

UMA FORMULAÇÃO AUTOCONSISTENTE NÃO
MUFFIN-TIN PARA O MÉTODO APW, E SUA
APLICAÇÃO AO GaAs

Huberto Closs

Tese apresentada ao Instituto de
Física Gleb Wataghin, da Univer-
sidade Estadual de Campinas, pa-
ra obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Novembro 1979

À Auria e ao Daniel.

Agradecimentos

Aos Profs. Luiz Guimarães Ferreira e Nelson de Jesus Parada, pela orientação deste trabalho; a eles devem ser creditados os méritos.

A minha mãe, que não mediu sacrifícios em sua obstinação por manter-me frequentando os bancos escolares; a minha irmã, pelo incentivo.

Aos companheiros do Instituto de Física, funcionários e professores que nestes anos de convivência, direta e indiretamente, por diferentes formas, deram sua contribuição a este trabalho.

Ao pessoal do Centro de Computação da Unicamp, de cuja paciência e prestimosidade usei e abusei.

À FAPESP, ao CNPq e à UNICAMP, pelo suporte financeiro.

Abstract

The APW method for calculating electronic energy bands in solids is based on the so called "muffin-tin" (MT) approximation for the crystal potential. The potential is taken as spherically symmetric within spheres centered at the atomic sites, and constant outside the spheres. "Ad hoc" crystal potentials are obtained by superposing self-consistent atomic potentials and calculating its MT average.

Satisfactory results for materials with low packing factors, as GaAs, usually involve adjusting arbitrary parameters of the MT approximation.

The main improvements to the method, namely, the introduction of non-MT terms in the potential and self-consistent calculations, have not been done simultaneously. Furthermore, in order to limit the numerical calculations involved in the self-consistent procedure, the crystal charge density is calculated in its MT form. This is an additional source of error.

In the present work, the possibilities of the APW method in a self-consistent non-MT formulation are explored. Our results for GaAs indicate an important dependence on the assumed approach to the exchange potential, for which the MT approximation was kept.

Resumo

O método APW para cálculo de bandas de energia eletrônica em cristais baseia-se na chamada aproximação "muffin-tin" (MT) para o potencial visto por um elétron da rede: esse potencial é esfericamente simétrico no interior de esferas centradas nos sítios atômicos e constante fora delas. Potenciais cristalinos são obtidos "ad hoc", superpondo potenciais atômicos calculados autoconsistentemente e perfazendo sua média MT.

No caso de materiais com estrutura de pequeno fator de empilhamento, como o GaAs, a obtenção de resultados satisfatórios costuma exigir o ajuste de parâmetros arbitrários da aproximação MT.

Os principais aperfeiçoamentos ao método, a saber, a introdução de correções à aproximação MT do potencial e o cálculo de soluções autoconsistentes, não são praticados simultaneamente. Além disso, a necessidade de restringir a limites razoáveis a tarefa numérica envolvida na determinação autoconsistente da densidade de carga cristalina leva a que essa densidade seja obtida em forma MT, o que se constitui em fonte adicional de erro no cálculo do potencial.

No presente trabalho, são exploradas as possibilidades do método APW numa formulação em que carga e potencial coulombiano com correções à aproximação MT são calculados autoconsistentemente. Os resultados obtidos para o GaAs indicam uma extraordinária dependência com o tratamento dado ao potencial de exchange, para o qual a aproximação MT foi mantida.

Índice

Capítulo I	O Método APW e a Aproximação Muffin-Tin	
I.1	O Método APW -----	1
I.2	O Potencial Muffin-Tin -----	5
I.3	Correções à Aproximação Muffin-Tin -----	7
I.4	A Necessidade de Autoconsistência -----	9
Capítulo II	Um Processo Autoconsistente com Potencial Coulombiano não Muffin-Tin	
II.1	Introdução -----	12
II.2	Cálculo do Potencial Cristalino -----	14
II.3	Cálculo da Densidade Eletrônica -----	22
II.4	Integração Sobre as Bandas de Valência -----	32
II.5	Aspectos Técnicos	
II.5.1	Determinação dos Autoestados -----	43
II.5.2	Linearização das Derivadas Logarítmicas --	47
II.6	Critérios de Realimentação e Autoconsistência ----	51
II.7	Autoconsistência do GaAs com Potencial Coulombiano não Muffin-Tin	
II.7.1	Procedimento Geral no Cálculo da Configuração de Partida -----	59
II.7.2	Primeiras Tentativas de Autocon- sistência. Instabilidades -----	62
II.7.3	Resultados Autoconsistentes -----	72

cont.

Capítulo III Correções Autoconsistentes à Carga
Muffin-Tin

III.1	Um Modelo não Muffin-Tin para a Densidade Eletrônica -----	87
III.2	Formulação Variacional -----	91
III.3	Um Modelo para as Correções Autoconsistentes à Carga Muffin-Tin -----	96
III.4	Resultados Autoconsistentes -----	107
Conclusão	-----	117
Referências	-----	119

I.1 O MÉTODO APW

Na formulação original de Slater¹, o método APW se acha desenvolvido sobre a chamada aproximação "muffin-tin" para o potencial visto por um elétron da rede cristalina. Essa simplificