se também uso do fato de que para a maioria dos metais somente os primeiros deslocamento de fase $\delta_l(E)$ tem influência significativa. Já que $t_{c,L}(E)$ deverá ter a simetria cúbica da rede cristalina em questão, para $l < 2$ teremos no máximo quatro equações acopladas para resolver. Em geral o valor máximo de l adotado para metais é $l_{\max} = 2$. Obviamente acharmos $f_{c,L}(E)$ não é o suficiente. Devemos calcular observáveis, para que deste modo possamos retirar da teoria, resultados pertinentes ao sistema em estudo que podemos comparar aos resultados experimentais. Assim, na próxima seção abordamos o cálculo de observáveis como densidade de estados e função espectral de Bloch.

V.3.6 - DENSIDADE DE ESTADOS E FUNÇÃO ESPECTRAL DE BLOCH

Abordaremos agora a questão referente ao cálculo de grandezas como a densidade de estados e a função espectral de Bloch. Para tanto escrevemos a função de Green, que é solução de (V.3.27), da maneira sugerida por Faulkner e Stocks [90],

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{L, L'} \left\{ Z_L(\vec{r}, E) t_{LL'}(E) Z_{L'}(\vec{r}', E) - Z_{L'}(\vec{r}', E) J_{LL'}(\vec{r}, E) \delta_{LL'} \right\} \quad \text{V.3.87}$$

a qual é válida para o espaço todo e onde

$$Z_L(\vec{r}, E) = z_L(r, E) Y_L(\hat{r})$$

$$J_{LL'}(\vec{r}, E) = j_{LL'}(r, E) Y_{L'}(\hat{r})$$

V.3.88

onde as soluções $Z_l(r, E)$ são regulares na origem e $J_l(r, E)$ são soluções irregulares da equação de Schrödinger que unem-se continuamente a $J_l(\kappa r)$ em $r = r_{MT}$.

A forma acima para a função de Green tem diversas vantagens: além de ser válida para qualquer \vec{r} e \vec{r}' pode ser também facilmente generalizada para o caso de uma sequência de centros muffin-tin espalhadores, ou seja para uma liga aleatória. Em particular a densidade de estados dentro de uma esfera muffin-tin é

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int d\vec{\pi} G(\vec{\pi}, \vec{\pi}; E) \quad \text{V. 3.89}$$

$$= \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \pi \kappa^2 \delta_l \int_0^{r_{MT}} Z_l^2(\pi, E) \pi^2 d\pi \quad \text{V. 3.90}$$

ou seja, não necessitamos das soluções irregulares para obter a densidade de estados. É interessante observar que podemos usar o resultado acima para investigar algumas características da densidade de estados próximo a um centro espalhador. Podemos notar que estados que possuem energias próximas à energia de ressonância contribuem de forma visível para $N(E)$.

Antes de seguirmos adiante, veremos uma expressão para a função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ para um conjunto de centros espalhadores, a qual usaremos para calcular observáveis dentro do método CPA. É útil neste caso considerarmos duas situações: primeiro o caso em que tanto \vec{r} como \vec{r}' estão próximos a um certo sítio i ; segundo, quando \vec{r} está próximo a um sítio i e \vec{r}' está próximo a um certo sítio j . Para o primeiro caso podemos escrever (V. 3.37), sob forma matricial como,

$$G = G^i + G^i T_{ij} G^j$$

onde G^i é a função de Green para o centro espalhador i e

$$T_{ii} = \sum_{m \neq i} \sum_{p \neq i} \tau^{mp} \quad \text{V.3.92}$$

sendo τ^{np} o operador trajetória de espalhamento (eq.V.3.69). Usando estas relações e o fato de que a função de Green pode ser escrita como

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = i\sqrt{E} \sum_{L, L'} z_L^i(\vec{r}, E) k_{LL'}(E) h_{L'}(\sqrt{E}r') Y_{L'}(\hat{r}) \quad \text{V.3.93}$$

onde $r > r_i$ e $r' > r_{MT}$, podemos mostrar que [90]

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{L, L'} \left\{ z_L^i(\vec{r}_i, E) \tau_{LL'}^{ii}(E) z_{L'}^i(\vec{r}', E) - z_L^i(\vec{r}_i, E) \delta_{LL'} z_{L'}^i(\vec{r}', E) \right\} \quad \text{V.3.94}$$

onde $\tau_{LL'}^{ii}(E)$ é solução da equação (V.3.69) para o caso $n=p=i$. Esta solução é válida para qualquer \vec{r} e \vec{r}' no interior da i -ésima esfera.

Para obter uma expressão para a função de Green quando \vec{r} está próximo a um sítio i e \vec{r}' próximo a um sítio j , decomponemos G na forma

$$G = G^{ii} + G^{ij} T_{ij} G^{jj} \quad \text{V.3.95}$$

onde
$$G^{ij} = (G_o t^i + 1)(1 + t^j G_o) \quad \text{V.3.96}$$

com

$$T_{ij} = \sum_{m \neq i} \sum_{p \neq j} \tau^{mp} \quad \text{V.3.97}$$

a partir de onde tem-se

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{L, L'} z_L^i(\vec{r}_i, E) \tau_{LL'}^{ij}(E) z_{L'}^j(\vec{r}_j, E) \quad \text{V.3.98}$$

a qual é válida para \vec{r} dentro da esfera i e \vec{r}' na esfera j . As expressões (V.3.94) e (V.3.98) podem ser combinadas em uma forma única

$$G(\vec{r}_i, \vec{r}_j; E) = \sum_{L, L'} \left\{ Z_L^i(\vec{r}_i; E) \bar{G}_{LL'}^{ij}(E) Z_{L'}^j(\vec{r}_j; E) - Z_L^i(\vec{r}_i; E) \bar{D}_{L'}^j(\vec{r}_j; E) \delta_{LL'} \delta_{ij} \right\} \quad \text{V.3.99}$$

que é válida para todo i e j incluindo $i = j$, com as mesmas restrições que em (V.3.98). Através do resultado acima, temos uma generalização de (V.3.87) para o caso de um conjunto de centros espalhadores. Como este resultado é geral, válido para qualquer sequência de poços muffin-tin não sobrepostos, é um bom ponto de partida para o cálculo da densidade de estados em ligas aleatórias.

Para calcularmos a densidade de estados média devemos primeiro escrever a função de Green média $\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$ quando $\vec{r} = \vec{r}'$. Neste caso é mais simples usar a função de Green diagonal por sítios (V.3.94), para uma rede de centros espalhadores. A média é efetuada então em duas etapas: primeiro, com \vec{r} e \vec{r}' na cela i , toma-se a média sobre todos os subconjuntos da estrutura que fornecem o mesmo potencial na i -ésima cela, isto fornece,

$$\langle G(\vec{r}_i, \vec{r}_i; E) \rangle_i = \sum_{L, L'} \left\{ Z_L^i(\vec{r}_i; E) \langle \bar{G}_{LL'}^{ii} \rangle_i Z_{L'}^i(\vec{r}_i; E) - Z_L^i(\vec{r}_i; E) \bar{D}_{L'}^i(\vec{r}_i; E) \right\} \quad \text{V.3.100}$$

onde $\langle \bar{G}_{LL'}^{ii} \rangle_i$ é uma média efetuada com o potencial no sítio i sendo conhecido e especificado por $v_i(\vec{r}_i)$. A próxima etapa é efe-

tuarmos a média sobre todas as possíveis ocupações (A(B) no caso de uma liga binária A_xB_{1-x}) neste sítio, o resultado sendo

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle = \sum_{L, L'} \left\{ c_A \bar{z}_L^A(\vec{r}_i, E) \langle \bar{\tau}_{LL'}^{ii} \rangle_A \bar{z}_{L'}^A(\vec{r}_i, E) + c_B \bar{z}_L^B(\vec{r}_i, E) \langle \bar{\tau}_{LL'}^{ii} \rangle_B \cdot \bar{z}_{L'}^B(\vec{r}_i, E) - [c_A \bar{z}_L^A(\vec{r}_i, E) \bar{\delta}_L^A(\vec{r}_i, E) + c_B \bar{z}_L^B(\vec{r}_i, E) \bar{\delta}_L^B(\vec{r}_i, E)] \delta_{LL'} \right\} \quad \text{V.3.101}$$

onde $\langle \bar{\tau}_{LL'}^{ii} \rangle_{A(B)}$ são médias condicionais, isto é, para o caso em que temos um átomo A(B) no sítio i , sendo tomada a média para a ocupação nos demais sítos.

Para obtermos uma expressão para a função de Green diagonal por sítios, na aproximação CPA, devemos efetuar aproximações para as médias condicionais. Faulkner e Stocks [90] substituíram as médias condicionais $\langle \bar{\tau}_{LL'}^{ii} \rangle_{A(B)}$ pelas matrizes $\bar{\tau}_{LL'}^{A, ii}$ e $\bar{\tau}_{LL'}^{B, ii}$, com as impurezas A e B na origem, e usando (V.3.84) e (V.3.85) sob forma matricial, ou seja,

$$\bar{\tau}_{LL'}^{A, 00} = \underline{D}_c^A \bar{\tau}_{LL'}^{C, 00} \quad \text{V.3.102}$$

$$\bar{\tau}_{LL'}^{B, 00} = \underline{D}_c^B \bar{\tau}_{LL'}^{C, 00}$$

onde

$$\underline{D}_c^{A(B)} = \left[1 + \bar{\tau}_{LL'}^{C, 00} \left(\underline{t}_{A(B)}^{-1} - \underline{t}_{\underline{c}}^{-1} \right) \right]^{-1} \quad \text{V.3.103}$$

podemos escrever a densidade de estados (média configuracional),

$$N(E) = - (1/\pi) \text{Im} \int G_c(\vec{r}, \vec{r}; E) d^3r \quad \text{V.3.104}$$

como

$$N(E) = - (1/\pi) \text{Im} \text{Tr} \underline{F}^c \underline{\tau}_{LL'}^{C, 00} \quad \text{V.3.105}$$

onde

$$\underline{F}^c = \int_{\underline{r}} d^3r F^c(\vec{r}, \vec{r}) = c_A \underline{F}^A \underline{D}_c^A + c_B \underline{F}^B \underline{D}_c^B \quad \text{V.3.106}$$

com os elementos de matriz $F_{LL'}^{A(B)}(E)$ dados por

$$F_{LL'}^{A(B)}(E) = \int_{\Omega} d^3r Z_L^{A(B)}(\vec{r}, E) Z_{L'}^{A(B)}(\vec{r}, E) \quad \text{V.3.107}$$

sendo as integrais estendidas sobre a cela unitária. A partir do resultado para $N(E)$ podemos desmembrar a densidade total de estados em suas componentes $N_A(E)$ e $N_B(E)$ as quais podemos pensar como as densidades médias nos sítios A e B da liga. Escrevemos

$$N(E) = c_A N_A(E) + c_B N_B(E) \quad \text{V.3.108}$$

onde

$$N_{A(B)}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \underline{F}^{A(B)} \underline{D}_c \underline{G}^{c,00} \quad \text{V.3.109}$$

As expressões acima para a densidade de estados e suas componentes por sítio, são simples de se avaliar, após a solução das equações CPA, pois envolvem \underline{t}_c e $\underline{G}^{c,00}$, as quais são obtidas durante o cálculo CPA, as funções de onda $Z_j(r, E)$ e os deslocamento de fase para os sítios muffin-tin A e B.

Uma outra quantidade muito útil que podemos calcular é a função espectral de Bloch, que definimos a seguir. A função espectral de Bloch usual é definida por

$$A_B(\vec{k}; E) = -(1/\pi) \text{Im} \langle G(\vec{k}, \vec{k}; E) \rangle \quad \text{V.3.110}$$

a qual, para um sistema ordenado, consiste num conjunto de picos nas energias correspondentes a parte real dos pólos de $G(\vec{k}, \vec{k}; E)$

no plano complexo das energias. Para um sistema ordenado temos

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_m \frac{\Psi_m^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}')}{E - E_m + i\eta} \quad \text{V.3.111}$$

e portanto

$$A_B(\vec{k}; E) = \sum_m \delta(E - E_m(\vec{k})) \quad \text{V.3.112}$$

onde n é o índice de banda. $A_B(\vec{k}; E)$ representa portanto a densidade de estados em cada ponto \vec{k} da zona de Brillouin, pois

$$\begin{aligned} \frac{1}{N\Omega} \int_{\Omega_{BZ}} d^3k A_B(\vec{k}; E) &= \frac{1}{N\Omega} \sum_m \int_{\Omega_{BZ}} d^3k \delta(E - E_m(\vec{k})) \\ &= N(E) \end{aligned} \quad \text{V.3.113}$$

Para obtermos um equivalente de (V.3.112) para ligas desordenadas, começamos por escrever a função de Green CPA $G_C(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ na representação de momentum, através de

$$G_C(\vec{p}, \vec{p}'; E) = \frac{1}{N\Omega} \int d^3r \int d^3r' e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - \vec{p}'\cdot\vec{r}')} G_C(\vec{r}, \vec{r}'; E) \quad \text{V.3.114}$$

o fato que $G_C(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ tem a periodicidade completa da rede em questão, significa que toda a informação contida em $G_C(\vec{p}, \vec{p}'; E)$ pode ser rebatida para dentro da primeira zona de Brillouin, escrevendo-se $\vec{p} = \vec{k} + \vec{K}_n$ e $\vec{p}' = \vec{k}' + \vec{K}_n$, onde \vec{k} é um vetor na primeira zona de Brillouin e \vec{K}_n um vetor da rede recíproca, e definindo-se

$$G_C(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_m G_C(\vec{r} + \vec{K}_m, \vec{r}' + \vec{K}_m; E) \quad \text{V.3.115}$$

Desta forma, usando-se (V.3.112) com $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}_n$ (com \vec{R}_n um vetor da rede direta) vem

$$G_c(\vec{k}, \vec{k}'; E) = \frac{1}{N\Omega} \sum_m \int d^3r e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{R}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \int_{\underline{n}_0} d^3r G_c(\vec{n}, \vec{n} + \vec{R}_m; E)$$

$$= \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \delta(\vec{k}-\vec{k}') \int_{\underline{n}} d^3r G_c(\vec{n}, \vec{n} + \vec{R}_m; E) \quad \text{V.3.116}$$

com a função de Bloch neste caso dada por (V.3.110). Assim fica claro que devemos ter alguma aproximação CPA para a função de Green média $\langle G(\vec{r}, \vec{r}'; E) \rangle$, para o caso em que r está próximo a origem e com \vec{r}' nas vizinhanças de \vec{R}_n . Ou seja, devemos considerar médias para as funções de Green não diagonal por sítios.

Neste caso partimos de (V.3.97) para obter uma função de Green média não diagonal por sítios. Primeiro tomamos a média sobre o conjunto que deixa fixo o potencial nas celas i e j ,

$$\langle G(\vec{n}_i, \vec{n}_j; E) \rangle_{ij} = T_n \underline{F}^{ij}(\vec{n}_i, \vec{n}_j) \langle \underline{G}^{ij} \rangle_{ij} \quad \text{V.3.117}$$

onde a matriz \underline{F}^{ij} tem elementos

$$F_{ll'}^{ij}(\vec{n}_i, \vec{n}_j) = Z_l^i(\vec{n}_i; E) Z_{l'}^j(\vec{n}_j; E) \quad \text{V.3.118}$$

a matriz $\langle \underline{G}^{ij} \rangle_{ij}$ é uma média condicional no qual o potencial no sítio i é $v_i(r_i)$ e no sítio j é $v_j(r_j)$. A média final é feita considerando-se as possíveis ocupações A(B) nos sítios i e j , o que fornece

$$\langle G(\vec{n}_i, \vec{n}_j; E) \rangle = T_n \left\{ C_A^2 \underline{F}^{AA}(\vec{n}_i, \vec{n}_j) \langle \underline{G}^{ij} \rangle_{AA} + C_A C_B \underline{F}^{AB}(\vec{n}_i, \vec{n}_j) \langle \underline{G}^{ij} \rangle_{AB} + C_A C_B \underline{F}^{BA}(\vec{n}_i, \vec{n}_j) \langle \underline{G}^{ij} \rangle_{BA} + C_B^2 \underline{F}^{BB}(\vec{n}_i, \vec{n}_j) \langle \underline{G}^{ij} \rangle_{BB} \right\} \quad \text{V.3.119}$$

as quantidades $\langle \zeta^{ij} \rangle_{AB}$ nesta expressão são médias condicionais, tais que no sítio i temos uma ocupação definitiva de átomos da espécie A e nos sítios j de átomos da espécie B .

Logo, para conseguirmos uma aproximação para a função de Green média, não diagonal por sítios, devemos ter alguma aproximação para as média condicionais $\langle \zeta^{ij} \rangle_{AB}$. Na abordagem CPA estas médias são mais problemáticas de se obter do que as consideradas no cálculo de $N(E)$. Devemos nos lembrar que o meio CPA foi obtido satisfazendo-se uma condição autoconsistente envolvendo apenas um único centro. Agora estamos tentando obter quantidades que envolvem médias onde dois centros são fixos. Isto pode sugerir algo que nos leve além do método CPA. No entanto, isto pode ser conseguido mediante aproximações do tipo envolvidas na derivação inicial do meio efetivo [6]. A aproximação CPA para a média condicional é

$$\langle \zeta^{ij} \rangle_{AB} \approx \underline{D}_c^A \underline{\zeta}_c^{ij} \tilde{D}_c^B \quad \text{V.3.120}$$

com \tilde{D}_c^B sendo a transposta de D_c^B (ver V.3.103). Com esta aproximação podemos escrever para a função de Green

$$G_c(\vec{r}_i, \vec{r}_j; E) = T_n \underline{F}^{cc}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \underline{\zeta}^{ij} \quad \text{V.3.121}$$

com

$$\begin{aligned} \underline{F}^{cc}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = & c_A^2 \tilde{D}_c^A \underline{F}^{AA}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \underline{D}_c^A + c_A c_B \tilde{D}_c^B \underline{F}^{AB}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \underline{D}_c^A + \\ & + c_A c_B \tilde{D}_c^A \underline{F}^{BA}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \underline{D}_c^B + c_B^2 \tilde{D}_c^B \underline{F}^{BB}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \underline{D}_c^B \end{aligned} \quad \text{V.3.122}$$

Podemos agora obter, por conseguinte, uma expressão para a função espectral de Bloch. Primeiro devemos inserir a função de Green diagonal por sítio (V.3.101) e o resultado (V.3.121) em (V.3.116), isto fornece

$$G_c(\vec{r}_j, \vec{r}_j; E) = T_n \underline{F}^{cc} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \underline{\zeta}^{c,0m} + T_n \underline{F}^c \underline{\zeta}^{c,00} - \Delta(E) \quad \text{V.3.123}$$

onde $\Delta(E)$ é a integral sobre a cela unitária do segundo termo de (V.3.101), que é real. Usando a definição (V.3.110) para a função espectral vem,

$$A_B(\vec{R}; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \left[\underline{F}^{cc} \underline{G}^c(\vec{R}; E) - (\underline{F}^c - \underline{F}^{cc}) \underline{G}^{c,00} \right] \quad \text{V.3.124}$$

onde \underline{F}^{cc} é definida de forma análoga à equação (V.3.106), ou seja,

$$\underline{F}^{cc} = \int_{\mathcal{R}} d^3r F^{cc}(\vec{r}, \vec{r}; E) \quad \text{V.3.125}$$

e $\underline{G}^c(\vec{k}, E)$ é dado por (V.3.81). Assim o resultado (V.3.124) é a função espectral CPA. Portanto, em ligas aleatórias a função espectral não é mais simplesmente um conjunto de funções delta. Agora ela apresenta uma estrutura no espaço \vec{k} , e de maneira intuitiva, bem como por resultados preliminares, vemos que ocorre um alargamento das funções delta em cada ponto \vec{k} . Num enfoque superficial podemos dizer que quanto maior a desordem no sistema tanto maior será o alargamento dos picos da função espectral. Este alargamento pode ser relacionado com o tempo de vida de um elétron em um estado eletrônico de Bloch, e pode ser medida por meio de fotoemissão resolvida em ângulo [4,6]. Logo, em ligas aleatórias, é a função espectral que traz consigo as informações acerca da estrutura eletrônica, de forma análoga à estrutura de bandas para metais e compostos ordenados.

De outra maneira, podemos deixar mais transparente o significado físico de $A_B(\vec{k}; E)$, interpretando-a como a probabilidade de que um elétron com vetor de onda \vec{k} tenha energia E . Assim em sistemas desordenados a função espectral é o que mais se aproxima do conceito de bandas de energia. Antes de encerrarmos esta

seção convém ressaltar uma terminologia largamente utilizada para denominar estados eletrônicos em ligas aleatórias e os quais se manifestam através da evolução da função espectral em cada ponto \vec{k} . No passado mostrou-se útil distinguir duas situações extremas de comportamento de ligas, falando-se em regimes de 'bandas rígidas' e 'bandas separadas'.

Geralmente denotamos um comportamento como de banda rígida, quando a densidade de estados da liga reproduz em grande parte a densidade de um de seus constituintes. Quando a densidade de estados ou qualquer estrutura dela, consiste de duas partes, cada qual podendo ser identificada como devida a uma das espécies constituintes da liga, falamos em regime de bandas separadas. Agora desejamos discutir a qualidade das novas informações contidas na função espectral. Para isso necessitamos de uma terminologia apropriada para estados individuais em cada ponto \vec{k} específico. Neste caso, da observação que as funções espectrais, em cada ponto \vec{k} , apresentam dois comportamentos distintos, ou seja, por um lado aparecendo como dois picos (um para cada constituinte da liga $A_x B_{1-x}$), e por outro, como um pico simples mais alargado, sugeriu o uso de termos próprios para descrever os respectivos estados eletrônicos.

Assim, a primeira situação (picos separados) corresponde ao regime de bandas separadas e nos referimos aos respectivos estados como tal. O segundo caso reflete o regime de bandas rígidas e nos referimos a estes estados como sendo do tipo 'cristal virtual'. Esta terminologia para descrever estados eletrônicos em ligas aleatórias foi introduzida por Gyorffy e Stocks [4] e adotamos neste trabalho, quando da análise dos resultados obtidos para o Pd_3Fe desordenado, capítulo VI.

V.3.7 - MÉTODO KKR-CPA PARA SISTEMAS FERROMAGNÉTICOS

Veremos agora como utilizar o método descrito até aqui em um cálculo ferromagnético. Como sabemos, uma boa descrição da estrutura eletrônica de sólidos é conseguida com o auxílio de potenciais cristalinos que incorporam efeitos de muitos corpos e são construídos de forma autoconsistente. Assim voltamos agora nossa atenção para o potencial cristalino do Pd_3Fe ordenado ferromagnético obtido de forma autoconsistente com o método de orbitais muffin-tin. Como vimos, na aproximação das esferas atômicas, ocorre uma superposição entre as esferas de Wigner-Seitz, que por ser pequena é desprezada. Assim os potenciais nos vários sítios tem raios que se superpõem aos raios dos potenciais dos sítios vizinhos. Obviamente esta pequena superposição é ignorada.

Em sistemas aleatórios, entretanto, empregamos a teoria do espalhamento múltiplo o que subentende o uso de uma rede de centros espalhadores que não se sobrepõem. Aqui, conforme seção V.3.1, os potenciais nos vários sítios são poços muffin-tin, não ocorrendo portanto superposição. Assim, com a intenção de usarmos os potenciais nos vários sítios, obtidos para a liga ordenada, em um cálculo KKR-CPA, devemos transformar tais potenciais em poços muffin-tin não sobrepostos. Isto é conseguido usando-se os zeros muffin-tin obtidos no cálculo ordenado, como sendo os zeros do potencial muffin-tin (região intersticial) definido para $r > r_{\text{MT}}$. Portanto o potencial da liga, para o caso desordenado, com polarização de spin fica sendo

$$V(\vec{r}) = V^{\uparrow}(\vec{r}) + V^{\downarrow}(\vec{r}) \quad \text{V.3.126}$$

com

$$V^{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_i V_i^{\uparrow}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{V.3.127}$$

$$V(\vec{r}) = \sum_i V_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{V.3.128}$$

$$V_i^{\uparrow(\downarrow)}(\pi) = \begin{cases} V^{\uparrow(\downarrow)}(\pi) & \pi \leq \pi_{MT} \\ V_{MT}^{\uparrow(\downarrow)} & \pi > \pi_{MT} \end{cases} \quad \text{V.3.129}$$

Logo, para a nossa liga binária AB com desordem substitucional, os potenciais nos sítios são

$$\begin{aligned} V_A(\pi) &= V_A^{\uparrow}(\pi) + V_A^{\downarrow}(\pi) \\ V_B(\pi) &= V_B^{\uparrow}(\pi) + V_B^{\downarrow}(\pi) \end{aligned} \quad \text{V.3.130}$$

e desta forma podemos separar as equações para o espalhamento múltiplo sobre uma camada de energia (V.3.69), em um conjunto de equações para elétrons com spin up e outro para elétrons com spin down, ou seja,

$$\tau_{LL'}^{ij\uparrow}(E) = t_{i,L}^{\uparrow}(E) \delta_{LL'} + \sum_{k \neq i} \sum_{L''} t_{k,L}^{\uparrow}(E) G_{LL''}(\vec{R}_i - \vec{R}_k; E) \tau_{L''L'}^{ki\uparrow}(E) \quad \text{V.3.131}$$

e um mesmo conjunto de equações para spin down. Da mesma maneira a condição CPA é resolvida separadamente para elétrons com diferentes direções de spin. Ou seja, achamos um meio efetivo para cada direção de spin, resolvendo de forma autoconsistente as equações

$$c \tau_{c,00}^{A,00\uparrow(\downarrow)} + (1-c) \tau_{c,00}^{B,00\uparrow(\downarrow)} = \tau_{c,00}^{c,00\uparrow(\downarrow)} \quad \text{V.3.132}$$

$$\tau_{LL'}^{c,00\uparrow(\downarrow)}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k \left[t_c^{-1} - G(\vec{k}; E) \right]_{LL'}^{\uparrow(\downarrow)} \quad \text{V.3.133}$$

para elétrons com spin up e down. Deste modo podemos calcular a densidade de estados para elétrons com spin up e spin down, usando

$$N(E) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} \overline{T}_R \left[c_A F_{c-}^{A\uparrow} \underline{D}_c^{A\uparrow} + c_B F_{c-}^{B\uparrow} \underline{D}_c^{B\uparrow} \right] \quad \text{V.3.134}$$

onde os elementos de matriz $F_{LL'}^{A(B)\uparrow}(E)$ são dados por

$$F_{LL'}^{A(B)\uparrow}(E) = \int_{\Omega} d^3r Z_L^{A(B)\uparrow}(\vec{r}, E) Z_{L'}^{A(B)\uparrow}(\vec{r}, E) \quad \text{V.3.135}$$

com equações análogas para $N^{\dagger}(E)$. A energia de Fermi obtemos de

$$N = \int^{E_F} (N^{\uparrow}(E) + N^{\dagger}(E)) dE \quad \text{V.3.136}$$

onde $N = N^{\downarrow} + N^{\uparrow}$ é o número de elétrons de condução da liga. Similarmente, a função espectral de Bloch (eq.V.3.124) é então calculada para cada direção de spin. Logicamente, o procedimento detalhado aqui implica necessariamente em duplicar o tempo de computação exigido em um cálculo KKR-CPA; entretanto convém ressaltar que não estamos efetuando uma autoconsistência na carga, pois já estamos partindo de potenciais autoconsistentes, o que deve nos trazer resultados comparáveis a um cálculo inteiramente autoconsistente, com um menor tempo de computação.

Apesar deste procedimento não envolver uma autoconsistência na construção do potencial, podemos esperar uma boa descrição, através de seu uso, da estrutura eletrônica de ligas aleatórias ferromagnéticas, pois os potenciais utilizados foram obtidos de forma autoconsistente para a estrutura ordenada. Assim, com a inclusão da polarização de spin no método KKR-CPA esperamos entender a influência da desordem na estrutura eletrônica de ligas ferromagnéticas, como a liga Pd_3Fe . No capítulo seguinte apresentamos os resultados conseguidos para o Pd_3Fe ferromagnético na fase desordenada, empregando o método KKR-CPA desenvolvido neste capítulo.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS PARA A FASE DESORDENADA DO Pd₃Fe

VI.1 - INTRODUÇÃO

Iremos agora analisar os resultados obtidos para a estrutura eletrônica do Pd₃Fe, em sua fase desordenada, a qual é uma estrutura fcc onde os sítios são aleatoriamente ocupados por átomos de Pd e Fe com concentrações $c = 0.75$ e $1-c = 0.25$ respectivamente (fig.VI.1). O parâmetro de rede da liga nesta fase é $a = 3.849\text{Å}$ [13], ou seja, o mesmo da fase ordenada. No capítulo III vimos as mudanças nas propriedades magnéticas e térmicas dessa liga quando da transição ordem-desordem. Assim, para entendermos os efeitos dessa transição nas propriedades eletrônicas da liga, devemos efetuar também um cálculo da estrutura eletrônica da liga em sua fase desordenada.

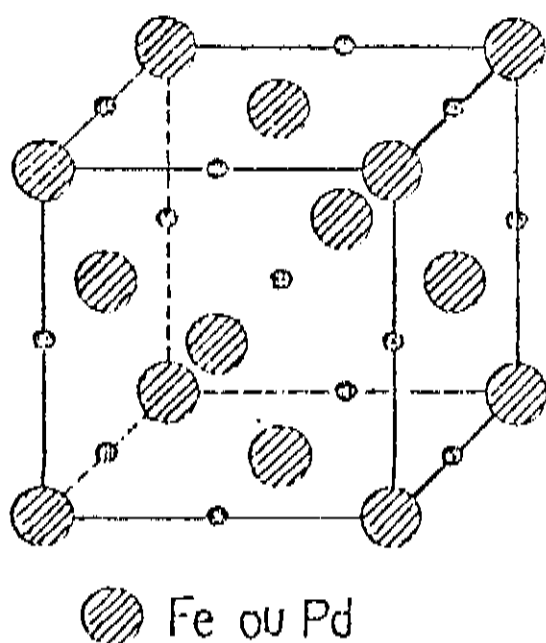


Figura VI.1 - Estrutura cristalina do Pd₃Fe com desordem substitucional. Aqui os sítios são ocupados aleatoriamente por átomos de Pd e Fe.

Este cálculo foi realizado usando-se o método KKR-CPA discutido no capítulo V. Efetuamos inicialmente um cálculo paramagnético, cujos resultados apresentamos na seção VI.2. Em seguida usamos a abordagem desenvolvida na seção V.3.7 para estudarmos a fase desordenada ferromagnética, onde conseguimos resultados comparáveis à experiência. Em ambos os cálculos usamos as constantes de estrutura parametrizadas, como discutido no apêndice V. As integrações na zona de Brillouin foram efetuadas usando-se as 21 direções especiais de Vosko [99] (ver apêndice IV).

VI.2 - Pd_{0.75}Fe_{0.25} - FASE PARAMAGNÉTICA

Nesta seção abordamos de forma sucinta alguns resultados obtidos para a liga Pd_{0.75}Fe_{0.25} considerada como paramagnética. Os potenciais nos sítios de Fe e Pd utilizados neste cálculo são os potenciais obtidos no cálculo da liga paramagnética ordenada, sendo antes convenientemente transformados em poços muffin-tin que não se superpõem. Assim, os resultados que iremos apresentar, quando comparados aos resultados da seção III.3.1, podem nos fornecer uma idéia clara da influência da desordem na estrutura eletrônica da liga.

Nas figuras VI.2 a VI.4 mostramos a função espectral de Bloch ao longo das direções Δ , Σ , e Λ da zona de Brillouin da estrutura fcc. Nestas figuras, nos pontos de alta simetria (Γ , X, K, L) indicamos por setas as posições dos estados correspondentes à estrutura de bandas dos metais puros Pd e Fe (na estrutura fcc e calculados usando-se os mesmos potenciais nos sítios de Pd e Fe da liga), e que obtemos usando-se o método KKR para metais puros (seção V.3.4). A solução do determinante KKR foi realizada usando-se o procedimento no qual fixa-se um ponto k e varia-se a energia

até que a equação V.3.67 seja satisfeita. Desta forma as setas indicam as posições em que estariam localizadas as funções deltas correspondentes às funções de Bloch para metais puros ordenados. Vemos portanto, por meio destes resultados, que o efeito da desordem é levar a um alargamento das funções espectrais, e em geral constatamos que maior a desordem maior o alargamento da função espectral.

A partir das funções espectrais obtidas podemos ver claramente que à medida que nos afastamos do centro da zona para a periferia as funções espectrais tornam-se mais e mais estreitas e com picos mais acentuados. Isto indica que os estados eletrônicos de Bloch são mais estáveis nos limites da zona de Brillouin do que no centro da zona.

A análise de simetria da função espectral no ponto Γ , mostra que os estados Γ_1^{Pd} , Γ_1^{Fe} dos metais puros contribuem para um estado do tipo cristal virtual em $0.084Ry$. Em energias mais elevadas o deslocamento dos estados Γ_{25}^{Pd} , Γ_{25}^{Fe} e Γ_{12}^{Pd} , Γ_{12}^{Fe} dos metais puros leva ao aparecimento do comportamento tipo 'bandas separadas' (split band) para a função espectral. Note-se aí o alargamento considerável da função espectral, indicando a instabilidade destes estados (pequena vida média). Nos pontos K, L e X onde a quebra da degenerescência leva ao aparecimento de um maior número de estados, a análise da função espectral permite concluir quais estados dos metais puros contribuem na formação dos estados eletrônicos na liga desordenada.

No ponto X (fig.VI.2) os estados X_1^{Pd} , X_1^{Fe} e X_3^{Pd} , X_3^{Fe} contribuem para a formação de dois estados tipo cristal virtual com picos em $0.190Ry$ e $0.255Ry$ respectivamente. Próximo à energia de Fermi, os estados desordenados são formados a partir dos estados X_2^{Pd} , X_2^{Fe} e X_5^{Pd} , X_5^{Fe} , os quais fornecem dois estados cristal virtual,

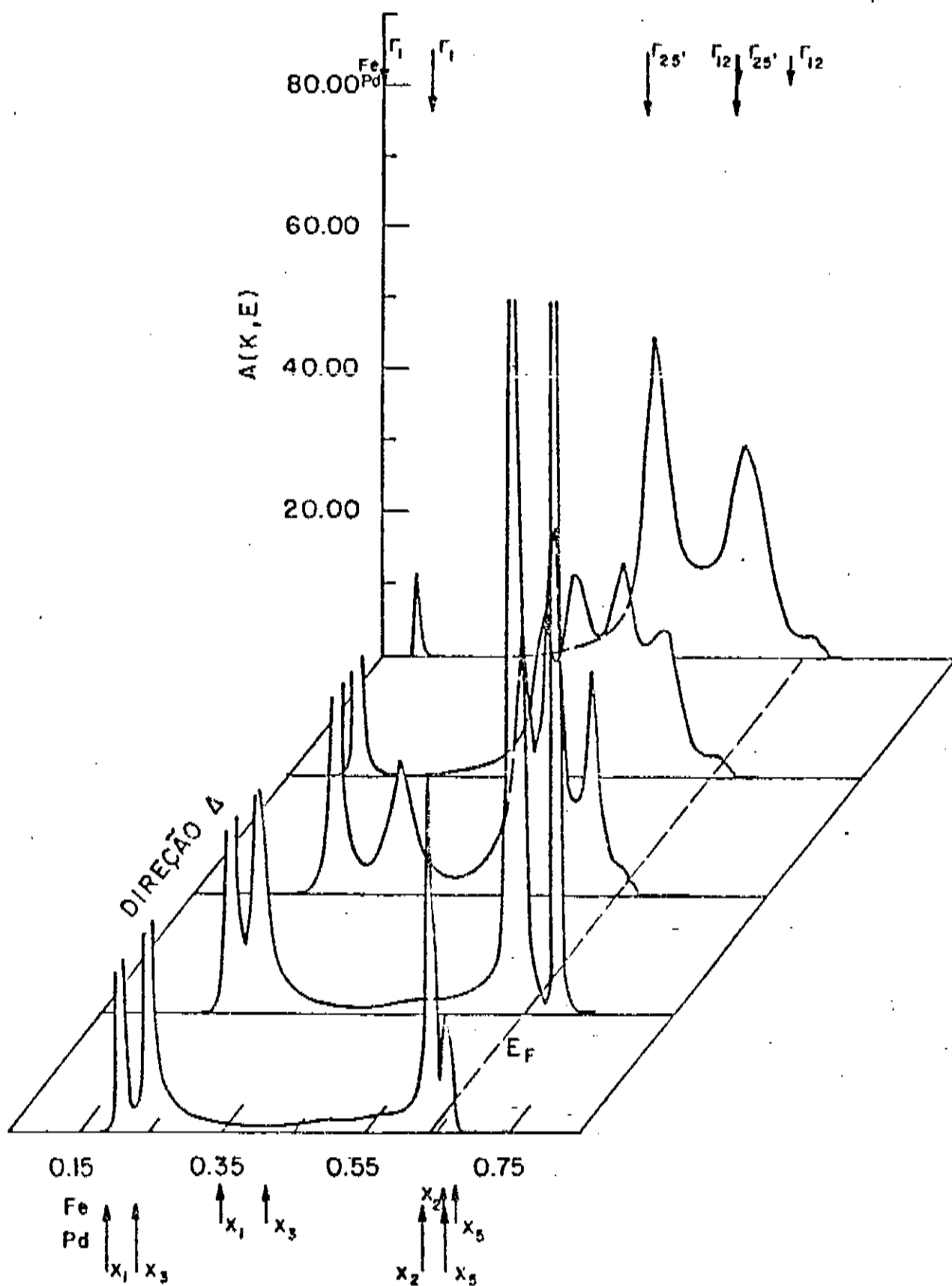


Figura VI.2 - Função espectral de Bloch ao longo da linha Δ da zona de Brillouin fcc, para o Pd_3Fe desordenado paramagnético.

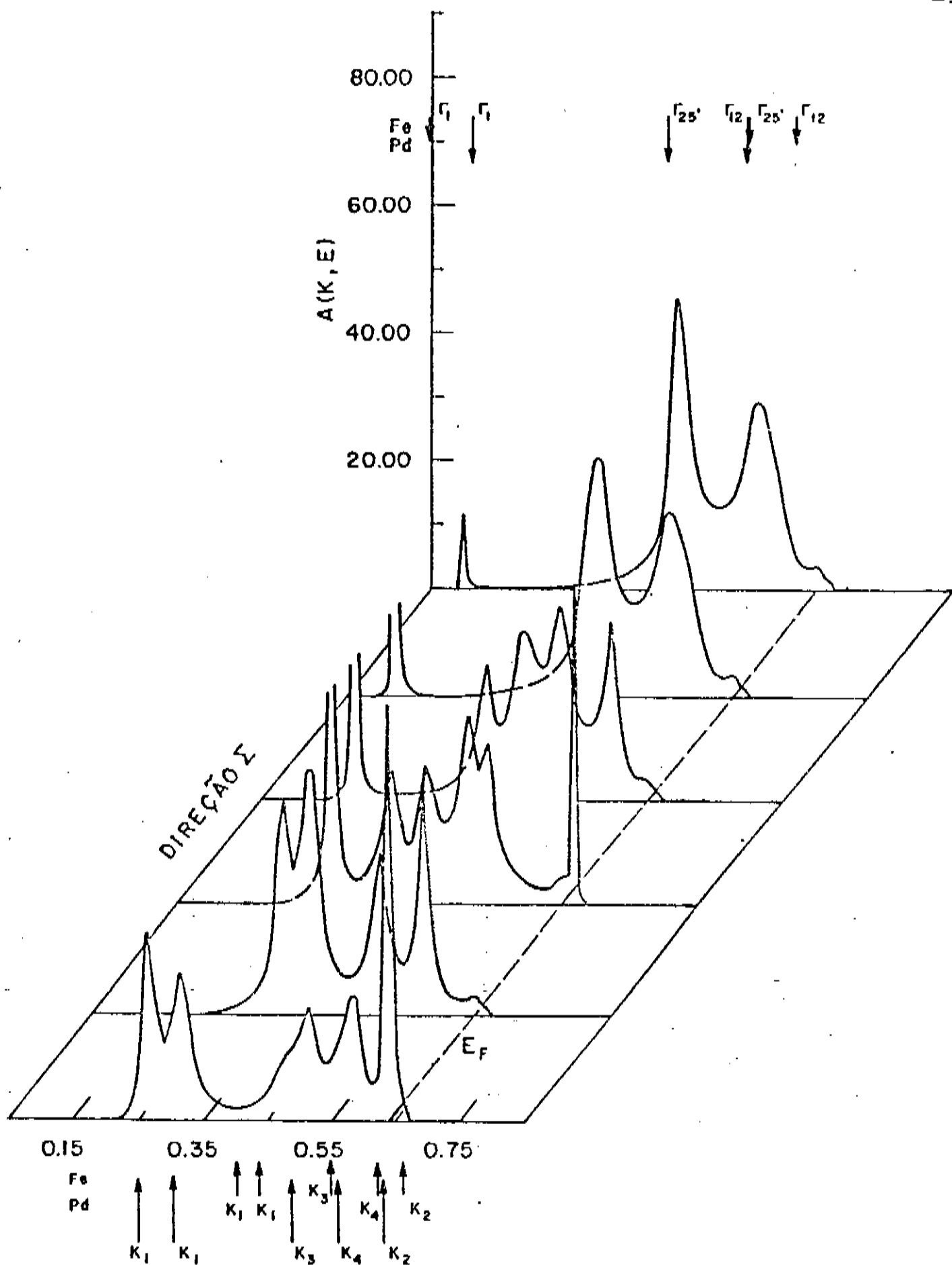


Figura VI.3 - Função espectral de Bloch ao longo da direção Σ da zona de Brillouin fcc, para o Pd_3Fe desordenado paramagnético.

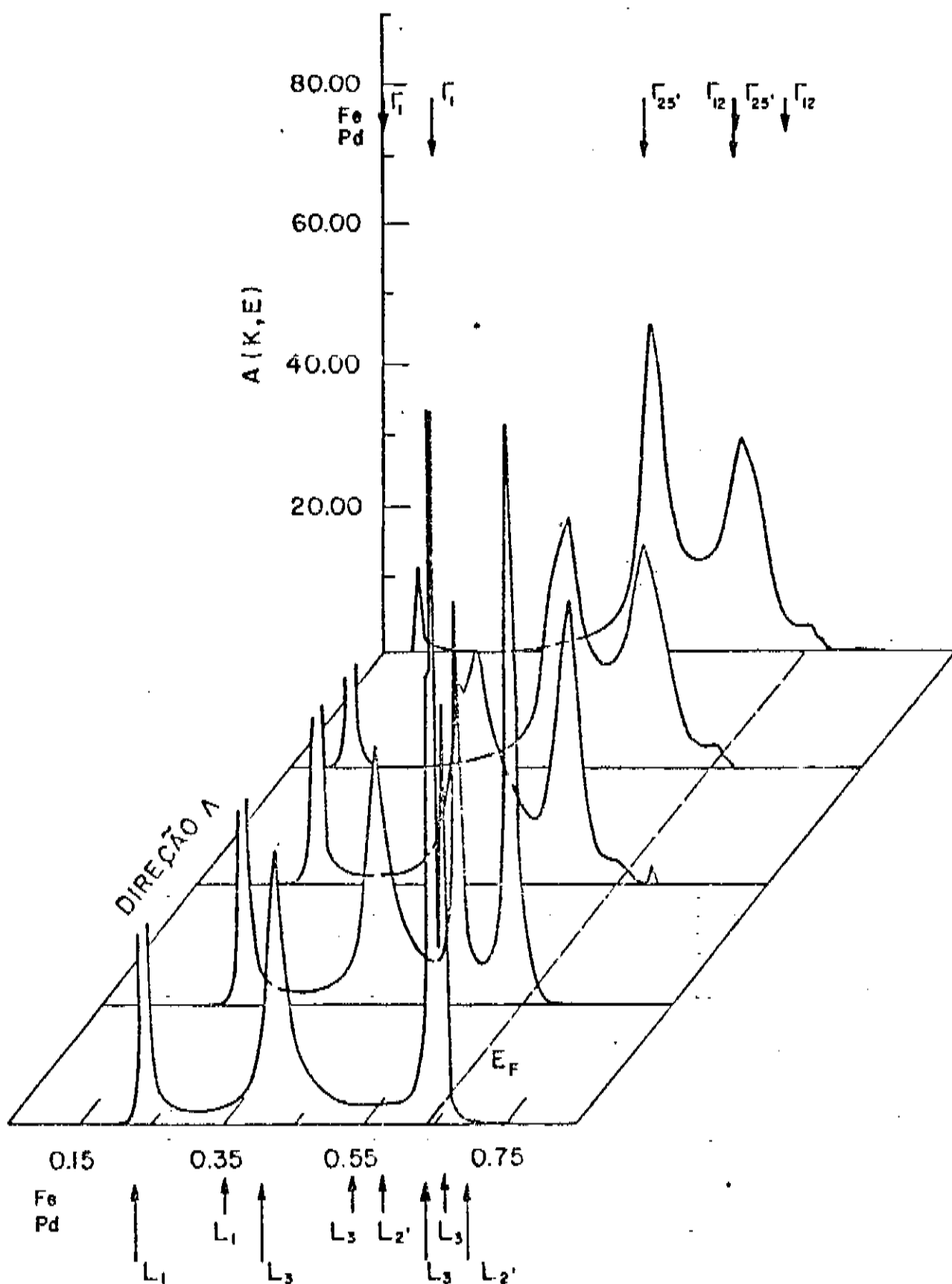


Figura VI.4 - Função espectral de Bloch ao longo da linha Δ da zona de Brillouin fcc, para o Pd_3Fe desordenado paramagnético.

muito próximos, com picos em 0.645Ry e 0.660Ry. No ponto L podemos distinguir quatro estados bem definidos localizados em 0.235Ry, 0.428Ry, 0.650Ry e 0.644Ry (fig.VI.4). Estes estados são formados a partir dos estados: L_1 , $L_1;L_3$, $L_3;L_2'$, $L_2';L_3$, L_3 . O estreitamento considerável destes estados em relação aos estados do ponto Γ mostra que eles são mais estáveis. No ponto K podemos observar uma maior instabilidade nos estados eletrônicos e as contribuições para os estados desordenados provém dos estados K_1 , K_3 , K_2 , e K_4 dos metais puros Pd e Fe (ver fig.VI.5).

Na figura VI.5 mostramos a densidade de estados nos sítios do Pd (a) e Fe (b). As linhas tracejadas dão as contribuições de simetria t_{2g} e as traço-ponto as contribuições de simetria e_g , para a densidade de estados. Nos sítios de Pd temos a maior parte dos estados abaixo da energia de Fermi, sendo que os estados de simetria e_g dão maior contribuição para $N(E_F)$ (densidade de estados na energia de Fermi). Nos sítios de Fe uma parte dos estados não está preenchida e os estados t_{2g} dão a maior contribuição para $N(E_F)$. Uma rápida comparação destes resultados com a densidade de estados obtida para o Pd_3Fe ordenado (na fase paramagnética, ver figura III.7) nos mostra o efeito da desordem na estrutura eletrônica da liga.

Na transição ordem-desordem a densidade de estados $N(E)$ perde sua estrutura tornando-se mais 'espalhada' ao longo de toda a largura da banda, a qual é mais larga na fase desordenada. Podemos ver também que o nível de Fermi é deslocado em direções à energias mais elevadas. A energia de Fermi para a liga na fase ordenada é $E_F = 0.613Ry$ e na fase desordenada obtivemos $E_F = 0.640Ry$, o que acarreta em um preenchimento de alguns estados nos sítios do Fe, aumentando assim o valor de $N(E_F)$. Logo, teoricamente, achamos um aumento no coeficiente linear do calor específico

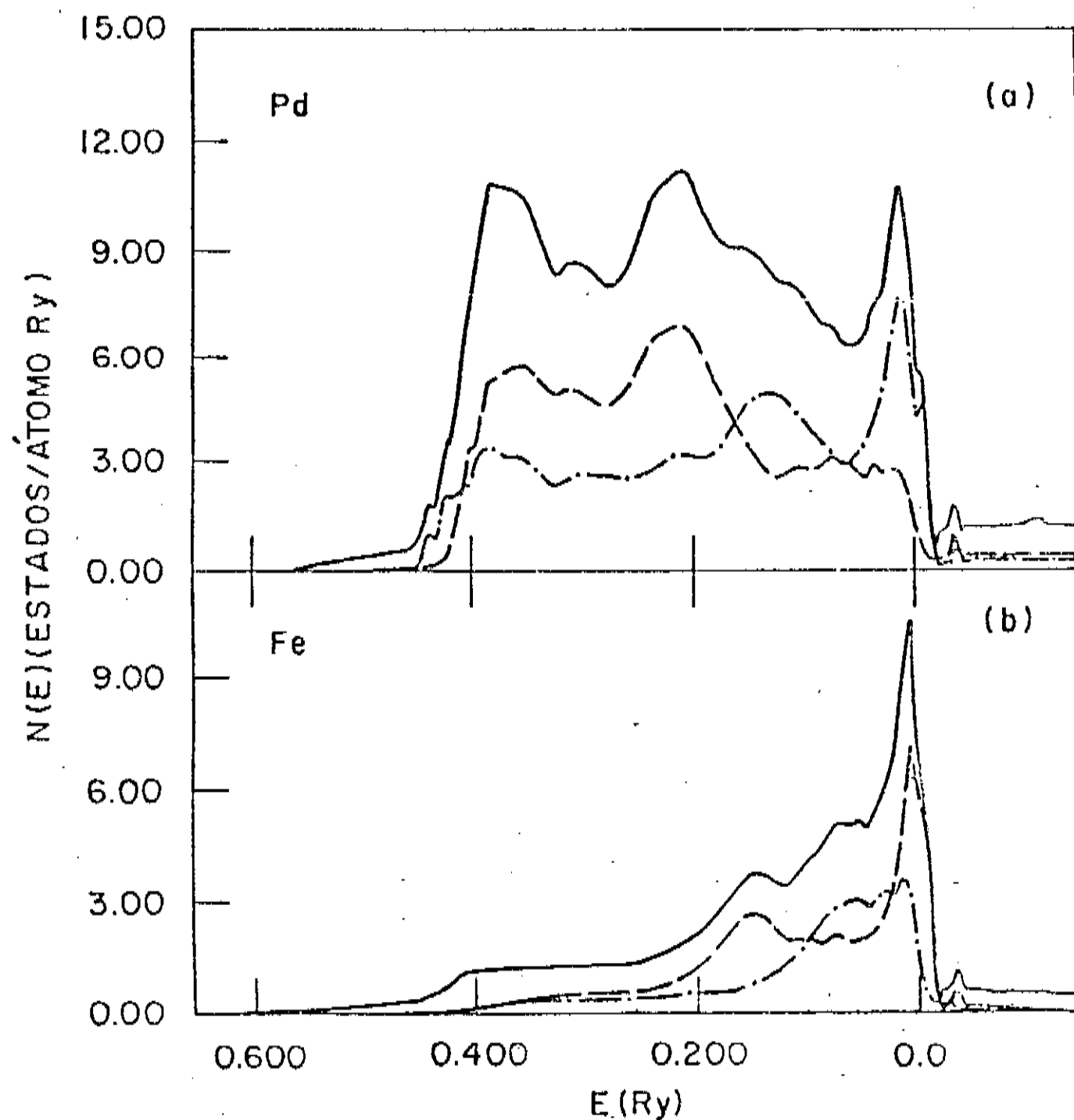


Figura VI.5 - Componentes por sítios da densidade de estados total (energias relativas à energia de Fermi) para o Pd_3Fe desordenado paramagnético. Em ambos os sítios as linhas tracejadas mostram as contribuições t_{2g} e as linhas traço-ponto indicam as contribuições e_g para a densidade de estados.

quando da transição ordem-desordem na liga Pd_3Fe paramagnética. Isto mostra portanto a influência da transição na estrutura eletrônica da liga. Devemos ressaltar entretanto, que a transição ordem-desordem não estabiliza a fase paramagnética da liga desordenada, sendo esta instável com respeito à formação da fase ferromagnética. Assim na próxima seção veremos os resultados obtidos para o caso ferromagnético, onde poderemos comparar nossos resultados com valores experimentais.

VI.3 - $\text{Pd}_{.75}\text{Fe}_{.25}$ - FASE FERROMAGNÉTICA

Aplicamos o método da seção VI.3.7 para estudarmos a liga $\text{Pd}_{.75}\text{Fe}_{.25}$ ferromagnética. Usamos os potenciais up e down da liga obtidos no caso ordenado, transformando-os em poços muffintin não sobrepostos. Consideramos este procedimento uma boa aproximação baseados na pequena transferência de carga observada nos potenciais convergidos (obtivemos apenas 0.016e de excesso de carga nos sítios de Fe). Assim este cálculo visa tratar a influência da desordem atômica na estrutura eletrônica de ligas ferromagnéticas com desordem substitucional, as quais mostram um comportamento novo e interessante como veremos.

VI.3.1 - DESLOCAMENTO DE FASE E FUNÇÃO ESPECTRAL DE BLOCH

Os potenciais usados fornecem os deslocamentos de fase que mostramos na figura VI.6 ($l = 2$, estados d). Na parte a da figura mostramos δ_2 nos sítios de Pd e Fe para elétrons com spin up. Na parte b temos δ_2 , em ambos os sítios, para elétrons com spin down. Podemos ver desta figura que as energias de ressonância (energias para as quais $\delta_l(E) = \pi/2$) nos sítios de Pd e Fe para

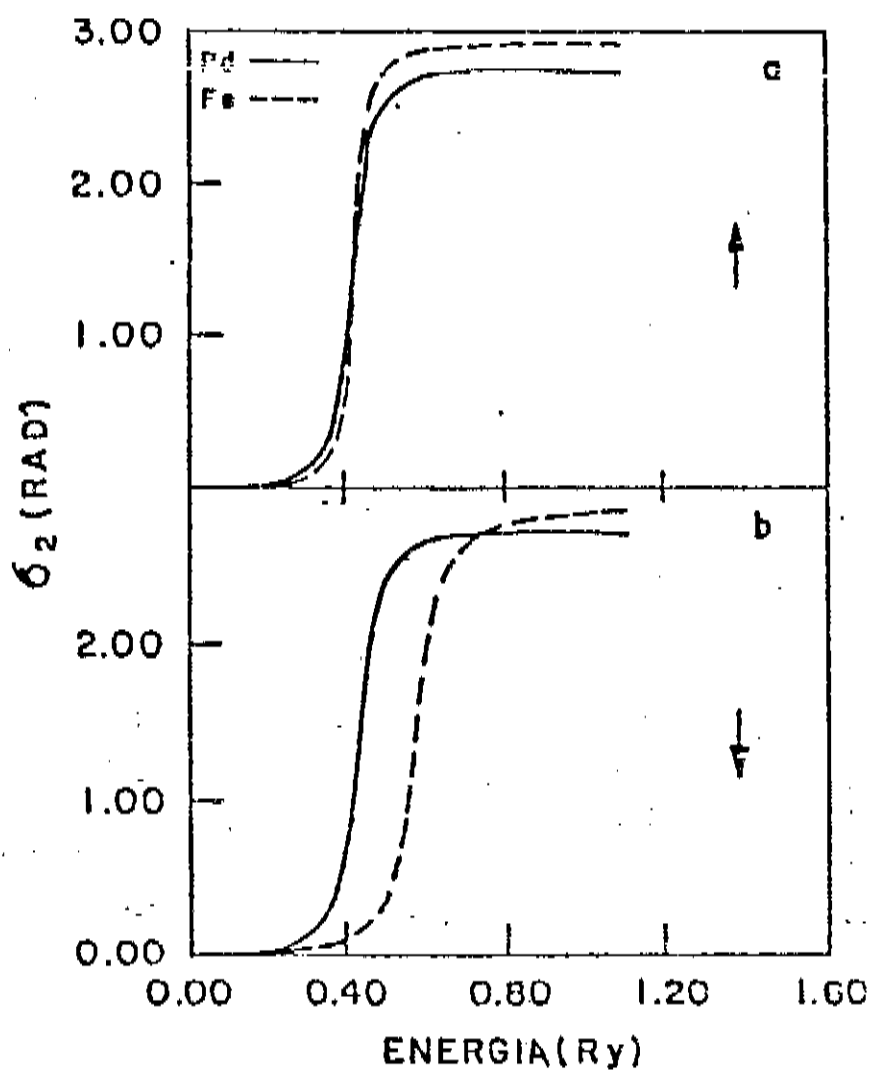


Figura VI.6 - Deslocamentos de fase ($l = 2$) calculados para os sítios de Pd (linhas sólida) e Fe (linhas traçadas): a) elétrons com spin up, b) elétrons com spin down.

elétrons com spin up estão muito próximas entre si. Isto sugere que elétrons com spin up no canal d veem pouca distinção entre os sítios de Pd e Fe, ou seja, eles sentem pouca desordem no sistema, e assim, neste caso, podemos dizer que o vetor de onda de Bloch é quase um bom número quântico.

As energias de ressonância, E_{res} , para ambas as direções de spin estão dadas na tabela VI.1, onde mostramos também os zeros muffin-tin, além de outras grandezas que discutiremos adiante. Da tabela VI.1 e da parte b da figura VI.6 podemos constatar que as energias de ressonância para elétrons nos sítios de Pd e Fe, encontram-se agora bem afastadas. Portanto, no caso de spin down podemos falar que os elétrons, no canal d, veem o sistema com um maior grau de desordem, o que faz com que o vetor de onda de Bloch deixe de ser um bom número quântico. Logo nos deparamos com um resultado novo, qual seja, diferentes graus de desordem para as diferentes direções de spin. Adiante veremos as consequências deste fato em outras grandezas observáveis como a função espectral e densidade de estados.

Como vimos na seção precedente, a função espectral de Bloch é a grandeza que pode nos fornecer uma informação mais detalhada da estrutura de bandas de uma liga aleatória. Assim começamos a investigar os efeitos da desordem na liga ferromagnética estudando o comportamento da função espectral ao longo de várias direções de alta simetria na zona de Brillouin e para diferentes direções de spin.

As funções espectrais obtidas para o Pd_3Fe desordenado estão nas figuras VI.7 (para elétrons com spin up) e VI.8 (para elétrons com spin down), onde as mostramos ao longo da direção ΓX da zona de Brillouin da estrutura fcc. As posições das bandas dos metais puros Pd e Fe (na estrutura fcc e calculadas com o mesmo

	Pd		Fe	
	↑	↓	↑	↓
E_{RES} (Ry)	0.423	0.437	0.430	0.584
$VMTZ$ (Ry)	-0.760	-0.757	-0.737	-0.740
	↑			-0.755
$VMTZ$ (ALLOY) (Ry)				-0.753
	↓			
$m_{theo}(\mu_B)$	0.35		2.10	
$m_{exp}(\mu_B)$	0.34		3.00	

	Pd ₃ Fe			
	Ordenado		Desordenado	
E_F (Ry)	0.623		0.646	
	↑	↓	↑	↓
$N(E_F)$	2.52	8.60	8.30	11.17
γ_{eant} (mJ/molK ²)	8.17		11.28	
γ_{theo} (mJ/molK ²)	7.61		13.30	

Tabela VI.1 - Energias de ressonância para ambas as direções de spin nos sítios de Pd e Fe. Zeros muffin-tin nos diferentes sítios e para as duas direções de spin. Energia de Fermi para a liga Pd₃Fe nas fases ordenada e desordenada. Valores experimentais e teóricos para os momentos magnéticos (em magnetons de Bohr) nos sítios de Pd e Fe para o Pd₃Fe desordenado. Resultados teóricos e experimentais para o coeficiente linear do calor específico, para a liga ordenada e desordenada. $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi (em estados/átomo Ry).

potencial da liga, usando-se o método da seção V.3.4) nos pontos Γ e X estão assinaladas por setas. A partir de uma inspeção destas figuras podemos ver que os elétrons com spin down tem funções espectrais mais alargadas do que as funções espectrais dos elétrons com spin up. O maior alargamento da função espectral para elétrons com spin down nos sugere que estes elétrons veem o sistema com um maior grau de desordem, fato que já salientamos ao analisarmos os deslocamentos de fase. Constatamos também, a partir da figura VI.8 que, à medida que saímos do centro da zona para a periferia a função espectral torna-se mais estreita e com picos mais acentuados. Logo, temos estados eletrônicos mais instáveis no centro da zona de Brillouin.

A análise da função espectral para elétrons com spin up (fig. VI.7), no ponto Γ mostra que os estados Γ_1^{Pd} , Γ_1^{Fe} dos metais puros fornecem um estado cristal virtual em 0.088Ry. Os outros dois estados do tipo cristal virtual, cujos picos encontram-se em 0.424Ry e 0.529Ry são devidos aos estados Γ_{25}^{Pd} , Γ_{25}^{Fe} e Γ_{12}^{Pd} , Γ_{12}^{Fe} respectivamente. Ao sairmos do centro da zona para a linha Δ há uma quebra na degenerescência e uma multiplicidade de estados aparecem. No ponto X a função espectral tem quatro estados cristal virtual, com o primeiro e segundo em 0.211Ry e 0.257Ry, sendo devidos aos estados X_1^{Pd} , X_1^{Fe} e X_3^{Pd} , X_3^{Fe} respectivamente. Os estados X_2^{Pd} , X_2^{Fe} e X_5^{Pd} , X_5^{Fe} dos metais puros dão os outros dois estados virtuais localizados em 0.619Ry e 0.655Ry.

Para elétrons com spin down, a análise da função espectral no ponto Γ (fig. VI.8) mostra que os estados Γ_1^{Pd} , Γ_1^{Fe} fornecem um estado cristal virtual em 0.103Ry. Mas aqui, ao contrário do caso de elétrons com spin up, a separação dos estados Γ_{25}^{Pd} , Γ_{25}^{Fe} e Γ_{12}^{Pd} , Γ_{12}^{Fe} produz um comportamento do tipo bandas separadas na função espectral. O alargamento dos picos é grande o que indica

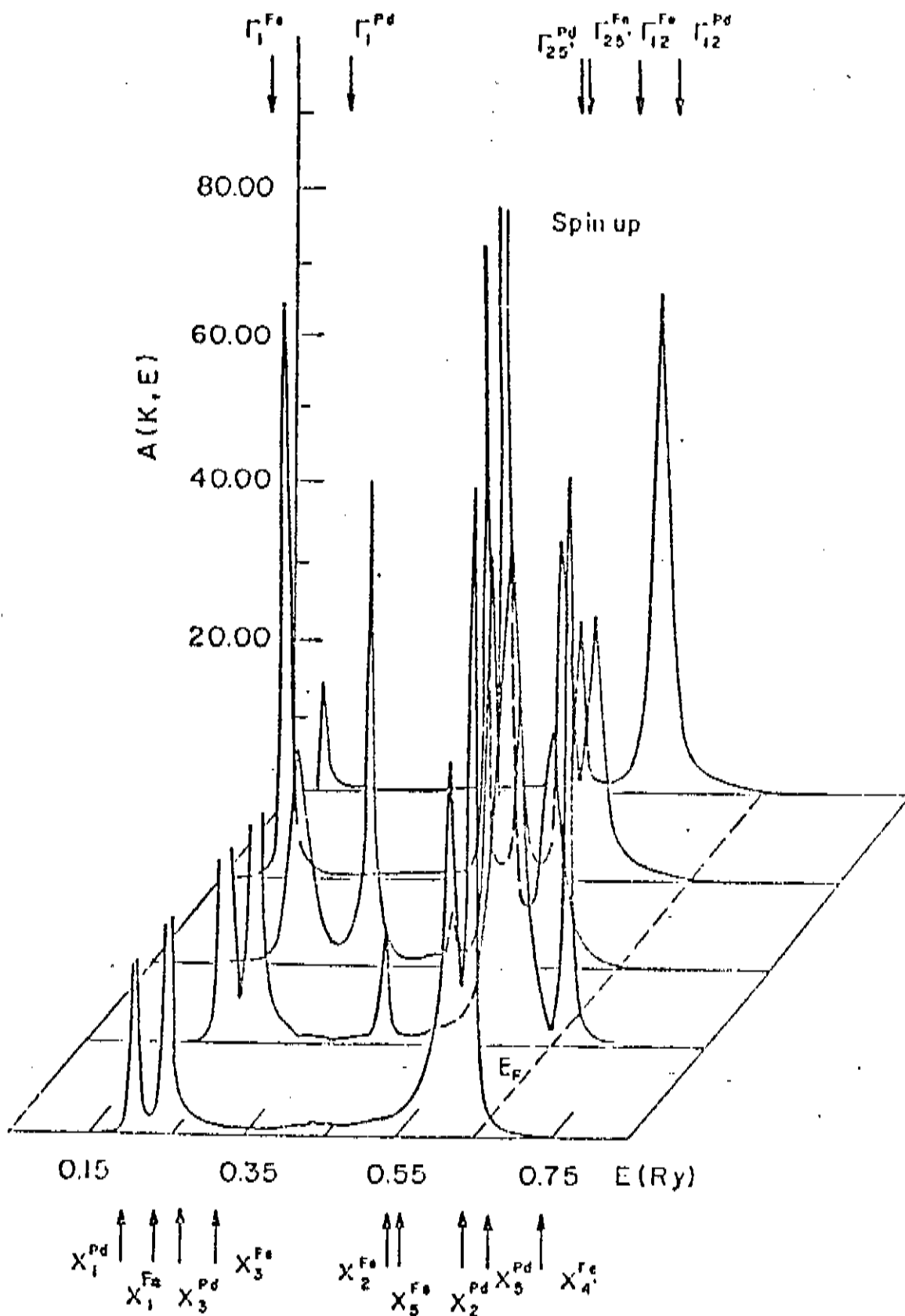


Figura VI.7 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin up, ao longo da linha Δ da zona de Brillouin fcc, para o Pd_3Fe desordenado ferromagnético.

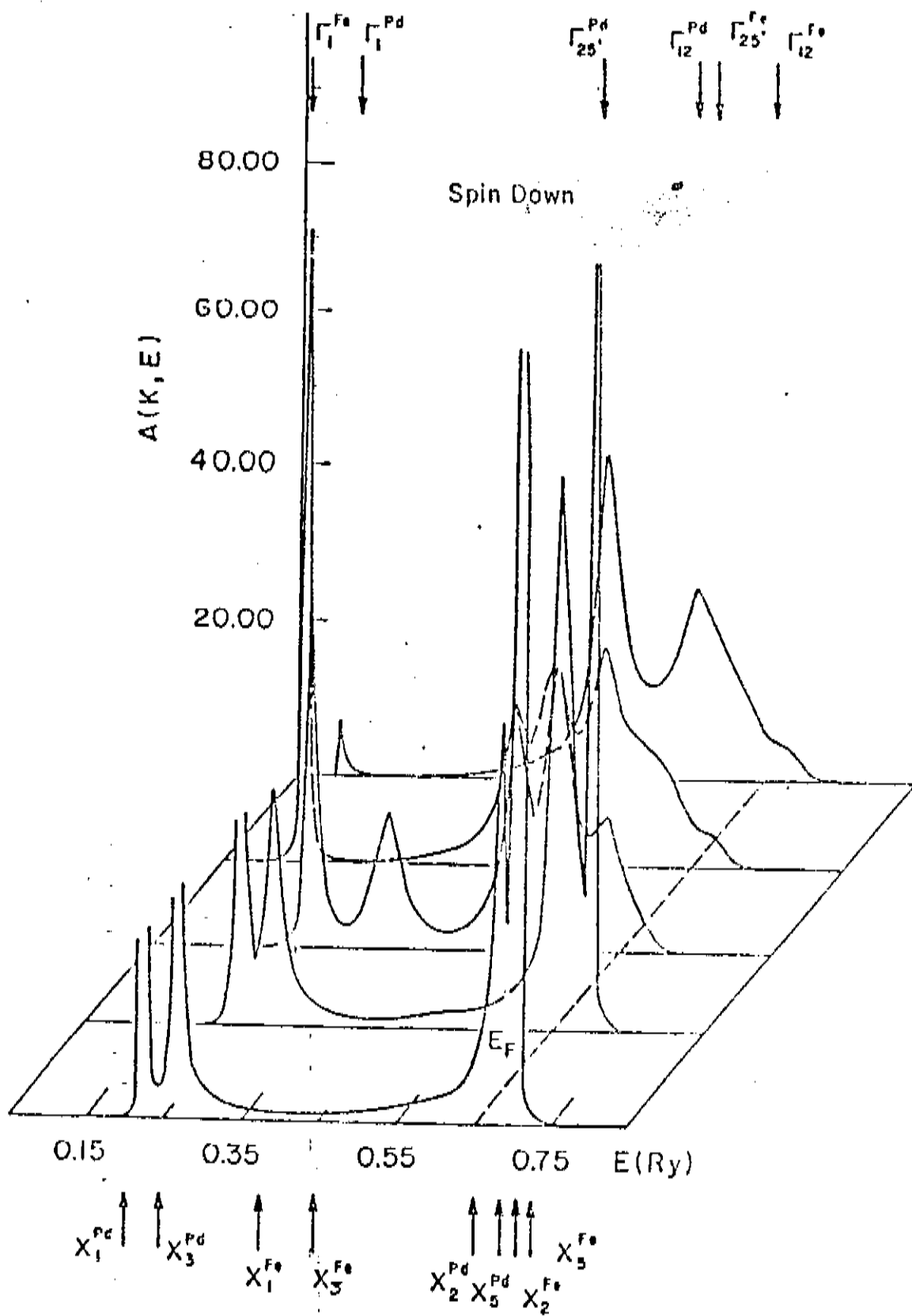


Figura VI.8 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin down, ao longo da direção Δ da zona de Brillouin fcc, para o Pd_3Fe desordenado ferromagnético.

pequeno tempo de vida destes estados (o que resulta da desordem maior sentida por elétrons com spin down). Aqui também ao sairmos do ponto Γ para a linha Δ , como no caso de spin up, ocorre o surgimento de vários estados, mas agora eles tem o caráter de split band com picos mais alargados. Entretanto, podemos ver que próximo e na fronteira da zona (ponto X), os estados tornam-se mais estreitos e com picos mais acentuados, mostrando que também neste caso temos estados mais estáveis nos limites da zona. No ponto X, na faixa de baixas energias, vemos que os estados $X_1^{\Gamma_e}$ e $X_3^{\Gamma_e}$ são deslocados em direções a energias mais altas e portanto as diferenças entre os estados X_1^{Pd} e X_1^{Fe} e entre os estados X_3^{Fe} e X_3^{Pd} são maiores do que no caso de spin up. Mas surpreendentemente eles não formam estados desordenados tipo split band, ao contrário, fornecem dois estados virtuais localizados em 0.226Ry e 0.267Ry respectivamente.

Como calculamos a estrutura de bandas do Pd_3Fe ordenado, é possível compararmos nosso cálculo da liga na fase desordenada com a estrutura eletrônica do composto ordenado. Para efetuarmos esta comparação calculamos a função espectral para o $\text{Pd}_{.75}\text{Fe}_{.25}$ ao longo das direções Δ , Σ , e Λ da zona de Brillouin da estrutura cúbica simples (sc). Estes resultados estão nas figuras VI.9 a VI.11 para elétrons com spin up e nas figuras VI.12 a VI.14 para elétrons com spin down. Os zeros da escala de energias para as setas, as quais indicam as posições das bandas de energia do composto ordenado, foram tomadas como sendo os zeros muffin-tin (up e down) da liga desordenada. Assim, a estrutura de bandas na zona de Brillouin da rede fcc com um átomo por cela primitiva foi rebatida na zona de Brillouin da rede sc com 4 átomos na cela unitária (3 átomos de Pd e 1 de Fe). Notamos que, a partir do rebatimento da zona de Brillouin, a direção XW da zona da rede fcc

é rebatida na direção X da zona da rede sc.

Desta forma a função espectral para os pontos Γ , X, M e R da zona de Brillouin da rede sc, ficam dadas por

$$A_B^{\Gamma(sc)} = A_B^{\Gamma(fcc)} + 3 A_B^{X(fcc)}$$

$$A_B^{X(sc)} = 2 A_B^{W(fcc)} + 2 A_B^{A/2(fcc)}$$

$$A_B^{R(sc)} = 4 A_B^{L(fcc)}$$

$$A_B^{M(sc)} = 4 A_B^{2/5\Sigma(fcc)}$$

e o mesmo procedimento deve ser feito para outros pontos da zona de Brillouin. Por exemplo, para a linha Δ teremos

$$A_B^{\Delta/4(sc)} = A_B^{\Delta/8(fcc)} + A_B^{7/8\Delta(fcc)} + 2 A_B^{V/4(fcc)}$$

$$A_B^{\Delta/2(sc)} = A_B^{\Delta/4(fcc)} + A_B^{3/4\Delta(fcc)} + 2 A_B^{V/2(fcc)}$$

$$A_B^{3/4\Delta(sc)} = A_B^{3/8\Delta(fcc)} + A_B^{5/8\Delta(fcc)} + 2 A_B^{3/4V(fcc)}$$

obviamente este rebatimento da função espectral é completamente equivalente ao cálculo da função espectral para a rede sc com 4 átomos por cela unitária.

Na figura VI.9 temos a função espectral ao longo da direção Δ , para elétrons com spin up. A posição das bandas de energia da liga ordenada, nos pontos Γ e X, estão assinaladas por setas. O primeiro estado Γ_1 da liga ordenada tem caráter s puro, com 75% de contribuição do Pd. O segundo estado Γ_1 é uma hibridização s-d com 91% de caráter d da banda do Pd. Na fase desordenada estes dois estados formam um único estado do tipo cristal virtual. O primeiro estado Γ_{12} , o qual tem 66% de caráter d do Pd, aparece na fase desordenada como um pico em 0.211Ry. As contribuições dos dois primeiros estados Γ_{25} , os quais tem 81% e 70% de

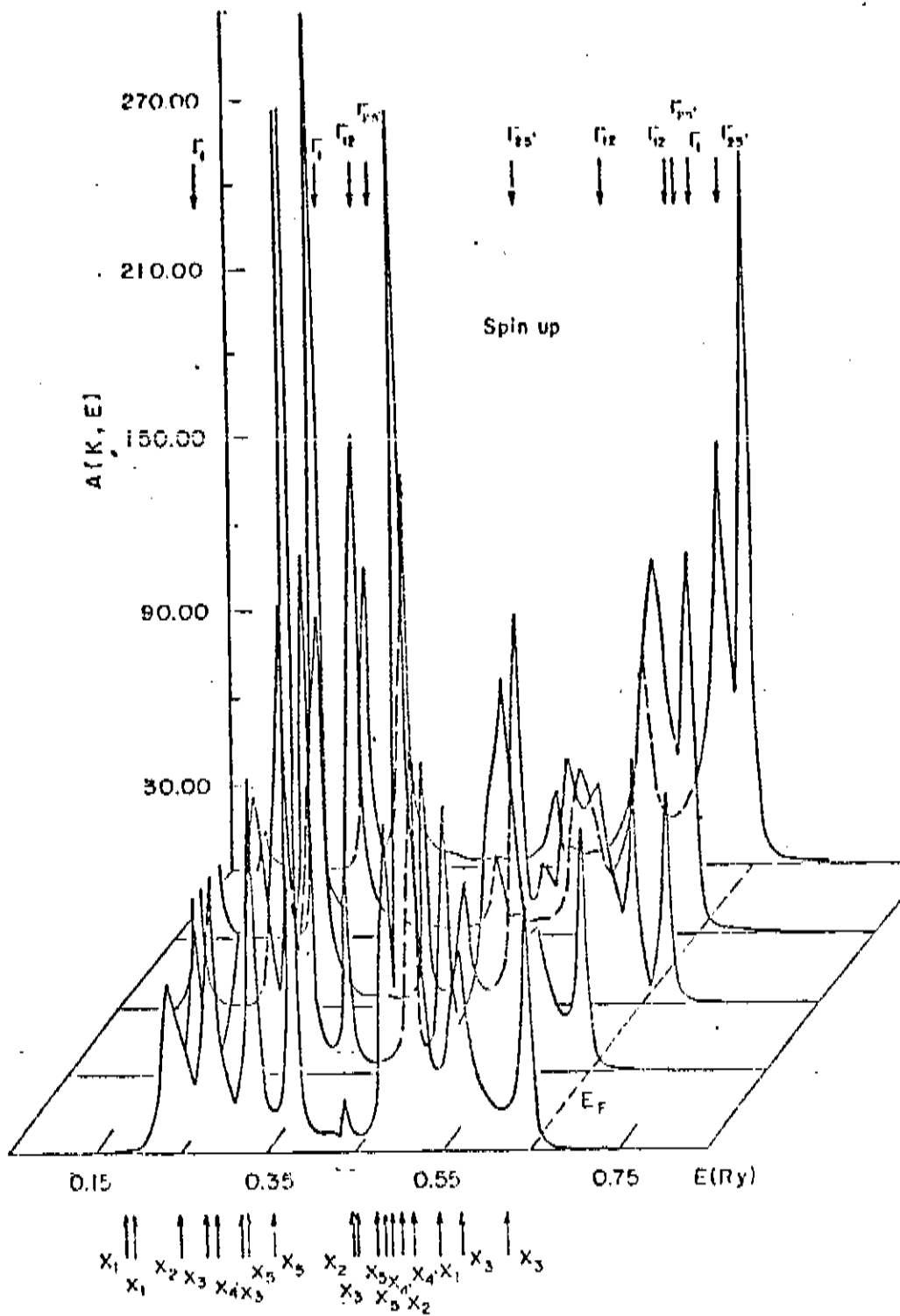


Figura VI.9 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin up, ao longo da linha Δ da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3Fe desordenado.

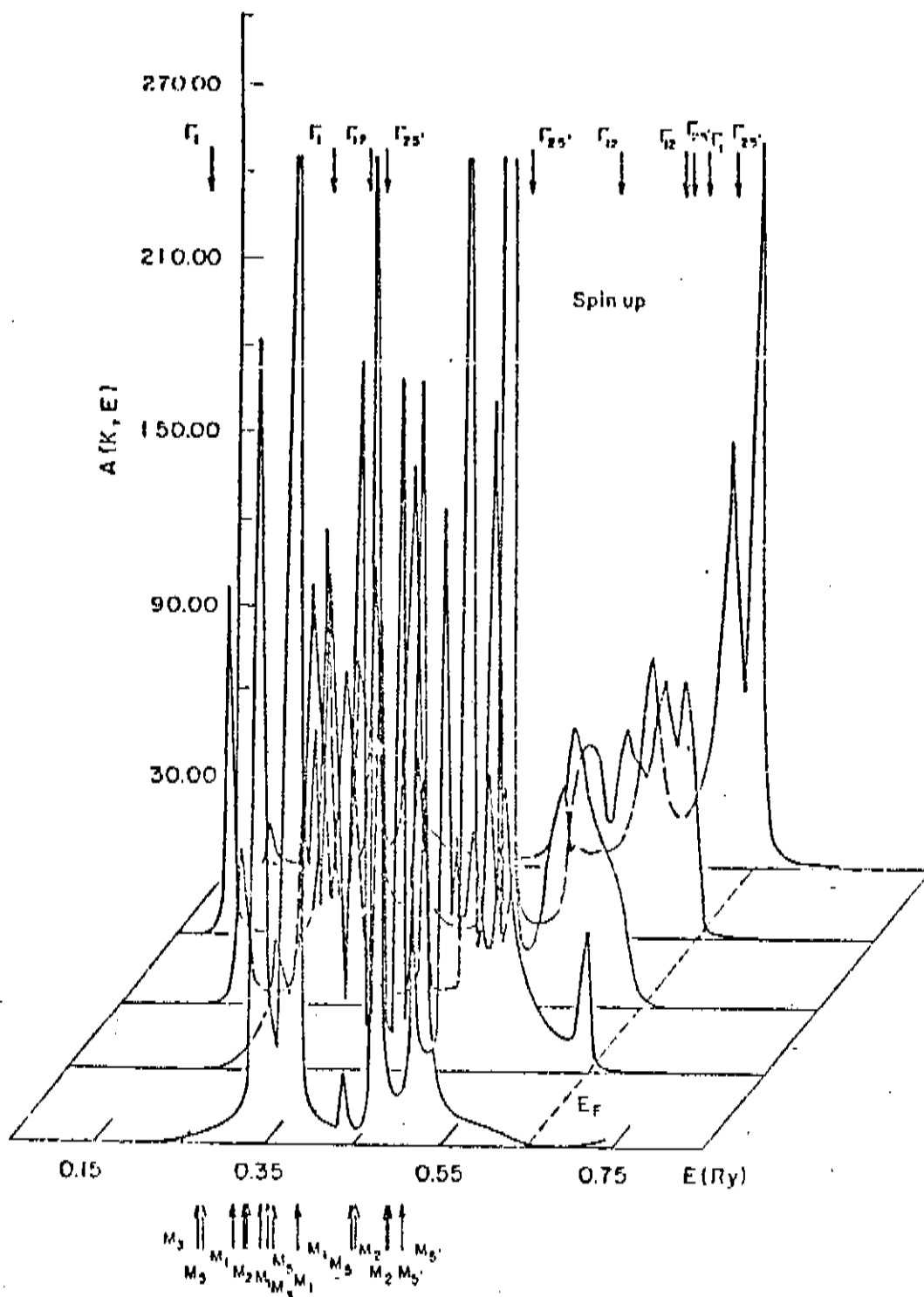


Figura VI.10 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin up, ao longo da direção Σ da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3Fe desordenado.

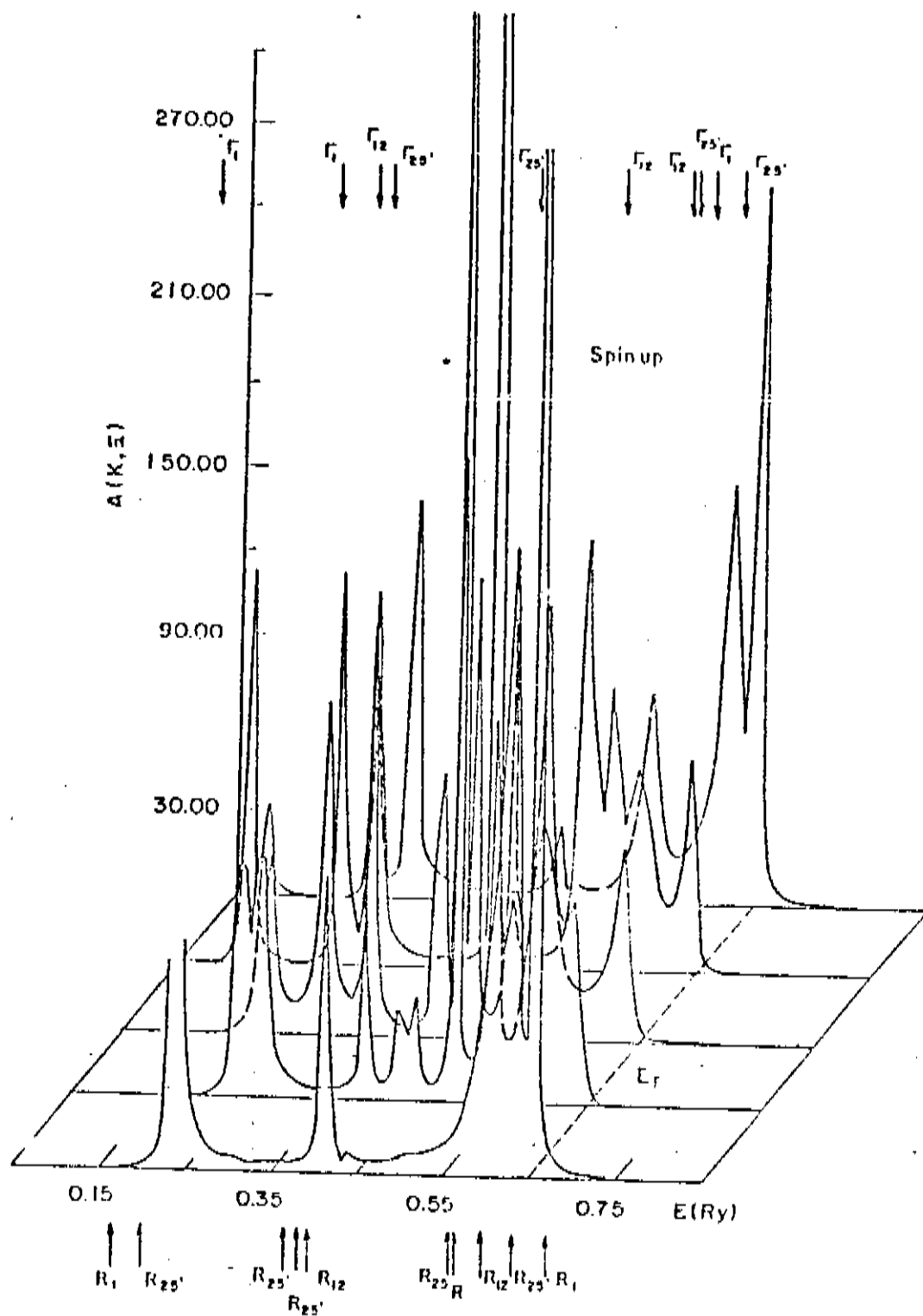


Figura VI.11 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin up, ao longo da linha Λ da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3Fe desordenado.

caráter d do Pd, se expressa mediante estados de bandas divididas com picos em 0.257Ry e 0.424Ry. O quinto pico na função espectral provém dos dois estados Γ_{12} seguintes, cujos caracteres são de 40% da banda d do Fe. Os últimos dois estados desordenados (tipo cristal virtual) são devidos a um estado Γ_1 da liga ordenada e a dois estados Γ_{25} , os quais possuem um caráter d puro da banda do Pd.

Quando passamos do ponto Γ para a fronteira da zona verificamos o aparecimento de um grande número de estados virtuais devido a perda de simetria na linha Δ . Podemos notar também que o primeiro estado virtual, que provém dos dois estados Γ_1 da liga ordenada, move-se para energias mais altas, e próximo à fronteira da zona ocorre uma mistura com o estado vizinho mais próximo dando um único estado (mais largo) no ponto X, com um pico em 0.239Ry. Nas figuras VI.10 e VI.11 mostramos a função espectral, para elétrons com spin up, ao longo das direções Σ e Λ . Aqui também podemos observar que ao deixarmos o centro da zona uma multiplicidade de estados aparecem na função espectral, devido a quebra da degenerescência. Observamos uma clara tendência na função espectral em se deslocar para energias mais altas, e no limite da zona, onde recuperamos a simetria, ocorre a fusão de vários estados fornecendo uns poucos picos na função espectral nos pontos K e R.

Nas figuras VI.12 a VI.14 mostramos a função espectral, para elétrons com spin down, ao longo das direções Δ , Σ e Λ da zona de Brillouin da rede sc. Aqui também assinalamos por setas as posições das bandas de energia da liga ordenada, nos pontos de alta simetria da zona. Em geral a comparação destes resultados com os obtidos para o caso de spin up, mostra um comportamento diferente. Aqui observamos que os picos na função espectral são bem mais alargados, e que alguns estados tem um caráter de bandas di-

vididas, viabilizando ainda mais nossa proposição de que os elétrons com spin down sentem um maior grau de desordem no sistema.

No ponto Γ , (fig.VI.12) pode-se ver a ocorrência de um pequeno estado virtual em $0.103Ry$, o qual é relacionado aos dois estados Γ_1 da liga ordenada. Sendo que o primeiro estado Γ_1 tem um caráter s puro com 70% de contribuição do Pd, e o segundo é uma hibridização s-d com 91% da banda d do Pd. Os estados Γ_{12} , e $\Gamma_{25'}$, que aparecem próximos na fase ordenada, se repelem devido à desordem dando dois picos localizados em $0.226Ry$ e $0.267Ry$ respectivamente. O aparecimento destes dois picos acentuados pode ser entendido se olharmos o procedimento de dobra da zona de Brillouin da rede fcc na zona da rede sc e lembrarmos que o ponto da sc é formado a partir dos pontos Γ e X da estrutura fcc. Claramente estes dois picos provém do ponto X da estrutura fcc. Em energias intermediárias temos um comportamento de bandas separadas. O segundo e terceiro estados Γ_{12} estão distanciados e intercalados pelos estados Γ_1 e $\Gamma_{25'}$, o que leva portanto a um grande espalhamento da função da função espectral nesta faixa de energias. Aqui o estado Γ_1 , o qual foi deslocado para energias mais baixas, devido a polarização de spin, contribue com um 'ombro' que se liga aos últimos dois estados tipo cristal virtual

Ao longo das três direções (Δ, Σ, Λ) mostradas nas figuras VI.12 a VI.14 podemos constatar que quando saímos do centro da zona em direção à periferia, o pequeno estado cristal virtual, localizado em baixas energias, tem seu pico mais e mais acentuado e deslocando-se em direção à energias mais altas. Sendo que no limite da zona, onde recuperamos a simetria, ele se funde com os estados vizinhos. Isto já reflete o fato que, para as três direções, ocorre um alargamento da função espectral ao deixarmos o centro da zona. Este alargamento confirma o fato que elétrons com

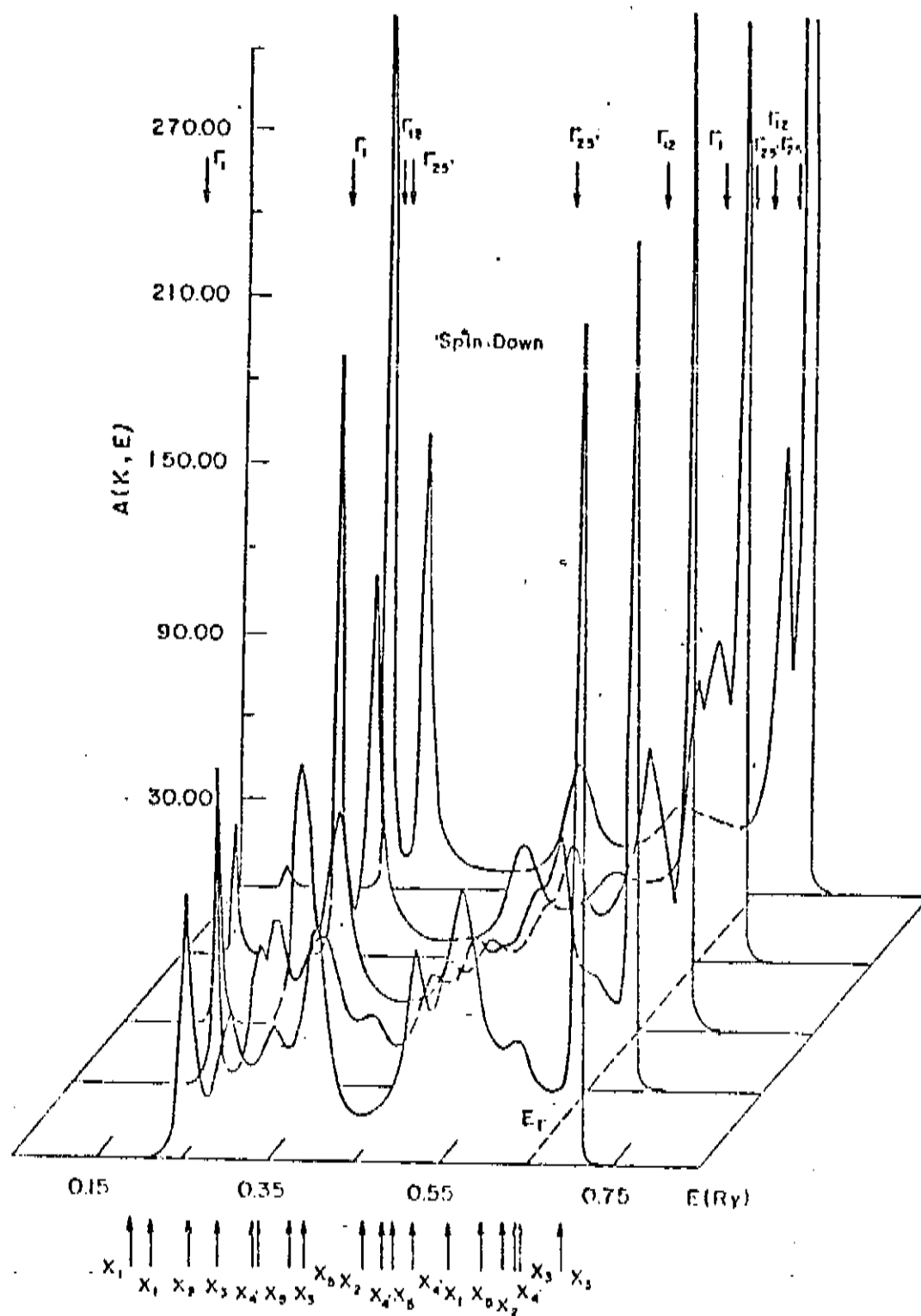


Figura VI.12 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin down, ao longo da direção Δ da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3Fe desordenado.

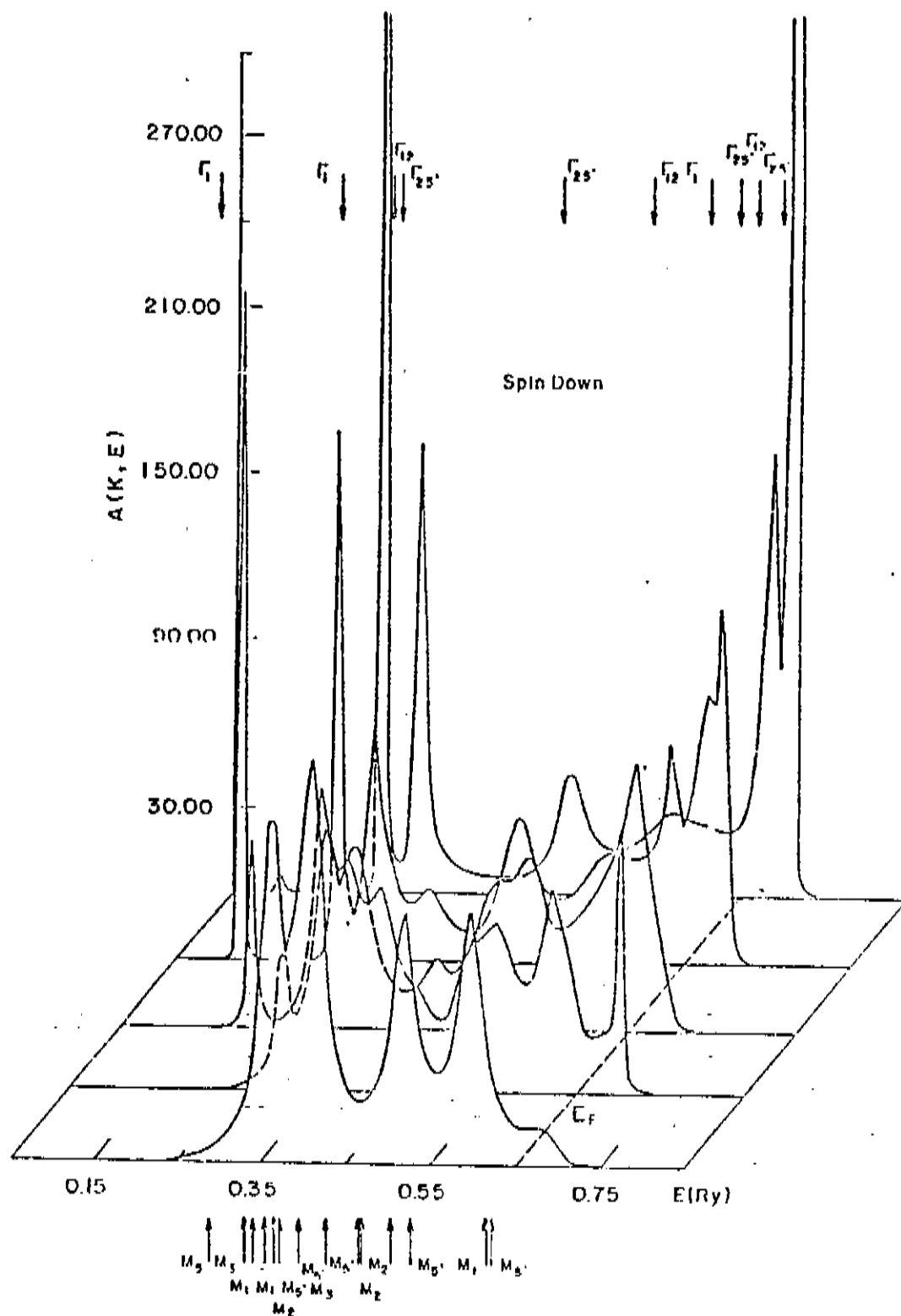


Figura VI.13 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin down, ao longo da linha Σ da zona de Brillouin cúbica simples, para o Pd_3Fe desordenado.

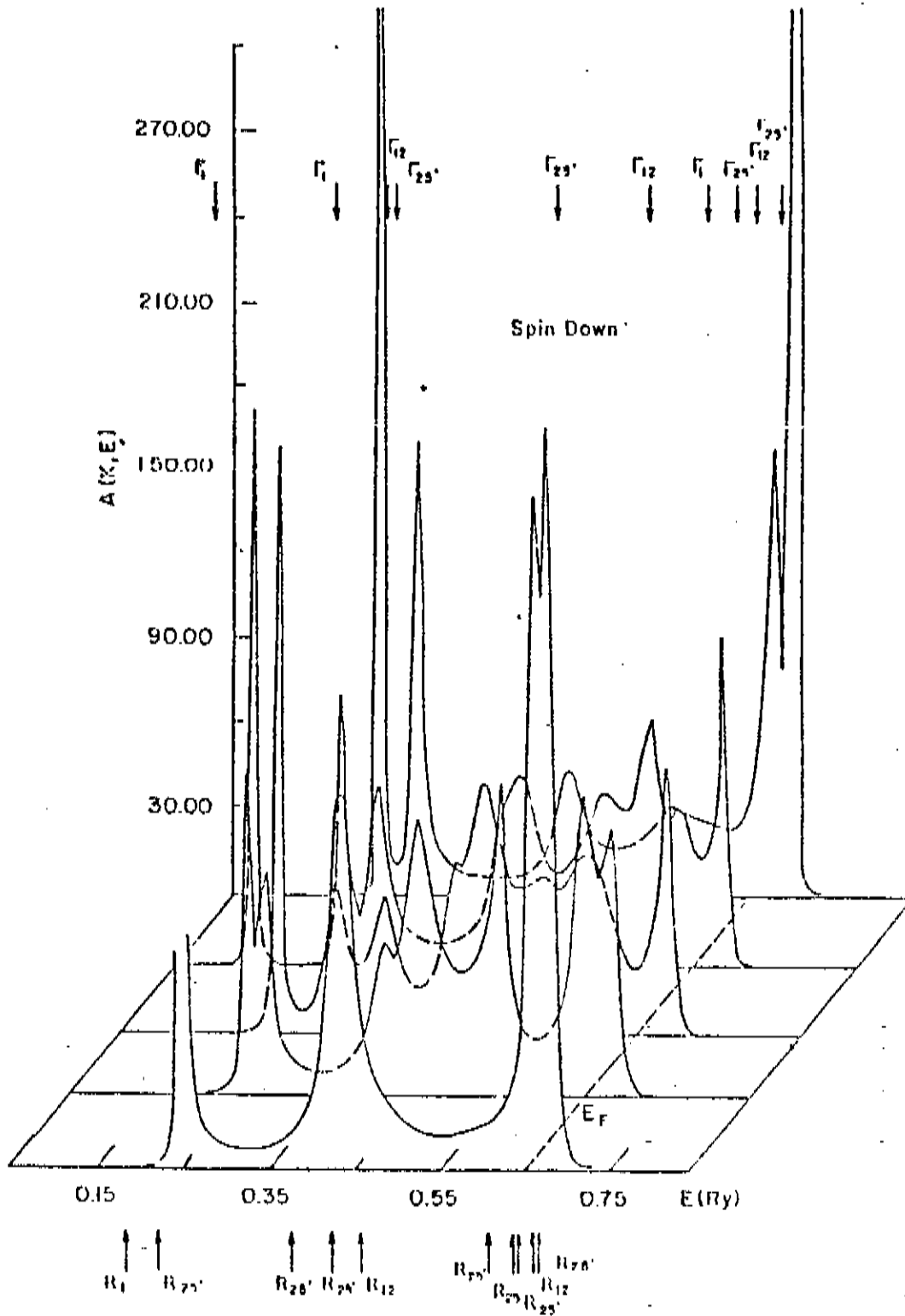


Figura VI.14 - Função espectral de Bloch, para elétrons com spin down, ao longo da linha Λ da zona de Brillouin da rede cúbica simples, para o Pd_3Fe desordenado.

spin down tem um comportamento diferente de elétrons com spin up. Ou seja, elétrons com spin down veem dois potenciais aleatórios, ao passo que para a outra direção de spin (up) os elétrons veem pouca distinção entre os potenciais do Fe e Pd, aliás, podemos dizer que eles sentem apenas um tipo efetivo de centro espalhador na liga.

Na tabela VI.2 dispomos uma comparação entre a estrutura eletrônica do Pd₃Fe ordenado e desordenado. Uma primeira inspeção desta tabela mostra uma boa concordância entre os estados eletrônicos ordenados e desordenados. No ponto Γ o primeiro estado desordenado, para elétrons com spin up, localiza-se aproximadamente equidistante dos dois estados Γ_1 da liga ordenada. Sendo de 64mRy a diferença entre o estado Γ_1 mais baixo e 77mRy para o estado Γ_1 mais alto. Para o caso de spin up o primeiro estado Γ_{12} moveu-se de apenas 5mRy na fase desordenada. Para os dois primeiros estados Γ_{25} há uma diferença de 32mRy e 31mRy respectivamente entre as fases ordenada e desordenada. Para elétrons com spin down o segundo estado Γ_{25} da fase ordenada é espalhado na fase desordenada e o terceiro estado Γ_{12} é deslocado para energias mais altas, o que produz um alargamento na função espectral como vimos.

Nos pontos X e R a diferença entre os estados eletrônicos da fase ordenada e desordenada, são em geral de 30mRy. Na fronteira da zona alguns estados da liga ordenada estão muito pouco separados entre si, o que dificulta a observação da contribuição de cada estado para a formação dos estados na fase desordenada, sendo o alargamento devido à desordem maior que a separação. Assim por exemplo, para elétrons com spin up, no ponto X, os estados X_1 estão separados de apenas 9mRy e estes estados junto com o estado X_2 fornece um único estado desordenado em 0.239Ry. Da mesma maneira os estados X_4' , X_2 e o estado X_4' seguinte estão

PUNTO Γ		PUNTO X		PUNTO R	
Γ_1 0.021	0.099	X_1 0.150	X_1 0.199	R_1 0.173	R_1 0.152
Γ_2 0.155		X_1 0.193	X_1 0.222	R_2 0.205	R_2 0.222
Γ_{12} 0.206	0.211	X_2 0.252	X_2 0.266	R_3 0.275	R_3 0.290
Γ_{25} 0.225	0.257	X_3 0.295	X_4 0.322	R_4 0.353	R_4 0.430
Γ_{25} 0.393	0.424	X_3 0.331	X_3 0.300	R_5 0.401	R_5 0.474
Γ_{12} 0.494	0.529	X_3 0.325	X_3 0.383	R_6 0.563	R_6 0.621
Γ_{12} 0.567		X_3 0.331	X_5 0.345	R_7 0.568	R_7 0.619
Γ_1 0.593	0.619	X_5 0.362	X_5 0.400	R_8 0.673	R_8 0.673
Γ_{15} 0.577	0.555	X_2 0.453	X_2 0.468	R_9 0.502	R_9 0.677
Γ_{25} 0.625		X_3 0.455	X_4 0.492	R_{10} 0.634	R_{10} 0.678
		X_5 0.480	X_4 0.525	R_L 0.675	
		X_3 0.487	X_5 0.505		
		X_4 0.496	X_5 0.607		
		X_2 0.508	X_3 0.568		
		X_4 0.522	X_3 0.647		
		X_1 0.530	X_2 0.632		
		X_3 0.576	X_4 0.615		
		X_3 0.525	X_3 0.652		
			X_5 0.652		
		0.235	0.355	0.239	0.414
		0.357	0.524	0.532	0.683
		0.524	0.578	0.560	0.683
		0.716	0.716		
		0.103	0.239	0.173	0.239
		0.225	0.281	0.205	0.414
		0.267	0.337	0.275	0.430
		0.447	0.337	0.353	0.474
		smearred	0.390	0.401	0.474
		smearred	0.439	0.563	0.621
		0.678	0.439	0.568	0.619
		0.706	0.494	0.673	0.673
			0.508	0.677	0.677
			0.508	0.677	0.677
			0.530	0.677	0.677
			0.577	0.677	0.677
			0.632	0.677	0.677
			0.652	0.677	0.677

Tabela VI.2 - Comparação entre os estados eletrônicos ordenados e desordenados do Pd₃Fe ferromagnético em pontos de alta simetria da zona de Brillouin cúbica simples. Energias em Rydbergs.

muito próximos fornecendo um estado virtual em $0.508Ry$. No ponto R observamos o mesmo comportamento, para ambas as direções de spin, onde evidenciamos dois estados R_{25} e um estado R_{12} da liga ordenada aparecer como um único pico na fase desordenada, o qual é, evidentemente, mais largo para spin down.

A análise feita até aqui possibilitou um entendimento dos efeitos da transição ordem-desordem nos estados eletrônicos da liga. Na próxima seção abordamos os resultados concernentes à densidade de estados e onde discutimos a formação dos momentos magnéticos em ligas aleatórias ferromagnéticas.

VI.3.2 - DENSIDADE DE ESTADOS

Como já sabemos, a função espectral de Bloch pode ser entendida como a densidade de estados em cada ponto k de zona de Brillouin. Assim, de uma análise da função espectral obtida para o Pd_3Fe podemos ver que próximo à energia de Fermi, a maior contribuição para $N(E_F)$ provém do centro da zona e que esta contribuição é maior para elétrons com spin down (figuras VI.9 a VI.14). Logo a função espectral pode nos fornecer uma idéia clara do peso que cada ponto k tem na contribuição para a densidade de estados total, a qual pode ser obtida integrando-se a função espectral de Bloch sobre toda a zona de Brillouin.

Nas figuras VI.15 e VI.16 mostramos os resultados obtidos para a densidade de estados (DOS), $N(E)$, nos sítios do Pd e Fe (energias relativas à energia de Fermi). Na figura VI.15 temos a DOS nos sítios do Pd e Fe para elétrons com spin up. As contribuições t_{2g} e e_g estão indicadas por linhas tracejadas e traço-ponto respectivamente. Nos sítios do Pd os estados de simetria t_{2g} dão uma maior contribuição para $N(E)$ neste sítio, o oposto ocor-

rendo nos sítios de Fe onde a maior contribuição para a DOS provém de estados com simetria e_g . No nível de Fermi a maior contribuição para $N(E_F)$ é dada por estados de simetria t_{2g} em ambos os sítios.

Podemos ver claramente na fig.VI.15 que para elétrons com spin up a DOS é razoavelmente estruturada exibindo ainda alguns picos bem definidos, os quais são uma característica remanescente da liga em sua fase ordenada. Logo, tanto de nossos resultados para a função espectral como para a DOS, concluímos que o comportamento das bandas de spin up são do tipo cristal virtual, que ocorre quando a diferença entre as energias de ressonância dos elementos constituintes é menor que sua largura de banda. Isso confirma nossa afirmação de que elétrons com spin up, no canal da banda d, veem o Pd e Fe como centros espalhadores similares.

A DOS, para elétrons com spin down, nos sítios de Pd e Fe são mostradas na figura VI.16. Aqui podemos ver uma maior contribuição dos estados com simetria t_{2g} em ambos os sítios e que elétrons com spin down fornecem uma maior contribuição para $N(E_F)$ do que elétrons com spin up, o que pode ser visto também a partir da análise da função espectral. Há uma diferença notável entre a DOS obtida para elétrons com spin up e a obtida para elétrons com spin down. No caso de spin down a diferença entre as energias de ressonância é maior e comparável à largura de banda o que produz um comportamento tipo separação de bandas (split band) para estes estados. Isto se traduz no fato de que a DOS para spin down não apresente nenhum tipo de estrutura, indicando um maior grau de desordem neste caso. Além do mais as bandas de spin down nos sítios do Pd encontram-se abaixo de E_F , enquanto que nos sítios de Fe as bandas estão acima de E_F , como podemos ver na figura VI.

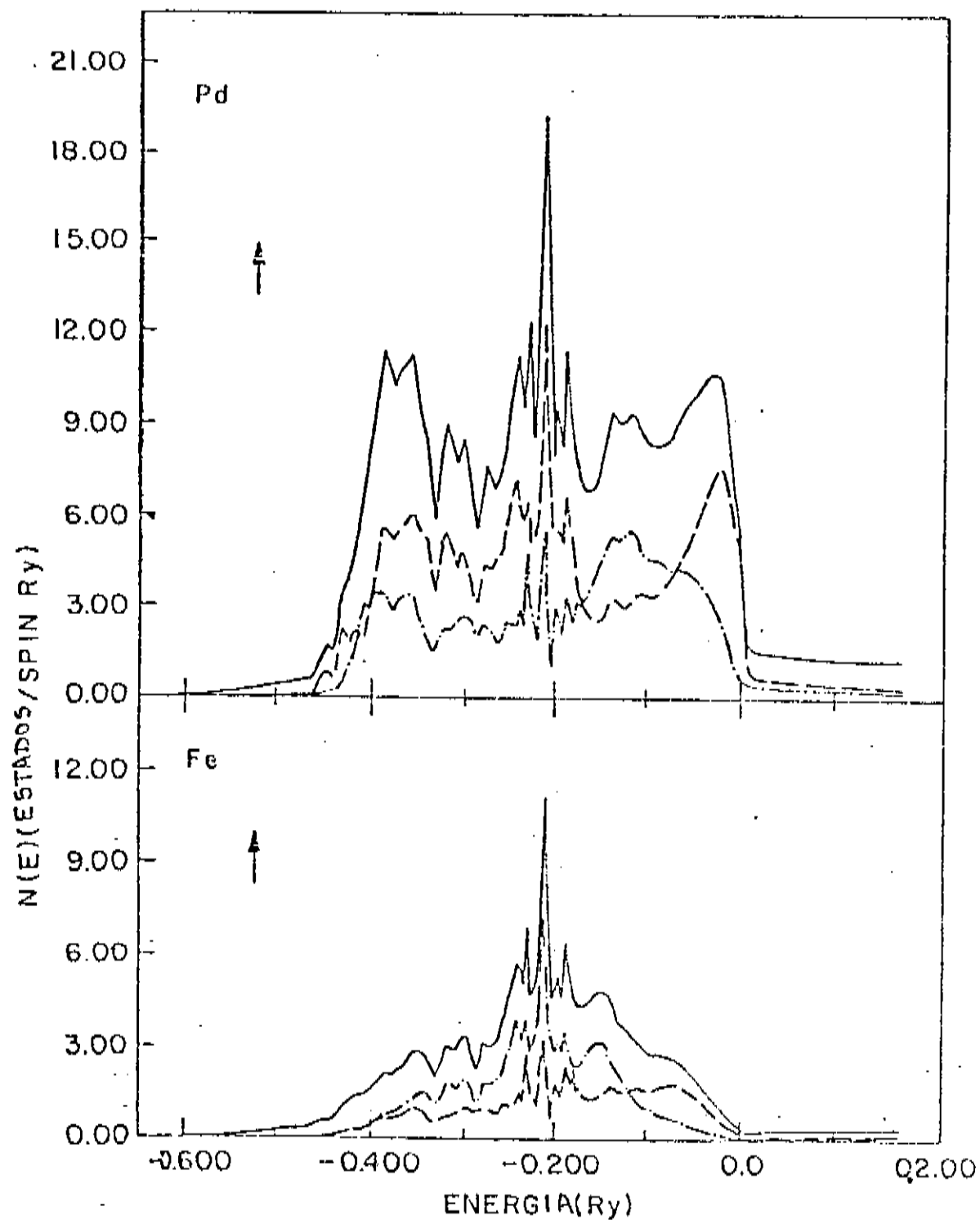


Figura VI.15 - Componentes por sítio da densidade de estados total, para elétrons com spin up, no Pd_3Fe desordenado ferromagnético : a) sítios de Pd, b) sítios de Fe. As linhas tracejadas indicam as contribuições t_{2g} e as traço-ponto as contribuições e_g para a densidade de estados nos respectivos sítios (energias relativas à energia de Fermi).

16.

Dos resultados obtidos, os quais são novos e interessantes, vemos que, em contraste com ligas paramagnéticas aleatórias, aqui temos diferentes comportamentos para as diferentes direções de spin numa mesma liga. Ou seja, o aparecimento de estados do tipo cristal virtual para elétrons com spin up, formando um banda comum de elétrons delocalizados, e estados de bandas separadas, para elétrons com spin down, os quais, nos sítios de Pd, são na maior parte ocupados, ao passo que nos sítios de Fe, a maior parte está desocupada, originando assim os momentos magnéticos localizados observados. Por conseguinte, temos que a formação dos momentos magnéticos em ligas aleatórias ferromagnéticas deve-se a separação das bandas em estados de cristal virtual, para spin up e estados de split band para spin down. Fato crucial para entendermos a existência de momentos magnéticos localizados, a partir de elétrons completamente itinerantes.

Na tabela VI.1 damos a energia de Fermi da liga nas fases ordenada e desordenada, a densidade de estados na energia de Fermi, bem como os valores teóricos e experimentais de γ (coeficiente linear do calor específico) e dos momentos magnéticos nos sítios de Pd e Fe. Em concordância com os resultados experimentais observamos que há um incremento em $N(E_F)$ ao passarmos da fase ordenada para a desordenada. Também constatamos que o valor teórico do momento magnético nos sítios de Pd concorda bem com o resultado experimental. Por outro lado, nos sítios de Fe temos uma concordância apenas razoável entre valor teórico e o experimental. Estas discrepâncias podem ser devidas ao fato de que nosso cálculo KKR-CPA não seja inteiramente autoconsistente. Aqui devemos enfatizar que nossos cálculos foram realizados com o intuito de se obter uma idéia clara das tendências da estrutura eletrônica do

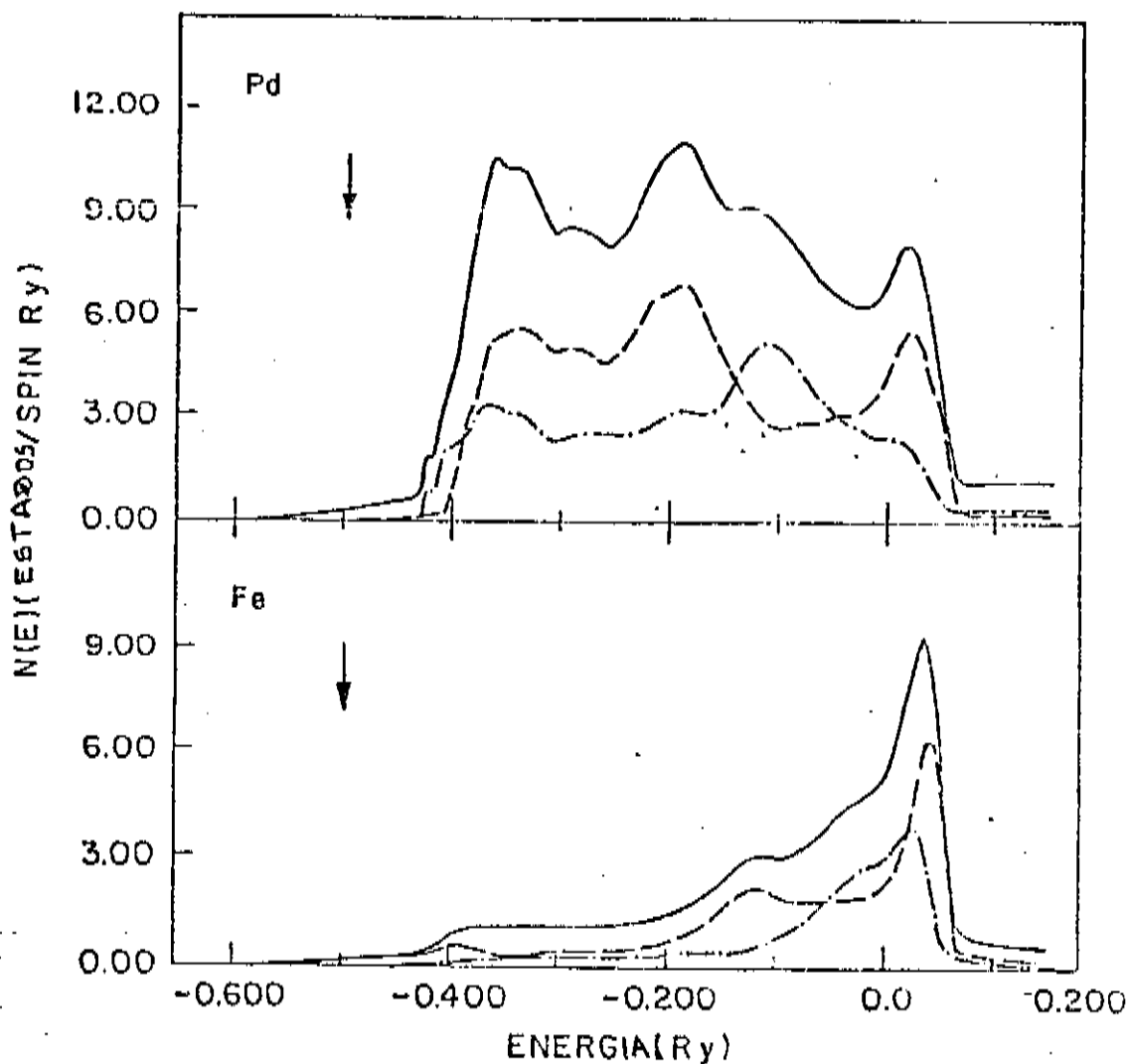


Figura VI.16 - Componentes por sítio da densidade de estados total, para elétrons com spin down, no Pd_3Fe desordenado ferromagnético: a) sítios de Pd, b) sítios de Fe. As linhas tracejadas indicam as contribuições t_{2g} e as traço-ponto as contribuições e_g para a densidade de estados nos respectivos sítios (energias relativas à energia de Fermi).

Pd₃Fe quando da transição ordem-desordem. Assim nossos cálculos não refletem necessariamente um cálculo completamente autoconsistente. Entretanto, apesar dos potenciais usados não serem autoconsistentes para a fase desordenada, obtivemos resultados quantitativos razoáveis, como $N(E_F)$ e os valores dos momentos magnéticos nos respectivos sítios.

Podemos concluir assim, que nosso procedimento para o estudo de ligas ferromagnéticas aleatórias é viável e produz resultados satisfatórios, além de nos fornecer informações inteiramente novas a respeito dos estados eletrônicos nestas ligas. Em geral podemos estabelecer a boa concordância entre nossos resultados e os resultados recentes obtidos por Johnson [100,101] com um cálculo KKR-CPA spin polarizado autoconsistente realizados em ligas de Fe-Ni. Isto indica que nosso procedimento mostra de forma correta as alterações na estrutura eletrônica de ligas ferromagnéticas, quando da transição ordem-desordem, possibilitando inclusive a obtenção de resultados numéricos refinados da estrutura eletrônica dessas ligas.

CAPÍTULO VII

ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO

VII.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, em continuação, ao estudo do Pd₃Fe investigamos uma propriedade física de acesso experimental direto, ou seja a fotoemissão de elétrons. Como vimos em capítulos anteriores um bom entendimento da física das várias fases do Pd₃Fe foi obtido, muitas delas sem comparação direta com a experiência. Neste sentido no presente capítulo completamos este hiato existente em nosso estudo das propriedades físicas do Pd₃Fe. Com esse objetivo efetuamos um estudo teórico da espectroscopia de fotoemissão, usando para isso, nosso conhecimento da estrutura de bandas das ditas ligas. É transparente o fato de que a fotoemissão é uma experiência rica em informações. Por exemplo, alguns parâmetros independentes contra os quais podemos medir a fotocorrente incluem a frequência, polarização, estrutura da superfície alvo, ângulo de saída, polarização de spin e energia [102,103]. Aqui, trataremos apenas de obter a fotocorrente emitida por um sólido como função da energia final dos fotoelétrons.

Como não temos um conhecimento dos estados eletrônicos de superfície das ligas estudadas, iremos considerar apenas o espectro de fotoemissão de raios X, pois desta forma, com fotoelétrons bastante energéticos (da ordem de 1 a 2KeV), podemos de forma relativamente segura ignorar os efeitos de superfície. Logo nossa abordagem se restringe a considerar unicamente estados de volume como estados iniciais. Neste sentido podemos dizer que a fotocorrente nos fornece uma medida direta dos estados eletrôni-

cos ocupados do sólido [103].

Na próxima seção abordamos uma teoria microscópica de fotoemissão a qual se baseia no formalismo de Keldysh [104], para sistemas de muitos corpos, fora do equilíbrio. Usando os orbitais muffin-tin do método linear (Cap. II) como estados iniciais de volume, obtemos uma expressão para a fotocorrente emitida pelo sólido. Os resultados de um cálculo numérico da fotocorrente, para os compostos estudados, são apresentados na seção VII.3. Estes resultados são então comparados às densidade de estados obtidas nos capítulos anteriores, permitindo-nos constatar o quanto a fotocorrente reflete os estados eletrônicos de volume dos sólidos em questão.

VII.2 - TEORIA DE FOTOEMIÇÃO

A fotoemissão tem sido bastante utilizada, tanto experimentalmente como teoricamente, para se estudar estados eletrônicos em metais de transição e suas ligas nas fases ordenada [105-112] e desordenada [24,113]. Portanto, somos estimulados a completar o estudo da liga de Pd₃Fe e seu hidreto com um cálculo teórico do espectro de fotoemissão de raios X. Uma fórmula que expressa uma regra de ouro de Fermi, para a fotoemissão de um sólido, foi primeiro derivada por Adawi [114]. Mais recentemente resultados similares foram obtidos por Mahan [115], e Schaich e Ashcroft [116]. Mahan rederivou a regra de ouro de Fermi para o caso especial no qual o sólido é suposto como tendo invariância translacional ao longo da superfície.

Apesar destes procedimentos desenvolvidos para cálculo da fotocorrente, os quais são capazes de levar em conta efeitos de muitos corpos, somente recentemente uma teoria de perturbação

direta de fotoemissão foi desenvolvida. Usando a teoria de perturbação de Keldysh [104], para o problema de muitos corpos fora do equilíbrio, Caroli et al [117] estabeleceram um conjunto formal de expansão em diagramas para a fotoemissão de um sólido. Esta se reduz, como deve ser, aos mesmos resultados formais da teoria de resposta quadrática de Schaich e Ashcroft [116]. Abaixo mostramos o diagrama de ordem mais baixa, o qual representa o processo de fotoemissão dentro do ponto de vista de elétrons independentes.

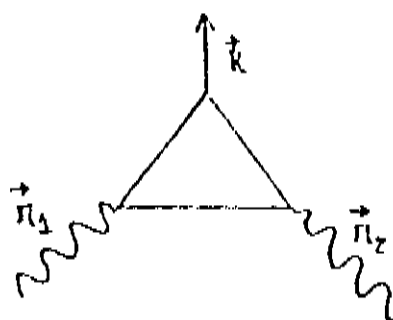


Fig. VII.1

Aqui as linhas onduladas representam fótons e a seta representa a corrente de elétrons no detector. Os diagramas que fornecem os termos de alta ordem descrevem efeitos de muitos corpos, tais como as interações dos fotoelétrons com os buracos deixados para trás, efeitos de relaxação de buracos, produção de elétrons secundários etc.

No que segue iremos focalizar nossa atenção no diagrama de ordem mais baixa. Assim consideramos um sólido irradiado com raios X, correspondente ao potencial vetorial

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}) \cos \omega t \quad \text{VII.1}$$

e procuramos a densidade de corrente radial estacionária $J_r(\vec{R}, E)$ de elétrons emergentes do sólido, ao longo da direção \vec{R} , com

energias entre E e $E + dE$. Para radiação com intensidade suficientemente baixa, j_r é linear com a intensidade (ou seja, quadrática em A) e pode ser expressa por [117]

$$j_r(\hat{R}; E) = \frac{1}{2\pi} \frac{e\hbar}{m} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2 \lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ R' \rightarrow R}} (\nabla_R - \nabla_{R'}) \int d^3\pi_1 \int d^3\pi_2 G^n(\vec{R}, \vec{R}_1; E) \cdot$$

$$\hat{O}(\vec{R}_1) G^+(\vec{R}_1, \vec{R}_2; E - \hbar\omega) \hat{O}(\vec{R}_2) G^a(\vec{R}_2, \vec{R}'; E) \quad \text{VII.2}$$

com o operador $\hat{O}(\vec{x})$ definido por

$$\hat{O}(\vec{x}) \equiv 1/2[\hat{A}(\vec{x}) \cdot \hat{p}(\vec{x}) + \hat{p}(\vec{x}) \cdot \hat{A}(\vec{x})] \quad \text{VII.3}$$

com $\hat{A}(\vec{x})$ sendo o potencial vetor. Na expressão para j_r , G^a e G^r são as funções de Green avançada e retardada para o sólido e G^+ é a densidade não local de estados.

A função de Green retardada satisfaz a equação de Dyson

$$G^n(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int d^3\pi_1 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1; E) v(\vec{r}_1) G^n(\vec{r}_1, \vec{r}'; E) \quad \text{VII.4}$$

onde $v(\vec{r})$ é o potencial cristalino e $G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E)$ é a função de Green da partícula livre, como onda emergente, e dada por

$$G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp[i|\vec{r} - \vec{r}'| (2mE/\hbar^2)^{1/2}]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{VII.5}$$

Devemos salientar que tanto G^a como G^+ podem ser facilmente obtidas de G^r , pois,

$$G^a(\vec{r}, \vec{r}'; E) = [G^n(\vec{r}, \vec{r}'; E)]^*$$

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -2i \Theta(-\Phi - E) \text{Im} G^r(\vec{r}, \vec{r}'; E) \quad \text{VII.6}$$

onde $\Theta(z)$ é a função degrau com Φ sendo a função trabalho do sólido. Como o potencial cristalino é suposto real para energias abaixo de $-\Phi$, onde o zero da energia é o nível do vácuo, podemos expressar G^+ sob a forma

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) = 2\pi i \sum_j \delta(E - E_j) \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \quad \text{VII.7}$$

sendo a soma estendida sobre todos os estados ocupados, com ψ_j satisfazendo a equação de Schrödinger,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E_j \right) \psi_j(\vec{r}) = 0 \quad \text{VII.8}$$

o que se sucede da representação espectral para G^r e da relação (VII.7).

Para chegarmos a um resultado manuseável para J_r devemos proceder os limites em R e R' na equação VII.2, bem como efetuar as derivadas com respeito a estas variáveis. Isto deve ser feito, entretanto, sem que resolvamos a equação de Dyson para G^r . Podemos efetuar alguma aproximação levando em conta que a forma assintótica para G^r pode ser expressa sob a forma fechada, quando \vec{r} ou \vec{r}' localizam-se fora do sólido-amostra. Assim, se \vec{R} é um vetor próximo ao detetor, arbitrariamente longe da amostra, e \vec{r}' um vetor na amostra, temos,

$$G_0(\vec{R}, \vec{r}'; E) \approx \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp[i(R - \hat{R} \cdot \vec{r}' + \dots)(2mE/\hbar^2)^{1/2}]}{R'} \quad \text{VII.9}$$

Introduzindo este resultado em VII.4 obtemos para G^r ,

$$G^{\uparrow}(\vec{R}, \vec{R}'; E) \sim \frac{m}{2\pi\hbar^2} e^{iR(2mE/\hbar^2)^{1/2}} \psi_{\vec{R}}^{\uparrow}(\vec{R}'; E) \quad \text{VII.10}$$

onde estamos considerando R arbitrariamente grande ($R \rightarrow \infty$). Aqui, definimos $\vec{k}' = -(2mE/\hbar^2)^{1/2} \hat{R}$ (ou seja, o vetor \vec{k}' aponta para dentro da amostra) e,

$$\psi_{\vec{R}}^{\uparrow}(\vec{R}'; E) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} + \int d^3\vec{n}_1 e^{i\vec{k}' \cdot \vec{n}_1} \mathcal{V}(\vec{n}_1) G^{\uparrow}(\vec{n}_1, \vec{R}'; E) \quad \text{VII.11}$$

Usando a função de Green (VII.10) e a relação de simetria $G^{\uparrow}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G^{\uparrow}(\vec{r}', \vec{r}; E)$, podemos escrever a densidade de corrente como

$$j_{\uparrow}(\hat{R}; E) = \frac{1}{2\pi} \frac{e\hbar}{m} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2 \lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ R' \rightarrow R}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \int d^3\vec{n}_1 \int d^3\vec{n}_2 \left[\left(-\frac{ik'}{R} - \frac{1}{R^2} \right) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot e^{-ik'R} \frac{e}{R'} - \left(\frac{ik'}{R'} - \frac{1}{R'^2} \right) e^{-ik'R} \frac{e}{R} \right] \psi_{\vec{R}'}^{\uparrow}(\vec{n}_1; E) \hat{O}(\vec{n}_1) \cdot$$

$$\cdot G^{\uparrow}(\vec{n}_1, \vec{n}_2; E - \hbar\omega) \hat{O}(\vec{n}_2) \psi_{\vec{R}}^{\uparrow}(\vec{n}_2; E) \quad \text{VII.12}$$

onde já efetuamos as derivadas com respeito a R e R' . Agora tomamos os limites, isto fornece

$$R^2 j_{\uparrow}(\hat{R}; E) = 2e\mathcal{V} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \iint d^3\vec{n}_1 d^3\vec{n}_2 \psi_{\vec{R}'}^{\uparrow}(\vec{n}_1; E) \cdot \hat{O}(\vec{n}_1) \cdot$$

$$\frac{1}{2\pi i} G^{\uparrow}(\vec{n}_1, \vec{n}_2; E - \hbar\omega) \hat{O}(\vec{n}_2) \psi_{\vec{R}}^{\uparrow}(\vec{n}_2; E) \quad \text{VII.13}$$

onde $\mathcal{V} = (2E/m)^{1/2}$ é a velocidade do elétron emergente, e o fator 2 provém da soma sobre os spins. Considerando o potencial cristalino real, usamos (VII.B) para G^{\uparrow} , e assim podemos escrever

$$R^2 j_{\uparrow}(\hat{R}; E) = 2e\mathcal{V} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_j \delta(E - E_j - \hbar\omega) \cdot$$

$$\cdot \left| \int d^3r \Psi_{k'}^*(\vec{r}; E) \hat{O}(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \right|^2 \quad \text{VII.14}$$

este resultado tem conteúdo idêntico ao derivado por Adawi [116] e nos fornece uma maneira eficiente de calcular a fotocorrente via a regra de ouro de Fermi. Podemos ver por este resultado, que nos elementos de matriz, que governam a intensidade da fotoemissão, o estado final do elétron deve ser representado por uma onda que 'chega' $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}; E)$, pois como vimos \vec{k}' aponta para o interior da amostra. Na realidade esta função de onda é, de fato, idêntica à usada para se descrever uma experiência LEED [118] (difração de elétrons de baixa energia).

Devemos notar que o resultado obtido para a fotocorrente não especifica a dependência espacial de $v(r)$ assumida. Em particular, evitamos a hipótese $v(r) = v(z)$, e logo o resultado acima para J_r é válido para o caso geral no qual a periodicidade de $v(r)$ não pode ser desprezada. Devemos efetuar algumas considerações sobre o operador $\hat{O}(\vec{r})$. Procuramos um calibre no qual a divergência de \vec{A} é nula, pois desta forma \vec{A} e \vec{p} comutam, e assim, como a variação temporal do vetor potencial é da forma $e^{-i\omega t}$, podemos escrever os elementos de matriz,

$$\left| M_{\vec{k}\vec{k}'} \right|^2 = \left| \int d^3r \Psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}; E) \hat{O}(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \right|^2 \quad \text{VII.15}$$

sob a forma (usando VII.3 para $\hat{O}(\vec{r})$)

$$\begin{aligned} \left| M_{\vec{k}\vec{k}'} \right|^2 &= \langle \vec{k}' | \vec{p} \cdot \vec{A} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{p} \cdot \vec{A} | \vec{k}' \rangle \\ &= \langle \vec{k}' | H \vec{p} \cdot \vec{A} - \vec{p} \cdot \vec{A} H | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{p} \cdot \vec{A} H - H \vec{p} \cdot \vec{A} | \vec{k}' \rangle \end{aligned} \quad \text{VII.16}$$

e desde que p e H_0 comutam,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} \quad \text{VII.17}$$

podemos escrever

$$\begin{aligned} |M_{\vec{R}'\vec{R}}|^2 &= \langle k' | \frac{i\hbar \vec{A} \cdot \vec{\nabla}}{\hbar\omega} v(\vec{r}) | k \rangle \langle k | -\frac{i\hbar \vec{A} \cdot \vec{\nabla}}{\hbar\omega} v(\vec{r}) | k' \rangle \\ &= \left| \langle k' | i \frac{\vec{A} \cdot \vec{\nabla}}{\omega} v(\vec{r}) | k \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad \text{VII.18}$$

onde $v(\vec{r})$ é o potencial efetivo à que o elétron está sujeito, enquanto no sólido.

Considerando os estados iniciais ψ_j como estados de Bloch, a soma sobre os estados ocupados refere-se a soma sobre os vetores do espaço recíproco, contidos na primeira zona de Brillouin, e a soma sobre n , o índice de banda, e logo escrevemos

$$\begin{aligned} R^2 j_n(\vec{R}; E) &= 2\beta \sum_m \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k \delta(E - E_m(\vec{k}) - \hbar\omega) \\ &\cdot \left| \int d^3r \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}; E) \frac{\vec{A} \cdot \vec{\nabla}}{\omega} v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 \end{aligned} \quad \text{VII.19}$$

onde $\beta = ev(e/2mc)^2(m/2\pi\hbar^2)^2$, sendo o fator 2 proveniente da soma sobre os spins. Podemos ver que, como desprezamos efeitos de superfície, a densidade de fotocorrente é determinada pela densidade de estados de volume, modulada pelo quadrado dos elementos de matriz, os quais conectam estados iniciais e finais.

Os estados iniciais de volume que usaremos são os orbitais muffin-tin do capítulo II, assim,

$$\psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_L \psi_{mL\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{VII.20}$$

onde

$$\Psi_{m\vec{k}}^L(\vec{r}) = A_{m\vec{k}}^L i^l Y_L(\theta, \phi) \phi_{\nu\lambda}(r) + B_{m\vec{k}}^L i^l Y_L(\theta, \phi) \phi_{\nu\lambda}^0(r) \quad \text{VII.21}$$

com A_{nk}^L e B_{nk}^L dados pelas equações (II.4.26). Para avaliarmos a fotocorrente emitida pelo sólido precisamos efetuar alguma aproximação com respeito à variação espacial de $\vec{A}(\vec{r})$. No presente contexto a variação de $\vec{A}(\vec{r})$ é a mesma dentro e fora do sólido alvo. Isto obviamente não é real e leva a erros mais grosseiros, especialmente em baixas frequências ($hw < 200\text{eV}$) [118]. Para podermos discutir a fotoemissão em uma larga faixa de frequências devemos levar em conta diagramas que contenham as correções correspondentes à blindagem do potencial vetor no sólido.

As diferenças entre o potencial vetor externo aplicado e o potencial vetor blindado no sólido podem ser consideradas mediante o uso do tensor dielétrico do sólido, calculado na aproximação RPA [118]. Entretanto, mesmo com a aproximação RPA é difícil se conseguir uma solução para o potencial vetor blindado. Desta forma, supomos por simplicidade, que o vetor potencial que entra nos cálculos da fotoemissão acima, seja solução macroscópica das equações de Maxwell. Isto significa que tomamos $\vec{A}(\vec{r}) = \hat{\epsilon} \vec{A}(\vec{r}) + \delta \vec{A}(\vec{r})$, com $\hat{\epsilon}$ sendo o vetor de polarização e $\vec{A}(\vec{r})$ o valor do potencial vetor no sólido. Aqui $\delta \vec{A}(\vec{r})$ é uma correção local para $\vec{A}(\vec{r})$. Estas correções são devidas a periodicidade na densidade de carga no alvo e são pequenas para uma larga classe de materiais [119]. Além disto devemos considerar, obviamente, as contribuições para $\delta \vec{A}(\vec{r})$ oriundas da existência de uma superfície no caso de um sólido semi-infinito. Estas podem ser pensadas como efeitos de reflexão e refração e tem sido investigadas teoricamente com alguns modelos simples [120]. No presente contexto nos preocupamos apenas com estados de volume, portanto ignoramos o fator $\delta \vec{A}(\vec{r})$. Assim nos fixa-

mos apenas à parte $\vec{A}(\vec{r})$ do potencial vetor e consideramos o caso em que $\vec{A}(\vec{r})$ é expresso pela aproximação,

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{a\hat{e}}{2} \left[e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right] \quad \text{VII.22}$$

onde, com calibre $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$ vem $\hat{e}\cdot\vec{q} = 0$. Logo nos preocupamos em calcular os elementos de matriz

$$|M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 = \left| \int d^3r \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}; E) \frac{\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi(\vec{r})}{\omega} \Psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 \quad \text{VII.23}$$

onde, para a faixa de energia dos fótons que consideramos (1 a 2KeV), podemos supor que os estados finais dos fotoelétrons emergentes sejam dados por ondas planas $e^{-ik\cdot r}$. Temos portanto duas contribuições para $|M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2$,

$$I_0^{(+)} = \frac{a}{2\omega} \int d^3r \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}; E) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{\partial\psi(r)}{\partial r} \Psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad \text{VII.24}$$

$$I_0^{(-)} = \frac{a}{2\omega} \int d^3r \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}; E) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{\partial\psi(r)}{\partial r} \Psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad \text{VII.25}$$

usando a expansão

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{L''} i^{L''} j_{L''}\left(\frac{k\omega r}{c}\right) Y_{L''}^*(\theta, \phi) Y_{L''}(\theta_q, \phi_q) \quad \text{VII.26}$$

e os orbitais muffin-tin (eq.VII.20 e VII.21) obtemos para $I_0^{(+)}$,

$$I_0^{(+)} = \frac{a}{2\omega} (4\pi)^2 \sum_{L, L'} \sum_{L''} i^{L+L'+L''} C_{LL'L''}^{(+)} \left[A_{m\vec{k}}^L f_{e\vec{k}\vec{k}'}^{L''} + B_{m\vec{k}}^L f_{e\vec{k}\vec{k}'}^{L''} \right] e^{-i\omega t} \quad \text{VII.27}$$

onde definimos

$$C_{LL'L''}^{(+)} \equiv Y_L(\theta, \phi) Y_{L''}(\theta_q, \phi_q) \int Y_L(\theta, \phi) Y_{L'}^*(\theta, \phi) Y_{L''}^*(\theta, \phi) d\Omega \quad \text{VII.28}$$

$$f_{\ell\ell'\ell''} \equiv \int_0^s j_{\ell''}(\frac{k\omega r}{c}) j_{\ell'}(k'r) \frac{\partial \mathcal{D}(r)}{\partial r} \phi_{\nu\ell}(r) r^2 dr$$

VII.29

$$\dot{f}_{\ell\ell'\ell''} \equiv \int_0^s j_{\ell''}(\frac{k\omega r}{c}) j_{\ell'}(k'r) \frac{\partial \dot{\mathcal{D}}(r)}{\partial r} \dot{\phi}_{\nu\ell}(r) r^2 dr$$

sendo s o raio de Wigner-Seitz como definido em (II.41). Para $I_0^{(-)}$ vem,

$$I_0^{(-)} = \frac{a}{2\omega} (4\pi)^2 \sum_{L,L'} \sum_{L''} i^{\ell+\ell'} (-i)^{\ell''} C_{LL'L''}^{(-)} \left[A_{m\vec{k}}^L f_{\ell\ell'\ell''} + B_{m\vec{k}}^L \dot{f}_{\ell\ell'\ell''} \right] e^{i\omega t} \quad \text{VII.30}$$

onde agora

$$C_{LL'L''}^{(-)} \equiv Y_L(\theta',\phi') Y_{L''}^*(\theta_q,\phi_q) \int Y_L(\theta,\phi) Y_{L'}^*(\theta,\phi) Y_{L''}(\theta,\phi) d\Omega \quad \text{VII.31}$$

e portanto a soma $I_0^{(+)} + I_0^{(-)}$ é

$$\frac{a}{2\omega} (4\pi)^2 \sum_{L,L'} \sum_{L''} i^{\ell+\ell'} \bar{C}_{LL'L''} \left[A_{m\vec{k}}^L f_{\ell\ell'\ell''} + B_{m\vec{k}}^L \dot{f}_{\ell\ell'\ell''} \right] \quad \text{VII.32}$$

com

$$\bar{C}_{LL'L''} \equiv C_{LL'L''}^{(+)} e^{-i\omega t} + (-1)^{\ell''} C_{LL'L''}^{(-)} e^{i\omega t} \quad \text{VII.33}$$

Para obtermos uma expressão para a fotocorrente tomamos o módulo quadrado de VII.32 e integramos em (θ',ϕ') e (θ_q,ϕ_q) , ou seja, calculamos

$$\int_{\Omega'} \int_{\Omega_q} \bar{C}_{LL'L''} \bar{C}_{L''L'L'}^* d\Omega' d\Omega_q = \int_{\Omega'} \int_{\Omega_q} \left[C_{LL'L''}^{(+)} e^{-i\omega t} + (-1)^{\ell''} C_{LL'L''}^{(-)} e^{i\omega t} \right]$$

$$\cdot \left[C_{L''L'L'}^{(+)} e^{-i\omega t} + (-1)^{\ell''} C_{L''L'L'}^{(-)} e^{i\omega t} \right]^* d\Omega' d\Omega_q \quad \text{VII.34}$$

usando as relações (VII.28) e (VII.31) para $C_{LL}^{(+)}$ e $C_{LL}^{(-)}$ podemos escrever o resultado acima como

$$\begin{aligned}
 & \int d\Omega' \int_{\Omega_q} d\Omega_q Y_{L'}(\theta', \phi') Y_{L''}^*(\theta', \phi') Y_{L'''}(\theta_q, \phi_q) Y_{L''''}^*(\theta_q, \phi_q) (C_{LL'}^{L''})^* C_{L''L'''}^{L''''} + \\
 & + (-i)^{L''+L'''} \int d\Omega' \int_{\Omega_q} d\Omega_q Y_{L'}(\theta', \phi') Y_{L''}^*(\theta', \phi') Y_{L'''}(\theta_q, \phi_q) Y_{L''''}^*(\theta_q, \phi_q) C_{LL'}^{L''} (C_{L''L'''}^{L''''})^* + \\
 & + (-1)^{L''} e^{2i\omega t} \int d\Omega' \int_{\Omega_q} d\Omega_q Y_{L'}(\theta', \phi') Y_{L''}^*(\theta', \phi') Y_{L'''}(\theta_q, \phi_q) Y_{L''''}^*(\theta_q, \phi_q) C_{L''L'''}^{L''} C_{LL'}^{L''''} + \\
 & + (-1)^{L''} e^{2i\omega t} \int d\Omega' \int_{\Omega_q} d\Omega_q Y_{L'''}^*(\theta', \phi') Y_{L'}(\theta', \phi') Y_{L''}(\theta_q, \phi_q) Y_{L''''}(\theta_q, \phi_q) (C_{LL'}^{L''})^* (C_{L''L'''}^{L''''})^* \quad \text{VII.35}
 \end{aligned}$$

e a ortonormalidade das funções harmônicas esféricas permite a simplificação deste resultado

$$\begin{aligned}
 & (C_{LL'}^{L''})^* C_{L''L'''}^{L''''} + C_{LL'}^{L''} (C_{L''L'''}^{L''''})^* + 2 \cos 2\omega t \operatorname{Re} \left[(-i)^{L''} \int_{\Omega_q} d\Omega_q Y_{L'''}^*(\theta_q, \phi_q) \right. \\
 & \left. \cdot Y_{L''}(\theta_q, \phi_q) C_{L''L'''}^{L''} C_{LL'}^{L''''} \right] \quad \text{VII.36}
 \end{aligned}$$

desta forma, usando o resultado (VII.36) onde $C_{LL}^{L''}$ são os coeficientes de Gaunt

$$C_{LL}^{L''} = \int_{\Omega} Y_L(\theta, \phi) Y_L^*(\theta, \phi) Y_{L''}(\theta, \phi) d\Omega \quad \text{VII.37}$$

e efetuando-se uma média temporal, obtemos para a fotocorrente,

$$I(\tau, \omega) = 2\beta \left(\frac{2\pi a}{\omega} \right)^2 (4\pi)^2 \sum_m \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3k \delta(E - E_m(\vec{b}) - \hbar\omega).$$

$$- 2 \operatorname{Re} \sum_{L, L'} \sum_{L'', L'''} C_{LL'}^{L'''} (C_{L''L'''}^{L''})^* \left(A_{m\vec{k}}^{L'''} f_{\ell\ell'\ell''} + B_{m\vec{k}}^{L'''} f_{\ell\ell''\ell'}^0 \right)^*$$

$$\cdot \left(A_{m\vec{k}}^L f_{\ell\ell'\ell''} + B_{m\vec{k}}^L f_{\ell\ell'\ell''} \right)$$

VII.38

resultado que nos mostra explicitamente que a fotocorrente emitida pelo sólido, devido à incidência de radiação X sobre ele, reflete a densidade de estados de volume, modulada por elementos de matriz de transição. Podemos notar a influência do tipo de estrutura apresentada pelo sólido, na fotocorrente, através das constantes de estrutura, as quais estão embutidas nos coeficientes A_{nk}^L e B_{nk}^L , nos elementos de matriz. A influência do potencial cristalino está explícita nas integrais radiais $f_{11'1''}$ e $f_{11'1''}^0$, e portanto expressamos assim, o fato que o elétron que interage com um fóton de momentum q , está sujeito a um potencial efetivo $v(r)$. Através dessa interação o elétron absorve a energia hw do fóton e é ejetado do sólido, e aí nós o descrevemos como uma onda plana (partícula livre).

Podemos ver de (VII.38) que a expressão obtida para a fotocorrente, quando incluímos a variação espacial de $\vec{A}(\vec{r})$ no sólido, não é trivial de se resolver numericamente, pois envolve um grande número de integrais radiais para serem avaliadas (mesmo considerando-se $l_{\max} = 2$). Por conseguinte efetuaremos uma simplificação em nosso resultado, para que a avaliação da fotocorrente seja mais acessível numericamente. A simplificação mais óbvia consiste em tomarmos o potencial vetor $\vec{A}(\vec{r}) = \hat{e}_a a$, onde a é uma constante. Este caso equivale a avaliarmos (VII.38) para $l'' = 0$ e $\vec{q} = 0$, assim as integrais radiais (VII.29) tornam-se

$$f_{\ell\ell'} = \int_0^s j_{\ell}(k'r) \frac{\partial \mathcal{V}(r)}{\partial r} \phi_{\nu\ell}(r) \pi^2 dr$$

$$f_{ee'} = \int_0^S f_{e'}(k'n) \frac{\partial \psi(n)}{\partial n} \psi_{ve}(n) n^2 dn \quad \text{VII.39}$$

como $C_{LL'}^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{LL'}$ e suprimindo-se o fator $(4\pi)^2$ que surge da expansão de e^{iqr} , podemos escrever para a fotocorrente

$$I(\bar{E}, \omega) = 2\beta \left(\frac{4\pi a}{\omega} \right)^2 \sum_m \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3k \delta(E - E_m(\vec{k}) - \hbar\omega) \cdot \sum_L \left| A_{m\vec{k}}^L f_{ee} + B_{m\vec{k}}^L f_{ee} \right|^2 \quad \text{VII.40}$$

resultado este que podemos avaliar numericamente de forma mais rápida e eficiente.

Em geral temos interesse em obter o espectro de fotoemissão para diferentes frequências de fótons incidentes, como função das energias iniciais de ligação $E_n(\vec{k})$ dos elétrons fotoexcitados. Para isso efetuamos uma translação no eixo das energias, isto é, fazemos $\bar{E} = E - \hbar\omega$, e assim expressamos a fotocorrente por meio de (suprimindo a barra do E),

$$I(E, \omega) = \beta_0 \sum_m \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3k \delta(E - E_m(\vec{k})) \sum_L \left| A_{m\vec{k}}^L f_{ee} + B_{m\vec{k}}^L f_{ee} \right|^2 \quad \text{VII.41}$$

sendo que aqui, $k' \cong (2m\omega/\hbar)^{1/2}$ desde que $E \ll \hbar\omega$, como é o nosso caso (XPS), e $\beta_0 = 16\sqrt{2\omega}/\omega^3$ (em unidades atômicas).

Para avaliarmos (VII.41) numericamente empregamos o método tetraédrico, o qual se encontra delineado no apêndice II. Reescrevemos (VII.41) sob a forma

$$I(E, \omega) = \beta_0 \sum_{m, \ell, i} \left[a_{m\vec{k}}^{\ell} f_{ee}^2 + b_{m\vec{k}}^{\ell} f_{ee}^{\circ 2} + c_{m\vec{k}}^{\ell} f_{ee} f_{ee}^{\circ} \right] N_{m,i}(E) \quad \text{VII.42}$$

onde l refere-se aos tetraedros definidos por cada ponto \vec{k} da malha, $N_{n,l}(E)$ é definido como no apêndice II e

$$a_{m\vec{k}}^l \equiv \sum_{m=-l}^{+l} |A_{m\vec{k}}^{lm}|^2$$

$$b_{m\vec{k}}^l \equiv \sum_{m=-l}^{+l} |B_{m\vec{k}}^{lm}|^2$$

VII.43

$$c_{m\vec{k}}^l \equiv 2\text{Re} \sum_{m=-l}^{+l} (A_{m\vec{k}}^{lm} B_{m\vec{k}}^{lm*})$$

obviamente, como temos os valores $a_{n\vec{k}}^l$, etc., somente nos vértices de cada tetraedro, efetuamos uma interpolação e calculamos estes coeficientes por meio de

$$\bar{a}_{m\vec{k}}^l = (a_{m\vec{k}_1}^l + a_{m\vec{k}_2}^l + a_{m\vec{k}_3}^l + a_{m\vec{k}_4}^l) / 4$$

VII.44

com expressões equivalentes para $b_{n\vec{k}}^l$ e $c_{n\vec{k}}^l$, sendo k_1, k_2, k_3 e k_4 os pontos que definem os vértices de cada tetraedro.

Devemos ressaltar ainda dois pontos importantes. Primeiro, está claro, que o resultado (VII.41) é solução do problema quando supomos um sólido com apenas um tipo de átomo na cela primitiva. Ao considerarmos compostos, como o Pd_3Fe por exemplo, devemos somar as contribuições para $I(E, \omega)$ devidas aos diferentes sítios. Isto pode ser efetivado sem problema, sendo o cálculo semelhante à obtenção da densidade de estados (seção II.5), ou seja, para vários átomos na cela primitiva, calculamos a fotocorrente total por meio de

$$\bar{I}(E, \omega) = \beta_0 \sum_m \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3k \delta(E - E_m(\vec{k})) \sum_{l, m, l', m'} |A_{m\vec{k}}^{lm} f_{el} + B_{m\vec{k}}^{lm} f_{el}|^2 \quad \text{VII.45}$$

que é a expressão que usamos para calcular o espectro de fotoemissão do Pd₃Fe e de seu hidreto Pd₃FeH (ambos os compostos na fase paramagnética).

O segundo ponto a ressaltar é justamente sobre a polarização de spin. Desde que as ligas consideradas são ferromagnéticas devemos calcular as contribuições para elétrons com spin up e spin down, as quais agora são diferentes. Nessa aproximação neste caso foi considerar separadamente cada contribuição, assim para elétrons com spin up escrevemos

$$I_{\uparrow}(\epsilon, \omega) = \frac{\beta_0}{2} \sum_m \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3k \delta(E - E_m(\vec{k})) \sum_{lkq} \left| A_{mR}^{lkq\uparrow\uparrow} + B_{mR}^{lkq\uparrow\uparrow} \right|^2 \quad \text{VII.46}$$

com uma expressão idêntica para elétrons com spin down, a fotocorrente total sendo a soma das duas contribuições. Na próxima seção apresentamos os resultados obtidos para metais puros e compostos ordenados, usando o modelo de fotoemissão apresentado aqui.

VII.3 - RESULTADOS PARA A ESPECTROSCOPIA DE RAIOS - X

Antes de iniciarmos a análise dos resultados obtidos para o espectro, devemos salientar alguns aspectos inerentes aos processos de fotoemissão. O processo no qual um fóton é absorvido e um elétron de valência é excitado para um estado de alta energia pode ser descrito convenientemente pela aproximação de um elétron. Além disso, quando as excitações são feitas por raios-X, a alta energia dos fótons implica em que os elétrons com uma energia E tem a mesma probabilidade de serem excitados (ou seja

a fotoexcitação, para transições diretas, não está sujeita a nenhuma regra de seleção no espaço recíproco) [106]. Entretanto, não podemos ignorar que os elétrons fotoexcitados tem que passar por camadas do material antes de alcançar a superfície e escapar do sólido. Assim os fotoelétrons perdem energia por diversos mecanismos, como as interações elétron-elétron, excitações de uma partícula, plasmons de volume e de superfície. Sendo que estes últimos não são comumente observados em sólidos para energias de excitação de 1KeV [106]. Logo, para conseguirmos analisar de forma mais segura nossos resultados, convém levar em conta os vários processos de muitos corpos (como o decaimento Auger dos buracos deixados para trás pelos fotoelétrons), que acarretam em um alargamento do espectro medido, bem como a capacidade de resolução experimental.

Procuramos incluir estes processos de alargamento através da convolução dos resultados obtidos para a fotocorrente, com uma função Gaussiana, ou seja, se I_0 é a fotocorrente calculada então temos

$$I(E, \omega) = \int_{E_{\min}}^{E_F} I_0(E, \omega) \exp\left[-\left(\frac{E-E'}{\Delta}\right)^2\right] dE' \quad \text{VII.47}$$

onde E_{\min} é o fundo da banda de valência, E_F é a energia de Fermi e Δ é a semi-largura da Gaussiana, que escolhemos como sendo da ordem da resolução experimental, $\Delta = 0.5\text{eV}$. Em nossos cálculos trabalhamos com uma só frequência de radiação incidente, equivalente a 1487eV, o que corresponde à linha K_{α} do Al.

Inicialmente calculamos a fotocorrente para o Pd puro, usando (VII.41) com 182 pontos k na zona irredutível de Brillouin. Na figura VII.2 mostramos a fotocorrente convolvida com a

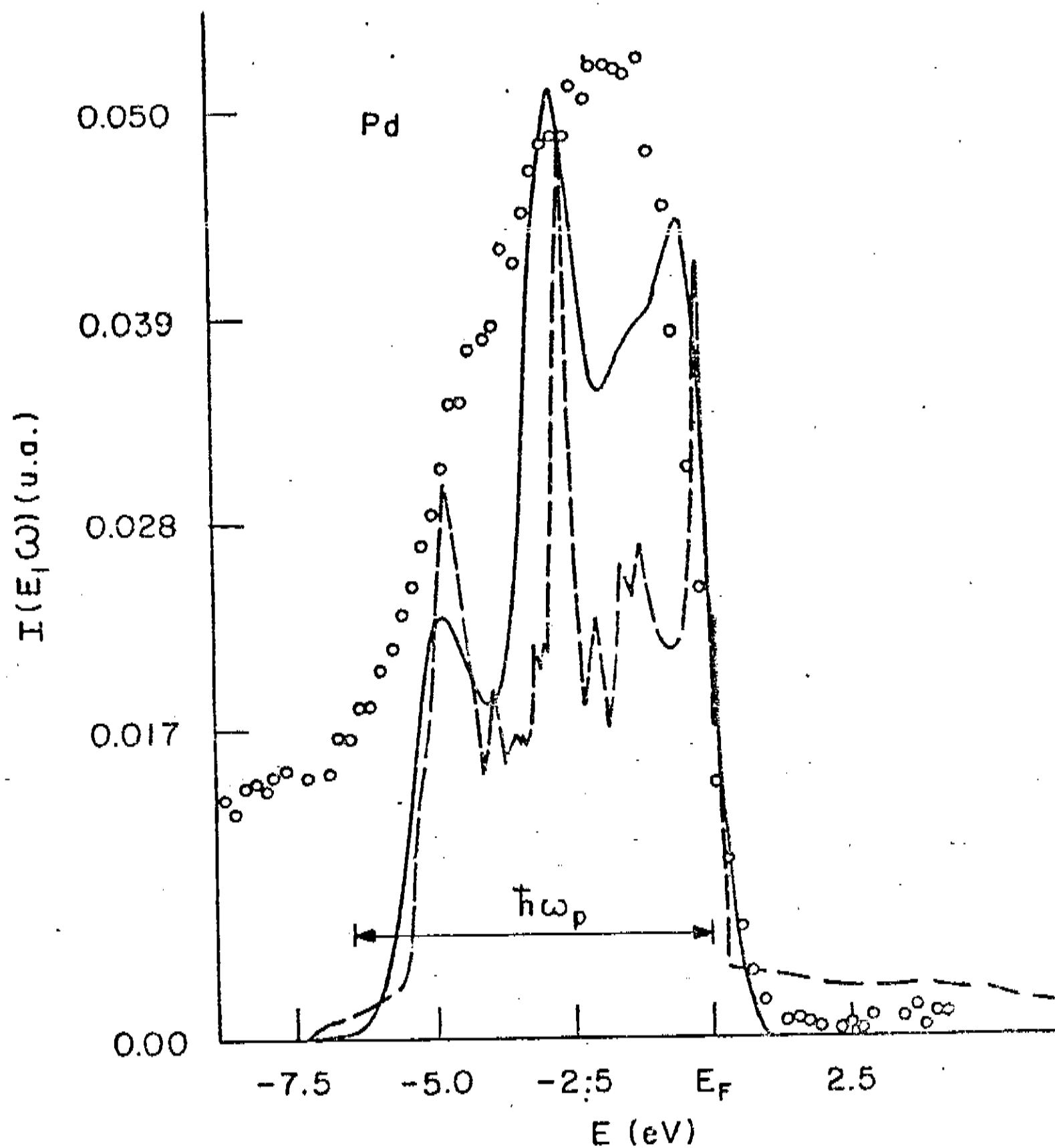


Figura VII.2 - Espectro teórico (linha cheia), densidade de estados total (linha tracejada) e pontos experimentais para o espectro de fotoemissão do Pd (energias relativas à energia de Fermi).

função Gaussiana, a densidade de estados (DOS), obtida no capítulo III, e pontos experimentais do espectro de fotoemissão obtido pelo método ESCA (Energy Spectroscopy for Chemical Analysis) [106]. Podemos ver que a largura de banda dada pela DOS e por $I(E, \omega)$ é praticamente a mesma e da ordem da largura de banda experimental. Para o Pd o resultado experimental mostra um pico largo com um topo chato. A forma desse pico sugere que ele contém uma estrutura não resolvida experimentalmente [106]. Isto é confirmado pela densidade de estados ótica, obtida por UPS, a qual aparece como um pico duplo abaixo da energia de Fermi [121]. O espectro teórico mostrado na figura VII.2 mostra a existência de dois picos razoavelmente largos, logo abaixo de E_F , localizados em -0.47eV e -2.86eV , estando separados portanto de 2.36eV . Podemos distinguir ainda uma lombada no espectro teórico localizada em baixas energias, e que reflete o pico na DOS situado 5eV abaixo de E_F . A mudança de inclinação da curva experimental em -7eV corresponde a um aumento na intensidade no nível de Fermi, mas deslocada pela energia de plasmon $\hbar\omega_p$, como mostrado na figura. No espectro teórico a mudança ocorre por volta de -6.4eV , mostrando boa concordância com a experiência (na curva da DOS isto ocorre a -5.7eV conforme se vê na figura VII.2). Assim o espectro teórico obtido para o Pd reflete, como era de se esperar, a densidade de estados, apresentando uma certa estrutura, não visualizada, mas invocada experimentalmente devido ao aspecto peculiar (topo achatado) do espectro experimental.

O espectro teórico de fotoemissão para o Fe (estrutura bcc), a densidade de estados total e o espectro experimental [106] mostramos na figura VII.3. Calculamos o espectro teórico usando o potencial autoconsistente do Fe spin polarizado obtido por da Silva et al [126], empregando o método de orbitais muffin-

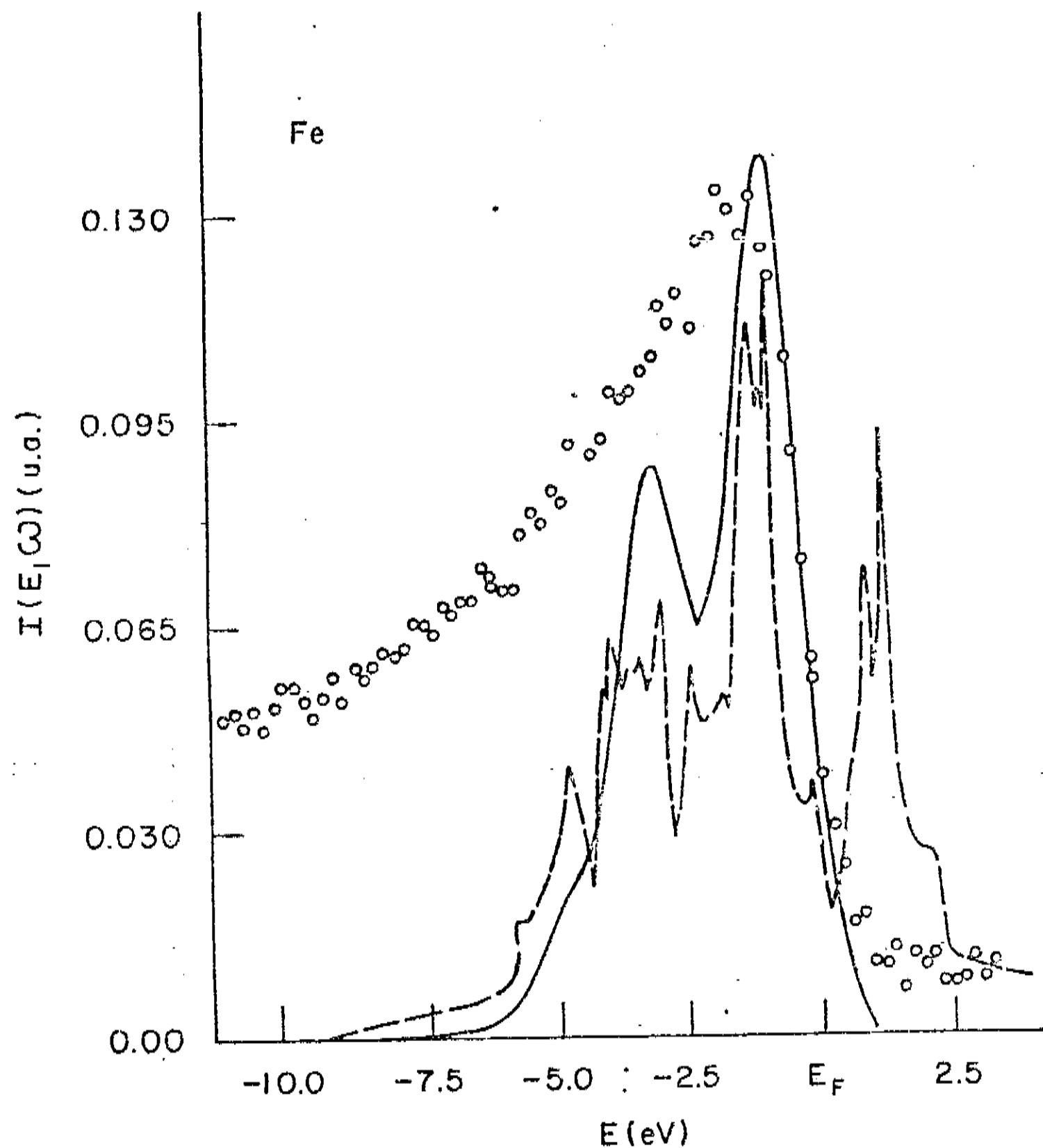


Figura VII.3 - Espectro teórico (linha cheia), densidade de estados total (linha tracejada) e pontos experimentais para o espectro de fotoemissão do Fe ferromagnético (bcc) (energias relativas à energia de Fermi).

tin. No que concerne ao resultado experimental, podemos observar que o espectro do Fe é bastante alargado na direção de baixas energias, o que dificulta precisar o fundo da banda de valência. O pico na curva experimental (ESCA) encontra-se a -1.5eV ao passo que medidas de UPS mostram três máximos fracos em -0.5eV , -1.1eV e -2.1eV [122]. O espectro teórico foi obtido usando-se 165 pontos k na zona irredutível e mostra uma largura de banda da ordem de 7.5eV , tendo dois picos, um dos quais localiza-se em 0.7eV abaixo de E_F , e o outro, menos acentuado, situado em -3.1eV . Assim, o espectro encontrado apresenta boa concordância com o resultado experimental, principalmente para energias em torno de E_F , entretanto apresenta uma estrutura que não é resolvida pelo método ESCA, mas é corroborada por medidas de UPS. Desta forma, o procedimento exposto na seção anterior para o cálculo da fotocorrente para materiais ferromagnéticos traz resultados que podemos comparar com a experiência. Desde que, como é óbvio, os potenciais usados sejam autoconsistentes e incorporem efeitos de muitos corpos, como correlação e troca, os quais são importantes na descrição da estrutura eletrônica de sólidos.

Nas figuras VII.4 e VII.5 mostramos a fotocorrente convoluída e a DOS total para o composto Pd_3Fe nas fases para e ferromagnética. Neste caso usamos 165 pontos k na zona irredutível de Brillouin para a fase paramagnética e 220 pontos para a fase ferromagnética. No caso paramagnético o espectro fornece uma largura de banda da ordem de 6.4eV e para energias bem abaixo de E_F reflete o espectro do Pd, já que nestas energias os estados do Pd são predominantes. Temos um pico em -4.5eV e outro, mais acentuado, localizado em -1.76eV . Devemos observar também a existência de um 'ombro' intermediário a estes dois picos e localizado em torno de -2.5eV . Próximo à energia de Fermi vemos uma pequena estrutura

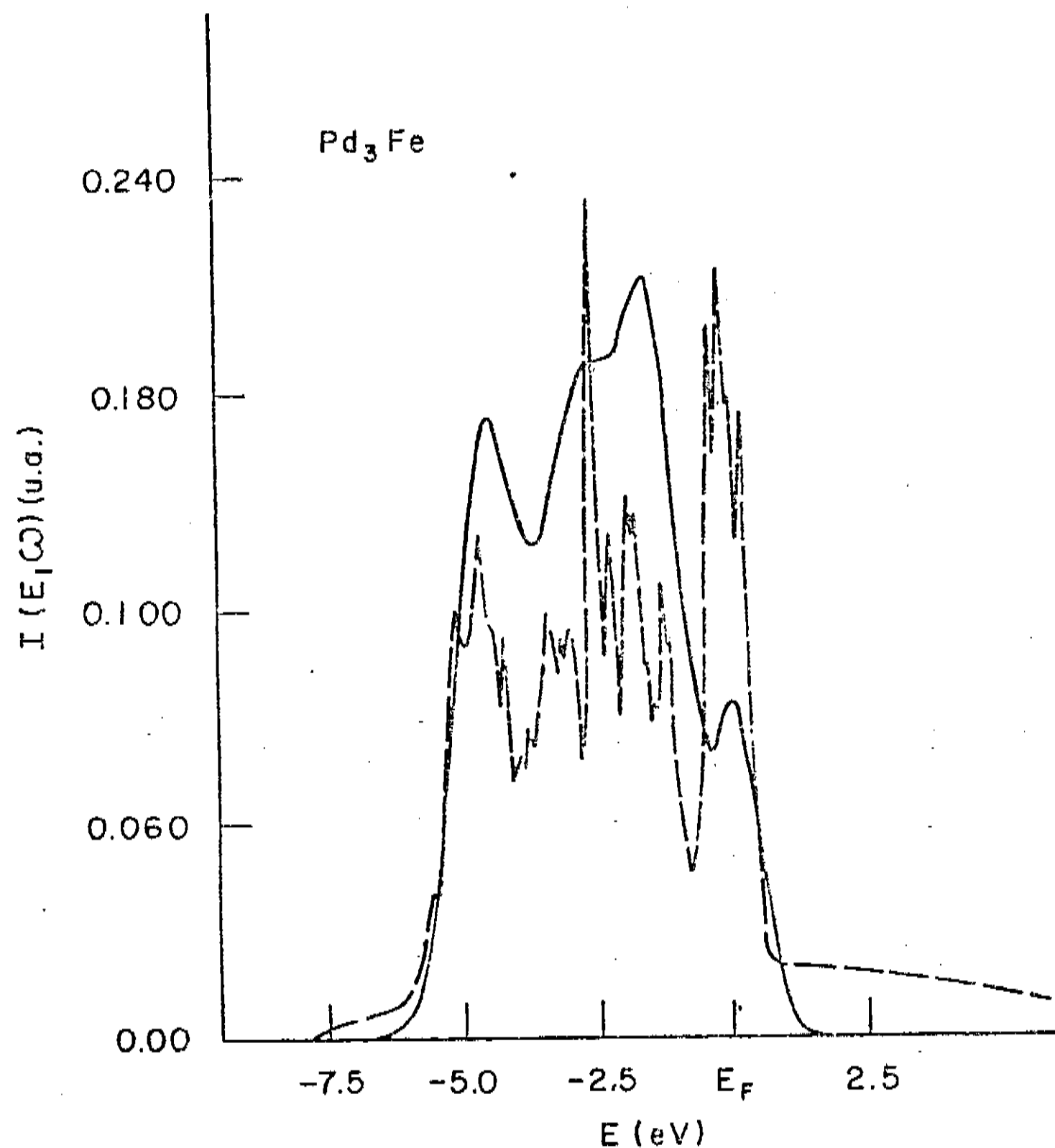


Figura VII.4 - Espectro teórico de fotoemissão (linha cheia) e densidade de estados total (linha tracejada) para o Pd_3Fe ordenado paramagnético (energias relativas à energia de Fermi).

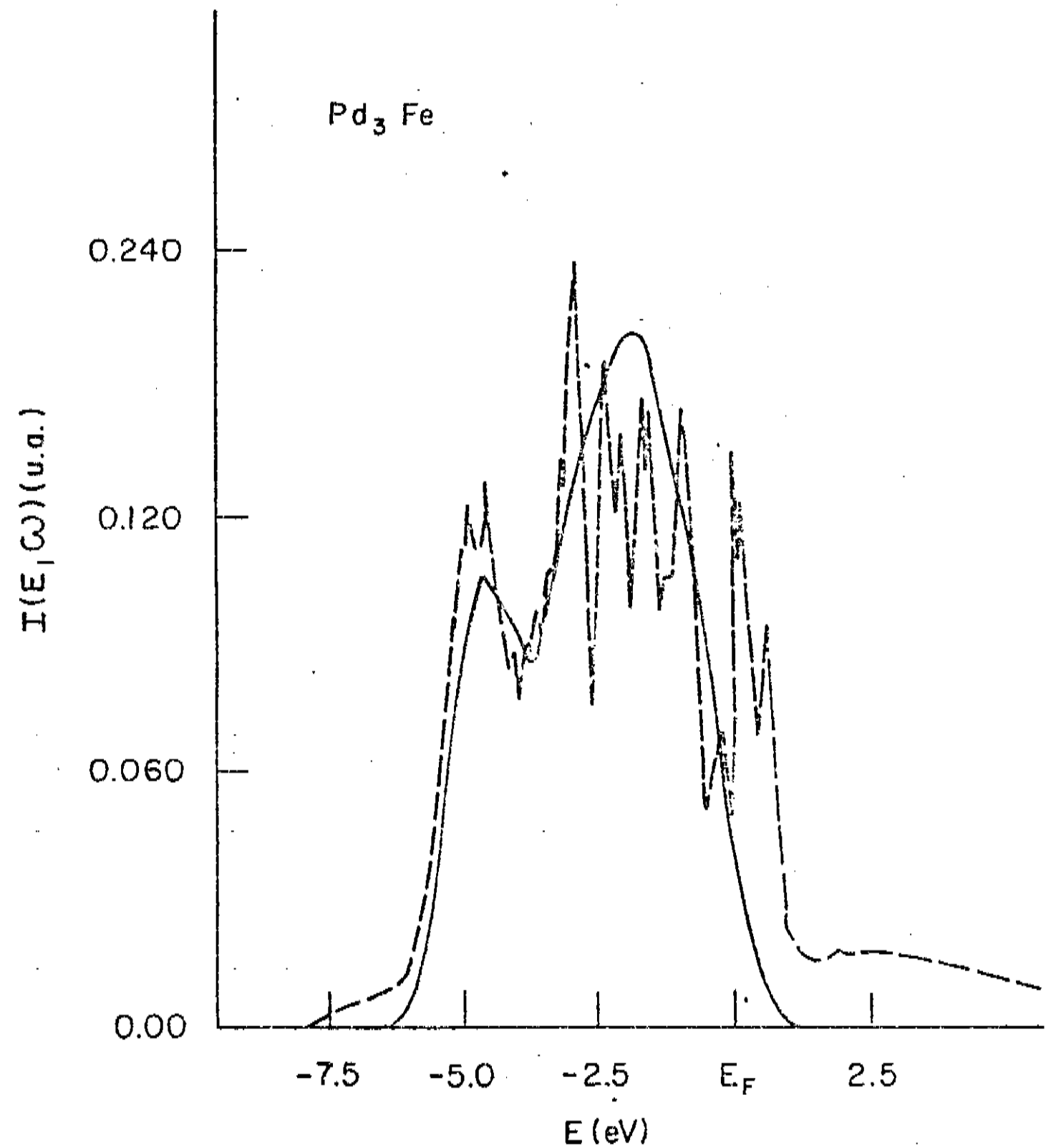


Figura VII.5 - Espectro teórico de fotoemissão (linha cheia) e densidade de estados total (linha tracejada) para o Pd_3Fe ordenado ferromagnético (energias relativas à energia de Fermi).

no espectro, que se apresenta como um pico fraco cujo máximo está em E_F . Podemos ver que esta estrutura é reflexo do pico na DOS em E_F , sendo devida aos estados ocupados nos sítios de Fe. Assim o espectro do Pd_3Fe paramagnético tem uma estrutura que podemos separar em contribuições do Pd, desde o fundo da banda até $-0.40eV$ e contribuições dos estados do Fe nas energias em torno de E_F .

Quando incluímos polarização de spin o espectro do Pd_3Fe sofre alterações bem visíveis, apesar de fornecer a mesma largura de banda. Agora, à parte um pico mais fraco situado em $-4.6eV$, o espectro consiste em um único pico mais alargado com um máximo em torno de $2eV$ abaixo de E_F , como pode-se constatar na figura VII.5. É visível a ausência de estrutura no espectro, próximo à energia de Fermi, como vimos acontecer no caso paramagnético. Isto pode ser entendido lembrando que a polarização de spin leva a uma separação das bandas up e down, com uma consequente depopulação de estados de spin down nos sítios de Fe. Logo, a contribuição proeminente destes sítios para o espectro reduz-se drasticamente, ocasionando a ausência de qualquer estrutura em torno de E_F . Este é um resultado interessante pois ao contrário de vários compostos paramagnéticos, aqui o espectro reflete apenas contribuições do Pd sem qualquer estrutura, que seja visível, devida ao Fe.

Como última aplicação de nosso modelo de fotoemissão calculamos o espectro do hidreto de Pd_3Fe . Como vimos no capítulo IV, a absorção de hidrogênio leva a alterações marcantes nas propriedades do Pd_3Fe . Logo existe interesse em se verificar as alterações no espectro do composto hidrogenado. Calculamos a fotocorrente usando 220 pontos k na zona irredutível de Brillouin, tanto na fase para como na ferromagnética. Nas figuras VII.6 e VII.7 mostramos a fotocorrente convoluída e a DOS total para ambas as

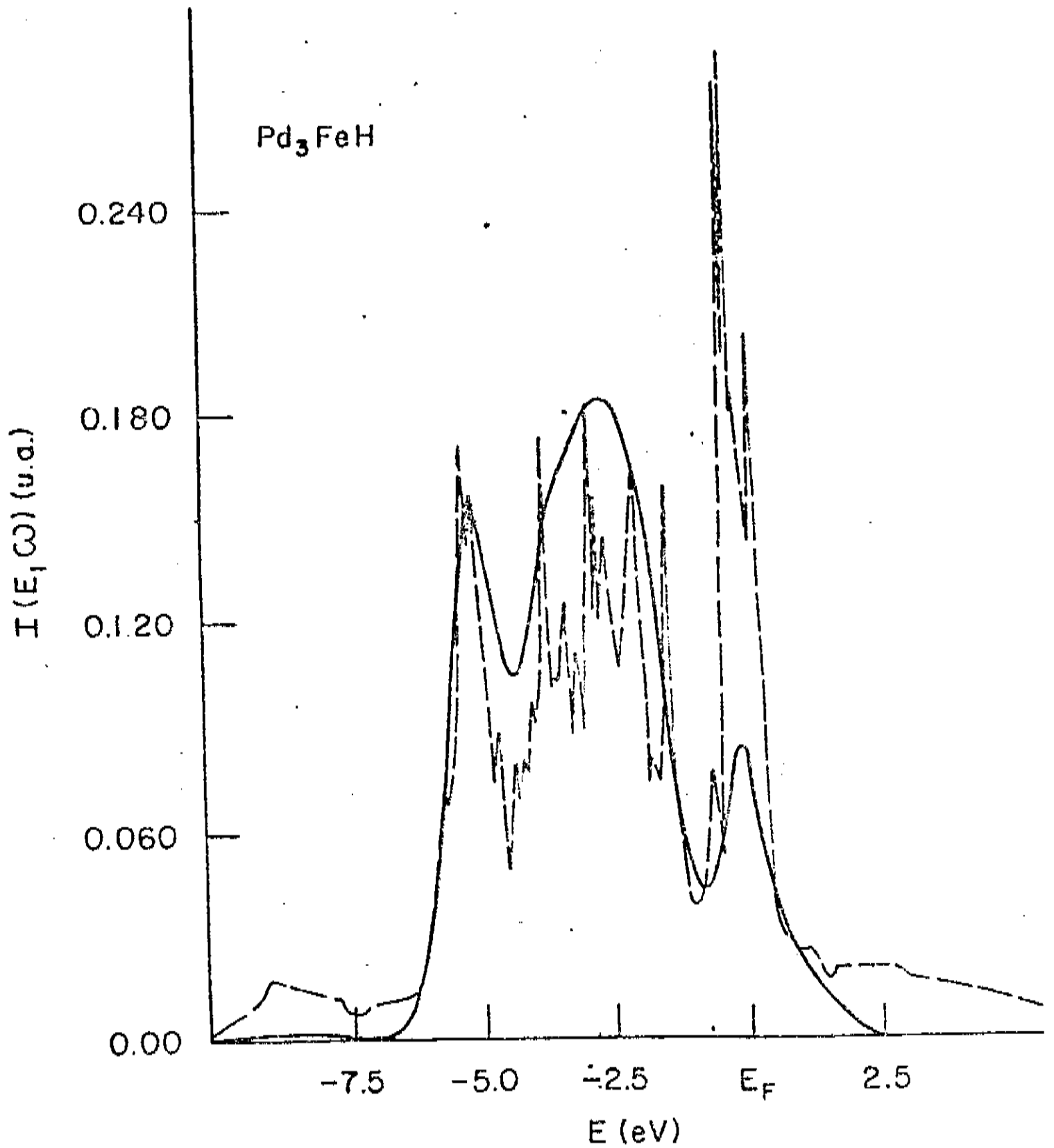


Figura VII.6 - Espectro teórico de fotoemissão (linha cheia) e densidade estados total (linha tracejada) para o hidreto Pd_3FeH paramagnético (energias relativas à energia de Fermi).

fases do hidreto. Na figura VII.6 temos o espectro do Pd_3FeH considerado como paramagnético. Podemos constatar de imediato um aumento considerável na largura de banda, aumento este que é devido a dois efeitos; o surgimento de novos estados bem abaixo da energia de Fermi por um lado e o deslocamento de E_F em direção a energias mais altas por outro. O espectro mostra uma estrutura muito pequena para energias em torno de 3eV abaixo de E_F , a qual é devida à presença do hidrogênio. Em energias intermediárias vemos a mesma estrutura geral do espectro do Pd_3Fe , com picos localizados em -5.0eV e -2.5eV , sendo devidos a elétrons d dos sítios do Pd. No hidreto, diferentemente do composto, a contribuição dos sítios de Fe faz-se sentir de forma mais visível. No nível de Fermi temos um pico que corresponde as contribuições dos sítios do Fe. Esta estrutura está agora bem mais separada e evidenciada do resto do espectro do que no composto Pd_3Fe paramagnético. Isto é reflexo do aumento da energia de Fermi, o que faz preencher mais estados nos sítios do Fe aumentando por conseguinte sua contribuição para espectro.

A influência da polarização de spin no espectro do Pd_3FeH pode ser vista na figura VII.7. A largura de banda é da ordem de 10eV sendo portanto bem maior do que a do Pd_3Fe . Aqui também se faz presente uma pequena estrutura no espectro, em torno de 8.0eV abaixo de E_F , e que é devida as contribuições do hidrogênio para o espectro. Em energias intermediárias temos dois picos em -5.0eV e -2.2eV provenientes de elétrons d dos sítios do Pd. Portanto, para esta faixa de energias, o espectro se apresenta como o do hidreto paramagnético. Para energias próximas a E_F temos uma estrutura, a qual é mais justaposta ao resto do espectro, do que no caso paramagnético, como é visível, com um pico fraco em -0.20eV . Esta estrutura é devida as contribuições dos sítios de

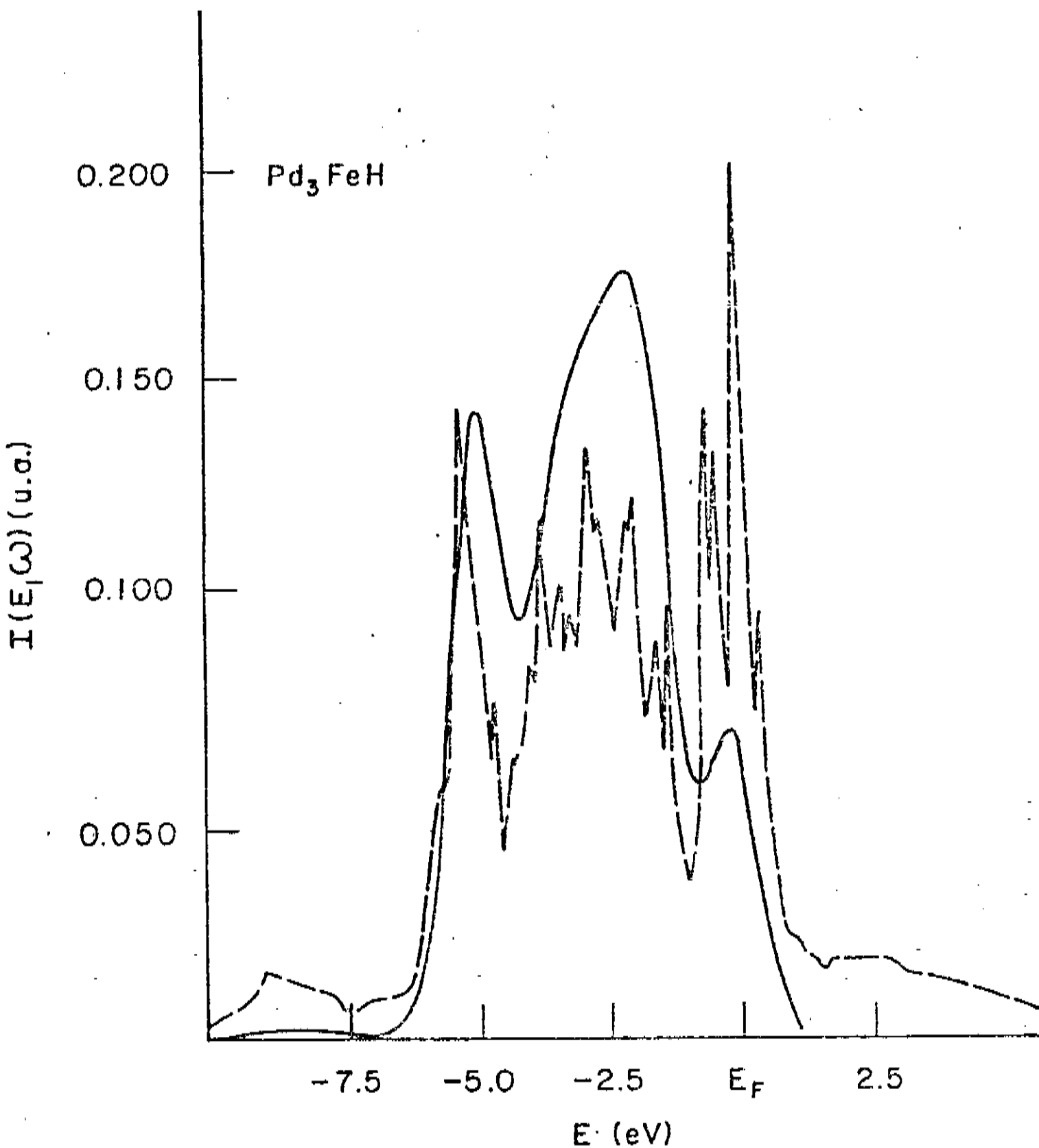


Figura VII.7 - Espectro teórico de fotoemissão (linha cheia) e densidade de estados total (linha tracejada) para o hidreto Pd₃FeH ferromagnético (energias relativas à energia de Fermi).

Fe, e pode ser interpretada observando-se que, como a energia de Fermi eleva-se para acomodar parte do elétron fornecido pelo hidrogênio, ocorre uma população de estados de spin down nestes sítios (diminuindo drasticamente a magnetização nestes sítios como vimos). Isto torna visível no espectro a contribuição dos sítios de Fe, o que não ocorre no Pd_3Fe (fig.VII.5). Portanto, podemos esperar que medidas de XPS no Pd_3FeH forneça um espectro do tipo mostrado na figura VII.5, sem nenhuma estrutura que evidencie as contribuições do Fe, já que nestes sítios os estados estão parcialmente vazios. Por outro lado no espectro experimental do Pd_3FeH esperamos que ocorra uma pequena estrutura em E_F , evidenciando as contribuições dos sítios de Fe, os quais estão agora parcialmente populados.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Encerramos este trabalho, onde estudamos as propriedades eletrônicas e magnéticas do Pd_3Fe , revendo as principais contribuições dele decorrentes.

Inicialmente obtivemos o primeiro cálculo (de primeiros princípios) autoconsistente da estrutura eletrônica do composto ferromagnético Pd_3Fe . Explicamos a formação de momentos magnéticos localizados, nos sítios de Pd e Fe, a partir da formação de uma banda d comum para elétrons com spin up, e a exclusão de elétrons com spin down dos sítios de Pd (estados parcialmente preenchidos) e Fe (estados praticamente vazios). Ou seja, entendemos agora como elétrons completamente itinerantes podem formar momentos magnéticos bem localizados, observando que em sistemas ferromagnéticos compostos por metais de transição, cada direção de spin determina um certo comportamento para os elétrons, o que decorre dos diferentes potenciais (up e down) a que estão sujeitos estes elétrons. Como vimos no capítulo III, a inclusão de polarização de spin, com conseqüente separação das bandas up e down deslocou o nível de Fermi para uma depressão na densidade de estados do Pd_3Fe (conforme figura III.12). Assim obtivemos um valor teórico para o coeficiente linear do calor específico muito próximo do valor experimental, de onde podemos concluir que temos agora uma boa descrição da estrutura eletrônica do Pd_3Fe .

Investigamos a influência do hidrogênio nas propriedades físicas do Pd_3Fe ordenado. Concluímos que a absorção de hidrogênio não estabiliza a fase paramagnética do hidreto Pd_3FeH . Vimos

que a inclusão da polarização de spin é capaz de estabilizar o composto ternário Pd_3FeH . E que as interações hidrogênio-metal levam a alterações marcantes nas propriedades eletrônicas e magnéticas do composto Pd_3Fe , como o alto valor de γ (coeficiente linear do calor específico) e a drástica redução dos momentos magnéticos nos sítios de Pd e Fe. Sendo que não observamos nenhuma magnetização resultante nos sítios de hidrogênio. Por outro lado observamos que o hidrogênio fornece carga para os sítios de Pd e Fe, sendo esta transferência de carga bem maior do que a que ocorre no composto Pd_3Fe .

Os potenciais autoconsistentes obtidos para o composto Pd_3Fe ferromagnético, forneceram uma baixa transferência de carga entre os sítios de Pd e Fe. Esta pequena transferência de carga no composto, possibilitou o uso desses potenciais na investigação dos efeitos da transição ordem-desordem na estrutura eletrônica da liga, através de um cálculo KKR-CPA incluindo polarização de spin. Este cálculo permitiu explicarmos a formação de momentos magnéticos em ligas aleatórias. Vimos que quando da desordem, ocorre a formação de estados do tipo cristal virtual, para elétrons com spin up, os quais formam uma banda d comum. Por outro lado, temos estados do tipo bandas separadas para elétrons com spin down. E para esta direção de spin os estados encontram-se parcialmente preenchidos nos sítios de Pd e praticamente vazios nos sítios de Fe, fornecendo assim os momentos magnéticos observados. Outro fato importante observado neste trabalho, foi a conclusão de que elétrons com diferentes direções de spin sentem diferentes graus de desordem no sistema, como ficou explícito quando da análise dos resultados para o $\text{Pd}_{.75}\text{Fe}_{.25}$ (capítulo VI).

Na última parte deste trabalho estabelecemos um contato maior entre teoria e experiência, calculando o espectro de fotoe-

missão do composto Pd_3Fe e de seu hidreto Pd_3FeH . No Pd_3Fe ferromagnético notamos a ausência de qualquer estrutura, no espectro, a qual fosse devida às contribuições do Fe. Isto decorre da existência de estados depopulados (para elétrons com spin down) nestes sítios. No composto ternário Pd_3FeH (ferromagnético) constatamos existir uma pequena estrutura no espectro, próxima ao nível de Fermi, a qual é devida aos átomos de Fe. Neste caso a presença do hidrogênio leva, como vimos, a uma população de estados nos sítios de Fe, fazendo aparecer assim, no espectro, as contribuições destes sítios.

Em suma, dos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que o emprêgo do método linear de orbitais muffin-tin com a aproximação das esferas atômicas, trouxe um bom entendimento das propriedades físicas do composto Pd_3Fe e de seu hidreto. Onde devemos salientar que algumas discrepâncias entre teoria e experiência talvez possam ser melhoradas usando-se a parametrização de Vosko-Wilk-Nusair, a qual descreve melhor os efeitos de correlação e troca em sistemas onde procuramos descrever a competição entre magnetismo e ligação metálica. Além do mais, de nossos resultados para a fase desordenada do Pd_3Fe , os quais são novos e interessantes, concluímos que o procedimento adotado, para o presente problema (uso dos potenciais convergidos para o composto Pd_3Fe), é pertinente, desde que a transferência de carga, nos sistema estudado, seja pequena.

É nosso pensamento, que alguns dos resultados aqui obtidos sejam úteis aos experimentalistas que trabalham com o Pd_3Fe .

APÊNDICE I

CONSTANTES DE ESTRUTURA

Como vimos no capítulo II, na aproximação das esferas atômicas o problema da estrutura de bandas fica separado em duas partes distintas. Uma parte dependente do potencial, que se expressa mediante os parâmetros fundamentais (derivadas logarítmicas nas esferas) e outra parte que depende da estrutura do cristal e onde encontra-se a dependência com o vetor k , expressa através das constantes de estrutura. As constantes de estrutura, no limite $\chi \rightarrow 0$, são independentes da energia $E = \chi^2 + V_{mtz}$, o que as tornam convenientes em termos computacionais, e são independentes do volume. A dependência de S encontra-se apenas no tipo de rede e desta forma podem ser calculadas apenas uma vez para cada tipo de estrutura. Os autovalores $S_{ll}^{\vec{k}}$ dos blocos diagonais $S_{l'm'}^{\vec{k}}$, l, m (quando desprezamos a hibridização) são conhecidos como 'constantes de estrutura canônicas' que tem exatamente a forma de bandas reais e as bandas de energia, neste caso, são obtidas através de um reescalamiento e distorção das constantes canônicas pelos parâmetros do potencial. Mais propriedades das constantes de estrutura são dadas no trabalho de Andersen [1]. Nos interessa aqui desenvolver o resultado (II.5.21) para tornar o cálculo dos elementos de matriz $S_{l'm'}^{\vec{k}}$ mais acessível numericamente.

Começamos por reescrever (II.5.21) usando o resultado

$$\int_0^{\infty} x^{2\nu} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\Gamma(\nu + \frac{1}{2})}{2 a^{2\nu+1}} = \frac{(2\nu-1)!! \sqrt{\pi}}{2^\nu a^{2\nu+1} 2} \quad \text{AI.1}$$

substituindo $a \rightarrow r$ e $x \rightarrow \rho$ vem

$$\left(\frac{1}{r}\right)^{\nu+1} = \frac{2^\nu \pi^\nu}{(2\nu-1)!! \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \rho^{2\nu} e^{-\rho^2 r^2} d\rho \quad \text{AI.2}$$

e inserimos (AI.2) em (II.5.21) assim com $\vec{\Delta} = \vec{R} - \vec{\delta}$, $\nu = l+1$ e

$\mu = m' - m$ vem

$$\begin{aligned} L_{\vec{\delta}, \mu}^{\vec{k}} &= \sum_{\vec{R}-\vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}-\vec{\delta})} \frac{2^\nu s^{\nu+1}}{(2\nu-1)!!} \frac{2|\vec{R}-\vec{\delta}|^\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \rho^{2\nu} e^{-|\vec{R}-\vec{\delta}|^2 \rho^2} d\rho \left[\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R}-\hat{\delta}) \right]^* \\ &= \sum_{\vec{R}-\vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}-\vec{\delta})} \frac{2^\nu s^{\nu+1}}{(2\nu-1)!!} \frac{|\vec{R}-\vec{\delta}|^\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \rho^{2\nu} e^{-|\vec{R}-\vec{\delta}|^2 \rho^2} d\rho \left[\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R}-\hat{\delta}) \right]^* + \\ &+ \frac{s^{\nu+1} 2^\nu}{(2\nu-1)!!} \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}-\vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}-\vec{\delta})} |\vec{R}-\vec{\delta}|^\nu \left[\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R}-\hat{\delta}) \right]^* \rho^{2\nu} e^{-\rho^2 |\vec{R}-\vec{\delta}|^2} d\rho \quad \text{AI.3} \end{aligned}$$

avaliamos agora o segundo termo incluindo o caso $\vec{R}-\vec{\delta} = 0$. Efetuamos a transformada de Fourier no integrando do segundo termo

$$F(\vec{\delta}, \rho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}-\vec{\delta}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}-\vec{\delta})} |\vec{R}-\vec{\delta}|^\nu \left[\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R}-\hat{\delta}) \right]^* \rho^{2\nu} e^{-\rho^2 |\vec{R}-\vec{\delta}|^2} \quad \text{AI.4}$$

e escrevemos

$$F(\vec{\delta}, \rho) = \sum_{\vec{G}} F_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{\delta}} \quad \text{AI.5}$$

com \vec{G} sendo um vetor da rede recíproca e portanto, $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$. Logo podemos escrever

$$F_G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{R}} e^{-i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{\delta}} \frac{1}{|\vec{R}-\vec{\delta}|^\nu} d\vec{R}$$

$$\cdot \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2\nu+1}} (-i)^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R}-\hat{\delta}) \right]^* \rho^{2\nu} e^{-\rho^2 |\vec{R}-\vec{\delta}|^2} d^3\delta \quad \text{AI.6}$$

agora como

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{R}} = \begin{cases} 1, & \vec{R} = 0 \\ 0, & \vec{R} \neq 0. \end{cases} \quad \text{AI.7}$$

e expandindo $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$$e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{\delta}} = 4\pi \sum_L (-i)^L j_L((k+G)\delta) Y_L(\hat{\delta}) Y_L^*(\hat{k}+G) \quad \text{AI.8}$$

obtemos com $V/N = \Omega$ (=volume da cela unitária)

$$\bar{F}_G = \frac{1}{\Omega} \frac{8\pi}{\sqrt{\pi}} \int \sum_L (-i)^L j_L((k+G)\delta) |\delta|^\nu \sqrt{4\pi} (-i)^\nu Y_L(\hat{\delta}) Y_L^*(\hat{k}+G) Y_{\nu\mu}^*(\hat{\delta}) \rho^{2\nu} e^{-\rho^2 \delta^2} d^3\delta \quad \text{AI.9}$$

usando a ortonormalidade das harmônicas esféricas vem,

$$\bar{F}_G = \frac{8\pi}{\Omega \sqrt{\pi}} \int j_\nu((k+G)\delta) |\delta|^\nu \sqrt{4\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{k}+G) \rho^{2\nu} \delta^2 e^{-\rho^2 \delta^2} d\delta \quad \text{AI.10}$$

e devemos calcular

$$I \equiv \int_0^\infty j_\nu((k+G)\delta) \delta^{\nu+2} e^{-\rho^2 \delta^2} d\delta \quad \text{AI.11}$$

usando o resultado obtido para $J_1(xr)$ (eq.11.5.7) vem

$$\begin{aligned} I &= \sum_{p=0}^{\infty} \int_0^\infty \frac{(-1)^p ((k+G)\delta)^{2p+\nu}}{p! (2\nu+2p+1)!!} \frac{\delta^{\nu+2}}{2^p} e^{-\rho^2 \delta^2} d\delta \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p (k+G)^{2p+\nu}}{p! 2^p (2p+2\nu+1)!!} \int_0^\infty \delta^{2(p+\nu+1)} e^{-\rho^2 \delta^2} d\delta \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{(k+G)^\nu}{2^{\nu+3/2} \rho^{2\nu+3}} e^{-\left(\frac{k+G}{2\rho}\right)^2} \quad \text{AI.12}$$

onde usamos (AI.1) para avaliar a integral em δ e assim F_G fica

$$F_G = \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{k+G}{2}\right)^\nu \frac{e^{-\left(\frac{k+G}{\rho}\right)^2}}{\rho^3} \sqrt{4\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{k}+G) \quad \text{AI.13}$$

Inserimos agora F_G no segundo termo de (AI.3) e integramos em ρ fazendo $u = \rho^{-2}$ e obtemos

$$\int_0^\eta F_G d\rho = \frac{\pi}{\Omega} \left(\frac{k+G}{2}\right)^{\nu-2} e^{-\left(\frac{k+G}{2\eta}\right)^2} \sqrt{\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{k}+G) \quad \text{AI.14}$$

deste resultado subtraímos o valor do segundo termo de (AI.3) para $\vec{R}-\vec{\delta} \rightarrow 0$ o qual é diferente de zero apenas para $\nu = 0$ devido ao termo $(|\vec{R}-\vec{\delta}|)$, portanto no limite acima temos

$$\lim_{\vec{R}-\vec{\delta} \rightarrow 0} \frac{2s}{\sqrt{\pi}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{\delta})} \int_0^\eta e^{-|\vec{R}-\vec{\delta}|^2 \rho^2} d\rho = \frac{2s\eta}{\sqrt{\pi}} \quad \text{AI.15}$$

o que significa que o segundo termo de (AI.3) é igual a

$$\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \left\{ \frac{e^{i\vec{G}\cdot\vec{\delta}}}{(2\nu-1)!!} \frac{s^{\nu+1}}{|\vec{R}-\vec{\delta}|} \left(\frac{k+G}{2}\right)^{\nu-2} e^{-\left(\frac{k+G}{2\eta}\right)^2} \sqrt{4\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{k}+G) - \frac{2s^\nu}{\sqrt{\pi}} \delta_{\nu 0} \delta_{\vec{\delta} \vec{0}} \right\} \quad \text{AI.16}$$

onde usamos (AI.14). Para avaliarmos $L_{\nu\mu}^{\vec{R}}$ temos ainda o primeiro termo de (AI.3) ou seja

$$\sum_{\vec{R}-\vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{\delta})} \frac{s^{\nu+1}}{(2\nu-1)!!} \frac{|\vec{R}-\vec{\delta}|^{-\nu}}{\sqrt{\pi}} \int_\eta^\infty \rho^{2\nu} e^{-\rho^2 |\vec{R}-\vec{\delta}|^2} d\rho \sqrt{4\pi} \left[i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R}-\vec{\delta}) \right]^* \quad \text{AI.17}$$

na integral efetuamos a transformação $(|\vec{R} - \vec{\delta}|)^2 \rho^2 = x$ e assim

$$\int_{\vec{\eta}} \rho^{2\nu} e^{-|\vec{R} - \vec{\delta}|^2 \rho^2} d\rho = \frac{1}{2} |\vec{R} - \vec{\delta}|^{-2\nu-1} \int_{|\vec{R} - \vec{\delta}|^2 \eta^2}^{\infty} x^{\nu+1/2-1} e^{-x} dx$$

$$= \frac{1}{2} |\vec{R} - \vec{\delta}|^{-2\nu-1} \Gamma(\nu+1/2, \eta^2 |\vec{R} - \vec{\delta}|^2) \quad \text{AI.18}$$

sendo $\Gamma(a, b)$ a função gama incompleta [39]. Assim, podemos reescrever (AI.16) como

$$\sum_{\vec{R} - \vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{\delta})} \frac{2^\nu s^{\nu+1} \Gamma(\nu+1/2, \eta^2 |\vec{R} - \vec{\delta}|^2) [\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R} - \vec{\delta})]^*}{(2\nu-1)!! \sqrt{\pi} |\vec{R} - \vec{\delta}|^{\nu+1}} \quad \text{AI.19}$$

finalmente com os resultados (AI.16) e (AI.19) temos para

$$L_{\vec{\delta}\nu\mu}^{\vec{k}} = \sum_{\vec{R} - \vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{\delta})} \frac{2^\nu}{\sqrt{\pi} (2\nu-1)!!} \left(\frac{s}{|\vec{R} - \vec{\delta}|} \right)^{\nu+1} \Gamma(\nu+1/2, \eta^2 |\vec{R} - \vec{\delta}|^2) [\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R} - \vec{\delta})]^* +$$

$$+ \frac{4\pi}{-n} \sum_{\vec{G}} \left\{ e^{i\vec{G} \cdot \vec{\delta}} \frac{2^{\nu+1}}{(2\nu-1)!!} (k+G)^{\nu-2} e^{-\left(\frac{k+G}{2\eta}\right)^2} \sqrt{4\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{k}+G) - \frac{25\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{\nu 0} \delta_{\vec{\delta} 0} \right\} \quad \text{AI.20}$$

a obtenção das constantes de estrutura dadas em (II.5.20) são feitas incluindo-se o fator

$$\left[\Gamma(\nu+1/2) / (\eta s)^{\nu+1} \right]^{-1} = (\eta s)^{\nu+1} 2^\nu / (2\nu-1)!! \sqrt{\pi} \quad \text{AI.21}$$

em $g_L L$, assim a quantidade a ser calculada é

$$\sum_{\vec{R} - \vec{\delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{\delta})} \Gamma(\nu+1/2, \eta^2 |\vec{R} - \vec{\delta}|^2) [\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{R} - \vec{\delta})]^* +$$

$$+ \sum_{\vec{G}} \frac{\pi}{-n} \left\{ e^{i\vec{G} \cdot \vec{\delta}} \frac{\sqrt{\pi}}{\eta^3} \left(\frac{k+G}{2\eta} \right)^{\nu-2} e^{-\left(\frac{k+G}{2\eta}\right)^2} \sqrt{4\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{k}+G) - 2\delta_{\nu 0} \delta_{\vec{\delta} 0} \right\} \quad \text{AI.22}$$

podemos observar a convergência destas somas introduzindo as variáveis $\vec{\alpha} = \eta(\vec{R} - \vec{\delta})$, $\vec{\beta} = (\vec{k} + \vec{G})/2\eta$ e $\frac{4\pi}{3} S^3 N_{AT} = \Omega$ e reescrevendo (A1.21) como

$$\sum_{\vec{\alpha} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\alpha} / \eta} \frac{\Gamma(\nu + 1/2, \alpha^2)}{\alpha^{\nu+1}} [\sqrt{4\pi} i^\nu Y_{\nu\mu}(\hat{\alpha})]^* + \sum_{\vec{\beta}} \left\{ e^{i\vec{G} \cdot \vec{\delta}} \frac{3\sqrt{4\pi}}{4N_{AT}(\eta S)^3} \beta^{\nu-2} e^{-\beta^2} \sqrt{4\pi} Y_{\nu\mu}^*(\hat{\beta}) - 2\delta_{\nu 0} \delta_{\vec{\beta}, \vec{0}} \right\} \quad \text{A1.23}$$

e vemos que a soma no espaço real converge como $\Gamma(\nu + 1/2, \alpha^2) / \alpha^{\nu+1}$ e a soma no espaço recíproco como $\beta^\nu e^{-\beta^2} / \beta^2$. Os valores máximos de α e β são dados por

$$\alpha_{\max} = \eta |\vec{R} - \vec{\delta}|_{\max} \quad \text{A1.24}$$

$$\beta_{\max} = \frac{|\vec{k} + \vec{G}|_{\max}}{2\eta}$$

sendo η determinado a partir da cela unitária. Assim os valores α_{\max} e β_{\max} são os valores de corte e determinam o número de vetores (no espaço direto e no recíproco) incluídos nas somas em A1.22. Os valores de α_{\max} e β_{\max} devem satisfazer os critérios de boa convergência e pequeno tempo de cálculo numérico. Obviamente valores altos implicam em maior convergência mais tornam os programas mais vagarosos.

Valores ideais para estes parâmetros foram obtidos por Skriver, após a análise das constantes de estrutura geradas em uma sequência de testes. Por outro lado, o melhor valor para o parâmetro de separação, η , pode ser determinado efetuando-se alguns cálculos testes. Uma boa convergência é conseguida quando η é tal que as somas nos espaços direto e recíproco não diferem muito entre si. Em geral, com η da ordem de 10 vezes o inverso do parâmetro

de rede, obtemos as constantes de estrutura com precisão suficiente somando-se sobre 3 camadas no espaço direto e em torno de 10 pontos no espaço recíproco.

APÊNDICE II

O MÉTODO TETRAÉDRICO PARA INTEGRAÇÃO NA ZONA DE BRILLOUIN

O cálculo da densidade de estados eletrônicos é mais facilmente realizável escrevendo-a como uma integral sobre uma superfície de energia constante,

$$N(E) = \sum_m \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{E_m(\vec{k})=E} \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E_m(\vec{k})|} \quad \text{AII.1}$$

onde n é o índice de banda e Ω o volume da zona de Brillouin. No método tetraédrico divide-se a zona irredutível de Brillouin em tetraedros e a integral acima é aproximada por uma soma sobre os tetraedros. As energias $E_n(\vec{k})$ dentro de cada tetraedro são expandidas linearmente, com os coeficientes da expansão determinados em termos das energias e das coordenadas dos vértices que determinam o tetraedro. Para tanto é conveniente arranjar as energias dos vértices em ordem crescente ou decrescente.

Seja k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) as coordenadas dos vértices do tetraedro. Escrevemos $E_n(k_i)$ como E_i para $i = 1$ a 4 e supomos

$$E_4 > E_3 > E_2 > E_1 \quad \text{AII.2}$$

e agora, para cada banda, fazemos uma expansão linear em k , dentro de cada tetraedro

$$E(\vec{k}) = \bar{E}(\vec{k}_1) + \vec{\Delta} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_1) \quad \text{AII.3}$$

com

$$\vec{\Delta} = \sum_{i=2}^4 (E(\vec{k}_i) - \bar{E}(\vec{k}_1)) \vec{b}_i \quad \text{AII.4}$$

onde

$$\vec{b}_i \cdot (\vec{k}_j - \vec{k}_1) = \delta_{ij}, \quad j = 2, 3, 4 \quad \text{AII.5}$$

aproximamos agora A.II.1 por uma soma sobre os tetraedros

$$N(E) = \sum_{m,i} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{S_m(E, \vec{k}_i)}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_m(\vec{k})|} \quad \text{AII.6}$$

onde a soma sobre i refere-se à soma sobre os tetraedros e $S_m(E, \vec{k}_i)$ representa a superfície de energia constante dentro do tetraedro.

Usando a linearização A.II.3, e escrevendo

$$\begin{aligned} \vec{b}_2 &= (\vec{k}'_3 \times \vec{k}'_4) / \mathcal{V} & \vec{b}_4 &= (\vec{k}'_2 \times \vec{k}'_3) / \mathcal{V} \\ \vec{b}_3 &= (\vec{k}'_4 \times \vec{k}'_2) / \mathcal{V} & \vec{k}'_j &= \vec{k}_j - \vec{k}_1 \end{aligned} \quad \text{AII.7}$$

onde

$$\mathcal{V} = \vec{k}'_1 \cdot (\vec{k}'_3 \times \vec{k}'_4) = 6\mathcal{V} \quad \text{AII.8}$$

\mathcal{V} é o volume do tetraedro, podemos escrever a contribuição para a densidade de estados, devido ao i -ésimo tetraedro correspondente a n -ésima banda por

$$N_{m,i}(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS(E)}{|\vec{\Delta}|} \quad \text{AII.9}$$

Expressões analíticas para $dS(E)/|\vec{\Delta}|$ podem ser conseguidas via as propriedades geométricas gerais da área de seção transversal de um plano que intercepta um poliedro. Além disto, devemos observar que temos contribuições diferentes dependendo em que faixa de energia (entre E_1 e E_4) está localizada a energia E especificada. Em termos das definições anteriores temos

$$\frac{dS(E)}{|\vec{\Delta}|} = \begin{cases} S_4 & E_4 \gg E \gg E_3 \\ S_4 - S_3 & E_3 \gg E \gg E_2 \\ S_2 & E_2 \gg E \gg E_1 \\ 0 & E \gg E_4, E \ll E_1 \end{cases} \quad \text{AII.10}$$

onde

$$S_4 = \frac{v}{2} \frac{(E - E_4)^2}{(E_4 - E_3)(E_4 - E_2)(E_4 - E_1)}$$

$$S_3 = \frac{v}{2} \frac{(E - E_3)^2}{(E_4 - E_3)(E_3 - E_2)(E_3 - E_1)} \quad \text{AII.11}$$

$$S_2 = \frac{v}{2} \frac{(E - E_1)^2}{(E_4 - E_1)(E_3 - E_1)(E_2 - E_1)}$$

podemos ver claramente a partir destas expressões analíticas simples, que não ocorre termos com gradientes da energia, e assim este procedimento não possui as desvantagens inerentes aos esquemas em que se computa termos com gradientes.

As densidades de estados projetadas ($l = 0, 1, 2$) podem ser obtidas multiplicando-se os resultados dados em A.II.10 e A.II.11 pela média dos caracteres χ_l (equação II.5.22) nos vértices do l -ésimo tetraedro. Devemos pensar agora em construir uma malha de pontos k na zona irredutível de Brillouin e definir os tetraedros correspondentes. O exemplo mais simples é a estrutura cúbica simples e neste caso a parte irredutível da zona de Brillouin fica definida por

$$k_z < k_y < k_x < \pi/a$$

Dentro desta parte definimos uma malha cúbica de pontos e numeramos os pontos consecutivamente. Para cada ponto, em geral, teremos associado outros sete pontos, os quais definem os vértices do cubo em frente e acima do ponto dado.

Assim um ponto geral da malha define seis tetraedros. Para pontos na linha Λ temos apenas um tetraedro e pontos nos planos Γ_{MR} e Γ_{RX} definem três tetraedros. No plano XMR um ponto da malha não define nenhum tetraedro. Logo, ao se construir a malha de pontos na zona irredutível, a numeração dos sete pontos vizinhos à cada ponto da malha deve ser feita de sorte a incluir os casos especiais acima, ou seja, alguns números serão nulos (quando os pontos da malha definem menos de seis tetraedros).

PARAMETRIZAÇÃO DO POTENCIAL DE CORRELAÇÃO E TROCA

Os fundamentos de uma nova teoria da estrutura eletrônica foram dados em uma série de artigos de Hohenberg e Kohn [7] e Kohn e Sham [8], a qual representa uma extensão sistemática das idéias de Thomas-Fermi, e é capaz, a princípio, de fornecer resultados exatos. A teoria de HKS baseia-se em dois teoremas. O primeiro estabelece que a energia total do estado fundamental (e portanto as propriedades deste estado) é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e o segundo estabelece que a energia do estado fundamental pode ser escrita como

$$E[\rho] = \int v_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad \text{AIII.1}$$

onde F é um funcional universal de ρ (independente do potencial externo v_{ext}) e que se trocarmos a densidade correta por outra função, E será incrementada.

Baseados nestes teoremas Kohn e Sham [8] derivaram a equação de uma partícula

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{AIII.2}$$

com

$$V(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{AIII.3}$$

sendo v_{xc} o potencial que inclui efeitos de correlação e troca.

Para acharmos v_{xc} , escrevemos

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \\ + E_{\text{xc}}[\rho] \quad \text{AIII.4}$$

onde $T_0[\rho]$ é o funcional para a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com densidade ρ . O funcional $E_{xc}[\rho]$, fornece v_{xc} via derivada funcional, ou seja

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{AIII.5}$$

A energia cinética T_0 é um funcional de ρ tal que a derivada funcional $\delta T_0 / \delta \rho$ fornece o operador de energia cinética $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$, e assim a energia do estado fundamental fica

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i \theta(\mu - \epsilon_i) - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad \text{AIII.6}$$

sendo μ o potencial químico do sistema. Até aqui este resultado é exato, e uma primeira aproximação é considerarmos que para densidades com pequena variação espacial pode-se aproximar $E_{xc}[\rho]$ através da densidade local, ou seja

$$E_{xc}[\rho] \simeq \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{AIII.7}$$

sendo ϵ_{xc} a energia de correlação e troca de um gás de elétrons com densidade ρ . Neste caso,

$$v_{xc}(\vec{r}) \simeq \mu_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc} + \rho \frac{d\epsilon_{xc}}{d\rho} \quad \text{AIII.8}$$

ou seja, v_{xc} torna-se a parte de correlação e troca μ_{xc} do potencial químico.

Há numerosas estimativas para ϵ_{xc} feitas por diferentes métodos, sendo que a concordância dos resultados é boa e análises mais elaboradas não diferem de 0.005Ry a 0.010Ry. Para sistemas sem polarização de spin, Hedin e Lundqvist [34] elaboraram uma

parametrização para v_{xc} , a qual é simples de se usar em um cálculo autoconsistente, e que adotaremos neste trabalho. A parametrização para o potencial é tomada então como

$$v_{xc}(n_s) = -\frac{2}{\pi\alpha A} \left[\frac{1}{x} + B \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \right] (Ry) \quad \text{AIII.9}$$

com $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$ e $\bar{x} = r_s/A$. Sendo que r_s expressa a densidade do sistema $r_s \propto \rho^{-1/3}$. As constantes A e B foram escolhidas de forma a reproduzir os resultados de Singwi [123] para a energia de correlação ϵ_c . Hedin e Lundqvist obtiveram um bom ajuste para $A=21$ e $B=0.7734$. Assim no procedimento autoconsistente delineado na seção II.2 adicionamos, em cada iteração, v_{xc} ao potencial $U(r)$, o que nos fornece um potencial efetivo que incorpora tanto efeitos de troca como de correlação.

No início dos anos 70 von Barth e Hedin [35] generalizaram o teorema de HKS para incluir polarização de spin. Na aproximação local para a densidade o potencial é dado por

$$v_{xc}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho^{(\pm)}} \left[(\rho^{(+)} + \rho^{(-)}) \epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)}) \right] \quad \text{AIII.10}$$

com \pm referindo-se a elétrons com spin up e down. A parametrização de v_{xc} dada por Barth e Hedin é

$$v_{xc}^{(\pm)}(n_s) = A(n_s) (2x)^{1/3} + B(n_s) \quad \text{AIII.11}$$

onde $x = \rho^{(+)} / \rho$ e

$$A(n_s) = v_x^p(n_s) + \Delta \epsilon_c(n_s) \quad \text{AIII.12}$$

$$B(n_s) = v_c^p(n_s) - \Delta \epsilon_c(n_s)$$

com v_x^p e v_c^p sendo os potenciais de troca e correlação respectivamente, para o caso paramagnético. $\Delta \epsilon_c$ é a diferença $\gamma(\epsilon_c^F - \epsilon_c^P)$ on-

de $\gamma = 4/3(2^{1/3}-1)^{-1}$ e ϵ_c^F e ϵ_c^P são dados por

$$\epsilon_c^P = -c^P F(\pi_s/\pi^P)$$

AIII.13

$$\epsilon_c^F = -c^F F(\pi_s/\pi^F)$$

com

$$F(z) = (1+z^3) \ln(1+1/z) + z/2 - z^2 - 1/3$$

AIII.14

sendo as constantes c^P , c^F , π^P e π^F dadas por Barth e Hedin

$$c^P = 0.0504$$

$$c^F = 0.0254$$

$$\pi^P = 30$$

$$\pi^F = 75$$

esses dados são utilizados na construção de um potencial autoconsistente ferromagnético para a liga Pd_3Fe , o que possibilita a investigação da estrutura eletrônica e a obtenção de dados teóricos, tanto da fase ordenada como da fase desordenada da liga, que podemos comparar com resultados experimentais.

APÊNDICE IV

AVALIAÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES KKR-CPA

Queremos abordar aqui algumas questões concernentes a avaliação numérica das equações KKR-CPA. Podemos resumir nosso problema para uma liga binária AB por meio da solução autoconsistente da condição expressa em (V.3.79) ou (V.3.86), para as amplitudes de espalhamento efetivas,

$$\lambda_C^{-1} = c\lambda_A^{-1} + (1-c)\lambda_B^{-1} + (\lambda_B^{-1} - \lambda_C^{-1})\zeta^{c,00}(\lambda_A^{-1} - \lambda_C^{-1}) \quad \text{AIV.1}$$

com

$$\zeta_{LL'}^{c,00}(E) = \frac{1}{\Omega_{Bz} Bz} \int_{\Omega_{Bz} Bz} d^3k \left[\lambda_C^{-1} - G(\vec{k}; E) \right]_{LL'}^{-1} \quad \text{AIV.2}$$

sendo $t_{A(B)}(c) = -\left(E\right)_{A(B)}^{1/2}(c)$ a matriz amplitude de espalhamento. Portanto vemos que o passo inicial para a solução das equações KKR-CPA é termos os potenciais $v_A(\vec{r}_1)$ e $v_B(\vec{r}_1)$, os quais nos fornecem os deslocamentos de fase $\delta_j(E)$ nos vários sítios. A seguir podemos calcular as matrizes $t_A(E)$ e $t_B(E)$. Avaliamos inicialmente $\zeta^{c,00}$ para uma matriz t_c coerente 'tentativa', a qual em geral é suposta da forma

$$t_c = ct_A + (1-c)t_B \quad \text{AIV.3}$$

ou seja, aproximamos por uma matriz t média. Tendo calculado $\zeta^{c,00}$, usamos esta matriz juntamente com as matrizes iniciais t_A e t_B e t_c , dada acima, para verificar se t_c é solução de AIV.1. Caso não seja, usamos uma nova matriz t_c inicial, geralmente calculada pe-

lo método de Newton-Ralphson generalizado. O processo é repetido até achar-se a solução t_c da equação AIV.1.

Antes de abordarmos um método para efetuarmos a integral AIV.2 na zona de Brillouin convém ressaltar as simplificações que ocorrem quando levamos em conta o fato que as amplitudes de espalhamento retem o grupo de simetria pontual da rede cristalina em questão. Nas equações AIV.1 e AIV.2 se tomarmos apenas termos com $l < 2$ (o que é suficiente para metais de transição, pois os deslocamentos de fase são desprezíveis para $l > 3$), a ordem das matrizes envolvidas é 9×9 . Agora, levando-se em conta a simetria de redes cúbicas, as matrizes ζ^c e t_c são diagonais e portanto, como resultado, as equações AIV.1 e AIV.2 reduzem-se a um conjunto de quatro equações acopladas para as quatro amplitudes efetivas de espalhamento $t_{c,L}$ (ou, o que é equivalente $\bar{\zeta}_{c,L}$). Estas amplitudes, ($L = a_{1g} (= \Gamma_1)$, $L = t_{1u} (= \Gamma_{15})$, $L = e_g (= \Gamma_{12})$ e $L = t_{2g} (= \Gamma_{25})$), correspondem a representação irredutível do grupo pontual.

Outra simplificação surge efetuando-se a integral em AIV.2 na zona irredutível de Brillouin, que para simetria cúbica, corresponde a $1/48$ da zona inteira. Assim,

$$\begin{aligned} \zeta^{c, a_{1g}} &= 48 \zeta_{00,00} \\ \zeta^{c, t_{1u}} &= 16 [\zeta_{1-1,1-1} + \zeta_{10,10} + \zeta_{11,11}] \\ \zeta^{c, e_g} &= 24 [\zeta_{20,20} + \zeta_{22,22}] \\ \zeta^{c, t_{2g}} &= 16 [\zeta_{2-2,2-2} + \zeta_{2-1,2-1} + \zeta_{21,21}] \end{aligned} \quad \text{AIV.4}$$

onde agora as $\zeta_{lm, l'm'}$ são dadas por expressões iguais a AIV.2 com a integração feita em $1/48$ da zona de Brillouin.

Do que vimos até agora, podemos concluir que o passo mais laborioso na avaliação das equações KKR-CPA é efetuar a integração numérica na zona de Brillouin. Podemos enxergar a origem das dificuldades em se avaliar AIV.2, se considerarmos a forma da amplitude de espalhamento devida a um potencial coerente complexo, com deslocamentos de fase $\delta_l = \delta_l^R + i\delta_l^I$. Por analogia com (V.3.24) escrevemos

$$f_l(E) = \frac{1}{2i} \left[a_l e^{2i\delta_l^R(E)} - 1 \right] \quad \text{AIV.5}$$

onde $a_l = e^{-2\delta_l^I}$ mede a 'inelasticidade' do potencial coerente, e $a_l < 1$ corresponde a um potencial complexo, o qual é um sorvedouro. Decompondo-se o inverso de $f_l(E)$ nas partes real e imaginária e usando-se o fato de que podemos escrever as constantes de estruturas sob a forma [93]

$$G_{LL'}(\vec{k}; E) = B_{LL'}(\vec{k}; E) + i\sqrt{E} \delta_{LL'} \quad \text{AIV.6}$$

podemos escrever para $\bar{G}_{LL'}^C$

$$\bar{G}_{LL'}^C(E) = -\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k \left[\sqrt{E} f_R^{-1} + B(\vec{k}; E) - i\sqrt{E} \left(f_I^{-1} - 1 \right) \right]_{LL'}^{-1} \quad \text{AIV.7}$$

e logo, se $a_l = 1$, para todo l , f_l^{-1} é uma matriz unitária e o integrando reduz-se ao inverso da matriz KKR, sendo esta por sua vez singular nas energias $E = E_k$. Agora, se $a_l < 1$ a integral AIV.7 é complexa e o determinante KKR correspondente terá zeros somente nas energias complexas $E = E_k^R + iE_k^I$. Se E_k^I é pequeno, o peso do integrando em AIV.7 será distribuído ao longo de uma superfície de energia constante, algo complexa, na zona de Brillouin. Quando E_k^I é grande o peso do integrando fica espalhado através de toda a

zona de Brillouin. Portanto em geral devemos considerar a integração tendo as duas possibilidades, ou seja, $a_j \ll 1$ e $a_j \simeq 1$.

Algoritmos para a avaliação de AIV.7 e integrais similares, baseiam-se nos chamados 'métodos direcionais'. Para descrevermos a idéia geral destes métodos, partimos do fato de que queremos avaliar

$$F(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k f(\vec{k}; E) \quad \text{AIV.8}$$

onde $f(\vec{k}; E)$ é um integrando como em AIV.7. Definimos N direções $(\vec{k}_i; i = 1, 2, \dots, N)$ as quais tem origem no centro da zona e formamos as integrais de linha

$$F^{\hat{k}_i}(E) = \int_0^{k_i(BZ)} dk P(k) f(\vec{k}; E) \quad \text{AIV.9}$$

onde $P(k)$ é uma função peso radial apropriada e $k_i(BZ)$ corresponde ao limite da zona segundo a direção \vec{k}_i . Em seguida aproximamos $F(E)$ por uma soma sobre todas as N integrais de linha, ou seja,

$$F(E) \simeq \sum_{i=1}^N P_i F^{\hat{k}_i}(E) \quad \text{AIV.10}$$

sendo P_i também uma função peso apropriada. É óbvio que este método abre infinitas possibilidades quanto à escolha das N direções e das funções peso apropriadas $P(k)$ e P_i .

Neste trabalho adotamos as 21 direções especiais de Fehner e Vosko. Neste caso as funções peso $P(k) = k^2$ e as P_i são funções Gaussianas. As direções especiais foram escolhidas de forma a reproduzir os primeiros n momentos da integral quando expandida em funções harmônicas cúbicas. Tabelas das direções especiais

e dos pesos Gaussianos bem como um a discussão detalhada do método são dadas no trabalho de Fehner e Vosko [1991].

APÊNDICE V

AS CONSTANTES DE ESTRUTURA DO MÉTODO DA FUNÇÃO DE GREEN

O uso prático do método da função de Green requer o cálculo das constantes $G_{LL'}(\vec{R}_j; E)$ que aparecem na expansão da função de Green (eq.V.3.49), e que como vimos, são necessárias para o cálculo das equações KKR-CPA. De forma a obter rápida convergência com resultados acurados, Ham e Segall [124] provaram ser necessário usar o procedimento de Ewald completo, com somas no espaço real e recíproco, quando da avaliação das constantes de estrutura.

Para fins computacionais, as constantes de estrutura dadas em (V.3.48) não são usadas devido à lenta convergência na soma. Uma forma mais apropriada foi sugerida por Lloyd e Smith [93], que expandiram a transformada de Fourier de (V.3.48) na forma,

$$G_{LL'}(\vec{R}_j; E) = 4\pi i^{\ell-\ell'} \sum_{L''} C_{LL'}^{L''} D_{L''}(\vec{R}_j; E) + i\sqrt{E} \delta_{LL'} \quad \text{AV.1}$$

com $D_{L''}(k; E)$ sendo as novas constantes de estrutura e onde $C_{LL'}^{L''}$ são os coeficientes de Gaunt

$$C_{LL'}^{L''} = \int d\Omega Y_L(\hat{\Omega}) Y_{L''}(\hat{\Omega}) Y_{L'}^*(\hat{\Omega}) \quad \text{AV.2}$$

e agora o procedimento de Ewald é adotado para avaliarmos $D_{L''}$, as quais são separadas em três partes

$$D_L(k; E) = D_L^1(k; E) + D_L^2(k; E) + D_{0,0}^3(E) \quad \text{AV.3}$$

e expressões para estas parcelas são dadas por Ham e Segall

$$D_L^1(\vec{k}; E) = -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{e^{E/\eta}}{E^{3/2}} \sum_m \frac{k_m^l}{k_m^2 - E} e^{-k_m^2/\eta} Y_L(\hat{k}) \quad \text{AV.4}$$

$$D_L^2(\vec{k}; E) = \frac{(-2)^{l+1}}{\sqrt{\pi}} E^{-l/2} \sum_{\vec{n}_s \neq 0} i^l e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}_s} Y_L(\hat{n}_s) \int_{\frac{1}{2}\eta^{\frac{1}{2}}}^{\infty} \beta^{2l} e^{-\beta^2 n_s^2 + E/4\beta^2} d\beta \quad \text{AV.5}$$

$$D_{0,0}^3(E) = -\eta^{1/2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(E/\eta)^\nu}{\nu! (2\nu-1)} \quad \text{AV.6}$$

onde Ω é o volume da cela unitária e $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$, onde \vec{K}_n é um vetor da rede recíproca. Nas expressões acima η é o parâmetro de Ewald.

Desta forma, com l_{\max} e η fixos podemos dividir um programa para o cálculo das constantes de estrutura em quatro passos:

- 1) cálculo e armazenamento das quantidades independentes de k e E
- 2) cálculo e armazenamento das quantidades que dependem de E
- 3) cálculo e armazenamento das quantidades que dependem de k .
- 4) utilização dos dados armazenados para calcular todos os valores de $D_L(k; E)$ para um dado k e E .

Obviamente, dependendo do procedimento adotado, ou seja, se fixamos k e variamos E ou vice-versa, teremos que repetir continuamente os passos 3 e 4 ou 2 e 4 respectivamente. Devemos salientar que o valor da equação AV.3, em termos práticos, está na arbitrariedade do parâmetro de Ewald desde que AV.3 é independente de η quando as somas AV.4-AV.6 são efetuadas até a convergência. Logo devemos considerar esta versatilidade do procedimento de Ewald, escolhendo η de sorte a minimizar o tempo de computação

ao se avaliar o conjunto de constantes de estrutura KKR. Uma escolha particular de η é feita baseando-se no tipo de cálculo de bandas a se efetuar, se procuramos E com k constante ou vice versa. Uma análise mais detalhada do cálculo das constantes de estrutura, utilizando o procedimento de Ewald, é feita em 'Computational Methods in Band Theory' de Hans L. Davis [125].

Neste ponto voltamos nossa atenção para a solução numérica das equações KKR-CPA. No apêndice IV ficou claro que temos um problema numérico complexo e que envolve a inversão da matriz KKR em torno de 10^2 a 10^3 vezes, em cada iteração e para cada energia. Ora, se usarmos o processo usual para o cálculo das constantes de estrutura, será exatamente este passo que irá exigir um grande tempo computacional. Pois as constantes de estrutura deverão ser calculadas em torno de 10^3 pontos k para se efetuar a necessária integração na zona de Brillouin (eq. AIV.2).

Como sabemos, na aproximação das esferas atômicas, as constantes de estrutura são independentes da energia, sendo funções suaves de k e são calculadas apenas uma vez para cada tipo de estrutura. Isto sugeriu uma maneira de avaliar numericamente as constantes de estrutura KKR mais rapidamente, parametrizando-as através de polinômios de baixa ordem em k e E. Para tanto voltamos agora às equações A.V.4 a A.V.6. Vemos que $D_L^2(k;E)$ e $D_{0,0}^3(E)$ envolvem, respectivamente, uma soma no espaço real dos vetores da rede e uma série de potências em E/η_0 . Estas quantidades são funções suaves de k e E, sendo portanto simples de serem parametrizadas por polinômios de baixa ordem em k e E. O termo $D_L(k;E)$, envolve por sua vez, singularidades nas energias $E = |\vec{k} + \vec{k}_n|^2$, o que torna mais problemática a parametrização. Pode-se efetuar uma decomposição de D_L^1 (para uma certa faixa de energias) em uma parcela regular e outra singular

$$D_L^{\vec{1}}(\vec{k}; E) = D_L^{\vec{1}, R}(\vec{k}; E) + D_L^{\vec{1}, S}(\vec{k}; E) \quad \text{AV.7}$$

com

$$D_L^{\vec{1}, R}(\vec{k}; E) = -\frac{4\pi}{\Omega} E^{-\lambda/2} \left\{ \sum'_m k_m^\lambda \frac{e^{-(k_m^2 - E)/\mu}}{k_m^2 - E} Y_L(\hat{k}) + \right. \\ \left. + \sum''_m k_m^\lambda \frac{e^{-(k_m^2 - E)/\mu}}{k_m^2 - E} \right\} \quad \text{AV.8}$$

e

$$D_L^{\vec{1}, S}(\vec{k}; E) = -\frac{4\pi}{\Omega} E^{-\lambda/2} \sum'_m \frac{k_m^\lambda Y_L(\hat{k}_m)}{k_m^2 - E} \quad \text{AV.9}$$

onde nas somas \sum' os vetores da rede recíproca são aqueles para os quais $E = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|^2$, para qualquer \mathbf{k} na zona irredutível de Brillouin. A soma \sum'' não inclui os vetores do espaço recíproco para os quais $E = k_n^2$. O cálculo da parte singular $D_L(\mathbf{k}; E)$ pode ser efetuado usando-se o método direcional que abordamos no apêndice IV. Representando os pontos \mathbf{k} ao longo de uma certa direção por $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{u}}$, escrevemos o numerador de AV.9 como um polinômio de ordem λ em k

$$|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|^\lambda Y_{\ell, m}(\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{K}}_n) = \sum_{m=0}^{\lambda+1} a_m^m k^m \quad \text{AV.10}$$

onde os coeficientes a_m^m podem ser avaliados analiticamente em termos das componentes cartesianas de \mathbf{u} e \mathbf{K}_n usando-se a definição das funções harmônicas esféricas. Portanto através das expansões polinomiais de D_L^2 , $D_{0,0}^3$, $D_L^{\vec{1}, R}$ e $D_L^{\vec{1}, S}$ o cálculo das constantes de estrutura, em um ponto \mathbf{k} qualquer, reduz-se a algumas adições e multiplicações, diminuindo enormemente o tempo computacional necessário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Andersen, O.K., Phys. Rev., B12(3060), 1975
- [2] - Andersen, O.K. e Jepsen, O. Physica, 91B(317), 1977
- [3] - Gyorffy, B.L., Phys. Rev., B5(2382), 1972
- [4] - Gyorffy, B.L. e Stocks, G.M. em : Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces. NATO ASI Series B42. Plenum, New York, 1979
- [5] - Andersen, O.K.; Jepsen, O. e Glotzel, D. em : Canonical Description of the Band Structures of Metals. International School of Physics "Enrico Fermi" Varenna, July 1983
- [6] - Stocks, G.M. e Winter, H. em : Electronic Structures of Complex Solids. Plenum, New York, 1984
- [7] - Hohenberg, P. e Kohn, W., Phys. Rev., 136(3864), 1964
- [8] - Kohn, W. e Sham, L.J., Phys. Rev., 140(A1133), 1965
- [9] - Slater, J.C., Phys. Rev., 81(385), 1951
- [10] - Hansen, M. em : Constitution of Binary Alloys. McGraw Hill Book Company 1958
- [11] - Bechman, C.A.; Wallace, W.E. e Craig, R.S., Phil. Mag., 27(1249), 1973
- [12] - Smith, A.J.; Stirling, W.G. e Holden, T.M., J. Phys. F7(2411), 1977
- [13] - Corrêa, M.H.P.; Vasquez, A.; da Costa Jr., M.I.; Viccaro, P.J. e Gonçalves da Silva, C.E.T., Solid State Commun., 40(211), 1981
- [14] - Men'shikov, A.Z. e Tsurin, V.A., Phys. Met. Metallogr. (URSS), 47(68), 1979
- [15] - Skriver, H.L. e Lengkeek, H.P., Phys. Rev., B19(900), 1979
- [16] - Jepsen, O.; Glotzel, D. e Mackintosh, A.R., Phys. Rev., B23(2684), 1981

- [17] - Jepsen, O., Phys. Rev., B12(2988), 1975
- [18] - Krakauer, H. e Cooper, B.R., Phys. Rev., B16(605), 1977
- [19] - Jepsen, O.; Madsen, J. e Andersen, O.K., Phys. Rev., B18(605), 1978
- [20] - Skriver, H.L., Phys. Rev., B14(5187), 1976
- [21] - Temmerman, W.M.; Gyorffy, B.L. e Stocks, G.M., J. Phys. F: Metal Phys., 8(2461), 1978
- [22] - Pindor, A.J.; Temmerman, W.M.; Gyorffy, B.L. e Stocks, G.M., J. Phys. F: Metal Phys., 10(2617), 1980
- [23] - Pindor, A.J.; Staunton, J.; Stocks, G.M. e Winter, H., J. Phys. F: Metal Phys., 13(979), 1983
- [24] - Winter, H.; Durham, P.J. e Stocks, G.M., J. Phys. F: Metal Phys., 14(1047), 1984
- [25] - Winter, H. e Stocks, G.M., Phys. Rev., B27(882), 1983
- [26] - Butler, W.H. e Stocks, G.M., Phys. Rev., B29(4217), 1984
- [27] - Rao, R.S.; Bansil, A.; Aronsen, H. e Pessa, M., Phys. Rev., B29(1713), 1984
- [28] - Harrison, W.A. Electronic Structure and the Properties of Solids. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980
- [29] - Callaway, J. Quantum Theory of the Solid State. Academic Press, New York, 1974
- [30] - Loucks, T.L. Augmented Plane Wave Method. Benjamin, New York, 1967
- [31] - Ashcroft, N.W. e Mermin, N.D. Solid State Physics. Saunders College, Int. Edition, 1976
- [32] - Skriver, H.L. The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure. Springer, New York, 1984
- [33] - Fock, V., Z. Phys., 61(126), 1930 *ibid* 2(795), 1930
- [34] - Hedin, L. e Lundqvist, B.I., J. Phys., C4(2064), 1971
- [35] - von Barth, V. e Hedin, L., J. Phys., C5(1629), 1972

- [36] - Condon, E.U. e Shortley, G.H. The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press, Cambridge 1951
- [37] - Jepsen, O. e Andersen, O.K., Solid State Commun., 9(1763), 1971
- [38] - Rath, J. e Freeman, A.J., Phys. Rev., B11(2109), 1975
- [39] - Talman, J.D. Special Functions Benjamin, New York, 1968
- [40] - Morse, P.M. e Feshbach, H. Methods of Theoretical Physics McGraw-Hill Book Company, New York, 1953
- [41] - Mackintosh, A.R. e Andersen, O.K. em Electrons at the Fermi Surface Cambridge University Press, 1980
- [42] - Boulet, R.M.; Jan, J.P. e Skriver, H.L., J. Phys., F12(293), 1982
- [43] - da Silva, E.Z.; Strange, P.; Temmerman, W.M. e Gyorffy, B.L., Phys. Rev., B36(3015), 1987
- [44] - da Silva, E.Z.; Jepsen, O. e Andersen, O.K., Sub. Solid State Commun. (1987)
- [45] - Jepsen, O.; Madsen, J. e Andersen, O.K., J. Magnetism and Magnetic Materials 15-18(867), 1980
- [46] - Krakauer, H.; Freeman, A.J. e Wimmer, E., Phys. Rev., B28(610), 1983
- [47] - Whangho, M.H. e Hoffmann, R., J. Am. Chem. Soc., 100(6093), 1978
- [48] - Andersen, O.K. e Jepsen, O., Phys. Rev. Letters, 53(2571), 1984
- [49] - Lambrecht, W.R.L. e Andersen, O.K., Phys. Rev., B34(2439), 1986
- [50] - Andersen, O.K. ; Pawlowska, Z. e Jepsen, O., Phys. Rev., B34(5253), 1986
- [51] - Longworth, G., Phys. Rev., 172(572), 1968
- [52] - Holden, T.M., J. Phys. F: Metal Phys., 6(433), 1976
- [53] - Ribeiro-Teixeira, R.M.; Corrêa, M.H.P.; Vasquez, A. e Gonçalves da Silva, C.E.T. Physica 124(218), 1984
- [54] - Flanagan, T.B.; Majchrzak, S. e Baranowski, B. Philos. Mag., 25(257), 1972

- [55] - Gray, D. e Brown, E., Phys. Rev., 160(567), 1967
- [56] - Stirling, W.G.; Smith, A.J. e Holden, T.M. Physica 86B(349), 1977
- [57] - Yamada, H. e Shimizu, M., J. Phys., F7(1203), 1977
- [58] - Andersen, O.K., Phys. Rev., B2(883), 1970
- [59] - Mueller, F.M.; Freeman, A.J.; Dimmock, J.O. e Furdyna, A.M. Phys. Rev., B1(4617), 1970
- [60] - Moruzzi, V.L.; Janak, J.F. e Williams, A.R. Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press Inc. New York, 1978
- [61] - Hoare, F.E. e Yates, B. Proc. Roy. Soc. (London) A240(42), 1957
- [62] - Vuillemin, J.J. e Priestley, M.G., Phys. Rev., 144(396), 1966
- [63] - Bagayoko, D. e Callaway, J., Phys. Rev., B28(5419), 1983
- [64] - Gunnarsson, O., J. Phys. F: Metal Phys., 6(587), 1976
- [65] - Kubler, J.; Williams, A.R. e Sommers, C.B., Phys. Rev., B28(1745), 1983
- [66] - Kubler, J., J. Magnetism and Magnetic Mat., 20(107), 1980
- [67] - Williams, A.R.; Zeller, R.; Moruzzi, V.L.; Cellat Jr., C.D. e Kubler, J., J. Appl. Phys., 52(2067), 1981
- [68] - Vosko, S.H.; Wilk, L. e Nusair, M., Can. J. Phys., 58(1200), 1980
- [69] - Jansen, H.J.F.; Hathaway, K.B. e Freeman, A.J., Phys. Rev., B30(6177), 1984
- [70] - Fletcher, G.C., J. Magnetism and Mag. Mat., 45(139), 1984
- [71] - Switendick, A.C., Solid State Commun., 8(1463), 1970
- [72] - Switendick, A.C., Int. J. Quantum Chem., 5(459), 1971
- [73] - Papaconstantopoulos, D.A. e Klein, B.M., Phys. Rev. Lett., 35(110), 1975
- [74] - Klein, B.M.; Economou, E.N. e Papaconstantopoulos, D.A., Phys. Rev. Lett., 39(574), 1977
- [75] - Papaconstantopoulos, D.A.; Klein, B.M.; Economou, E.N. e Boy-

er, L.L., *Phys. Rev.*, B17(141), 1978

- [76] - Gupta, Michéle *Solid State Commun.*, 27(1355), 1978
- [77] - Peterman, D.J. Harmon, B.N.; Marchiando, J. e Weaver, J.H.,
Phys. Rev., B19(4867), 1979
- [78] - Gupta, M. e Freeman, A.J., *Phys. Rev.*, B17(3029), 1978
- [79] - Kulikov, N.I., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 91(1753), 1979
- [80] - Gupta, M. *Phys. Rev.*, B22(6074), 1980
- [81] - Fujimori, A.; Minami, F. e Tsuda, N., *Phys. Rev.*, B22(3573), 1980
- [82] - Fujimori, A. e Tsuda, N., *Solid State Commun.*, 41(491), 1982
- [83] - Gupta, M., *Phys. Rev.*, B24(7099), 1982
- [84] - Gupta, M., *Phys. Rev.*, B25(1027), 1982
- [85] - Wiswall, R. em Topics in Applied Phys. Vol. 29, Hydrogen in Metals II. Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1978
- [86] - Corrêa, M.H.P.; Vasquez, A. e Gonçalves da Silva, C.E.T.,
Solid State Commun., 42(251), 1982
- [87] - Gupta, M. em Electronic Structure of Complex Solids. Plenum, New York, 1984
- [88] - Corrêa, M.H.P.; Schreiner, W.H.; Schmidt, J.E.; Viccaro, P.J. e Vasquez, A., *J. Phys. F: Metal Phys.*, 15(1779), 1985
- [89] - Soven, P., *Phys. Rev.*, 156(809), 1967
- [90] - Faulkner, J.S. e Stocks, G.M., *Phys. Rev.*, B21(3222), 1980
- [91] - Bruggeman, D.A.G., *Am. Phys. (Leipzig)* 24(665) e 25(645), 1935
- [92] - Herman, F. e Skillman, S. Atomic Structure Calculations. Englewood Cliffs, Prentice Hall Inc., 1963
- [93] - Lloyd, P. e Smith, P.V., *Adv. Phys.*, 21(69), 1972
- [94] - Butkov, E. Mathematical Physics. Addison-Wesly Publishing Company, 1968
- [95] - Faulkner, J.S., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10(4661), 1977
- [96] - Korringa, J., *Physica*, 13(392), 1947
- [97] - Kohn, W. e Rostoker, N., *Phys. Rev.*, 94(1111), 1954

- [198] - Korringa, J., *J. Phys. Chem. Solids*, 7(252), 1958
- [199] - Fehner, W.R. e Vosko, S.H., *Can. J. Phys.*, 54(2159), 1976
- [100] - Johnson, D.D.; Pinski, F.J. e Stocks, G.M., *Phys. Rev.*, B30
(5508), 1984
- [101] - Johnson, D.D.; Pinski, F.J. e Stocks, G.M., *J. Appl. Phys.*, 57
(3018), 1985
- [102] - Brundle, C.R. e Baker, A.D. Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vols. 1, 2 e 3 Academic Press, New York, 1979
- [103] - Carlson, T.A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Dowden, Hutchinson e Ross Inc., Pennsylvania, 1978
- [104] - Keldysh, L.V., *Soviet Phys. JETP* 20(1018), 1965
- [105] - Goodings, D.A. e Harris, R., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 2
(1808), 1969
- [106] - Baer, Y.; Hedén, P.F.; Hedman, J.; Klasson, M.; Nordling, C. e Siegbahn, K., *Physica Scripta* 1(55), 1970
- [107] - Pierce, D.T. e Spicer, W.E., *Phys. Rev.*, B6(1787), 1972
- [108] - Huffner, S.; Werthein, G.K. e Wernick, J.H., *Phys. Rev.*, B8
(4511), 1973
- [109] - Huffner, S.; Werthein, G.K. e Wernick, J.H., *Solid State Commun.*, 17(1585), 1975
- [110] - Szmulowicz, F. e Pease, D.M., *Phys. Rev.*, B17(3341), 1978
- [111] - Mueller, J.E.; Jepsen, O. e Andersen, O.K., *Phys. Rev: Lett.*, 40(720), 1978
- [112] - Jarlborg, T. e Nilsson, P.O., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12(265), 1979
- [113] - Durham, P.J., Electronic Structure of Complex Solids. Plenum, New York, 1984
- [114] - Adawi, I., *Phys. Rev.*, 134(A788), 1964
- [115] - Mahan, G.D., *Phys. Rev.*, B2(4334), 1970

- [116] - Saich, W.L. e Aschcroft, N.W., *Phys. Rev.*, B3(2452), 1971
- [117] - Caroli, C.; Lederer-Rozenblatt, D.; Roulet, B. e Saint-James, D., *Phys. Rev.*, B8(4552), 1973
- [118] - Feibelman, P.J. e Eastman, D.E., *Phys. Rev.*, B10(4932), 1974
- [119] - Pines, D. Elementary Excitations in Solids. Benjamin, New York, 1964
- [120] - Mitchell, K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A146(442), 1934; Makinson, R.E.B., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A162(367), 1937; Schiff, L. I. e Thomas, L.H., *Phys. Rev.*, 47(860), 1935
- [121] - Yu, A.Y.C. e Spicer, W.E., *Phys. Rev.*, 169(497), 1968
- [122] - Eastman, D.E., *J. Appl. Phys.*, 40(1387), 1969
- [123] - Singwi, K.S.; Tosi, M.P.; Land, R.H. e Sjolander, A., *Phys. Rev.*, 176(589), 1968
- [124] - Segall, B. e Ham, F.S. *Phys. Rev.*, 124(1786), 1961
- [125] - Davis, H.L. Computational Methods in Band Theory. Eds. Marcus, Janak e Williams, Plenum Press, (pag.183), 1971
- [126] - da Silva, E.Z., comunicação pessoal.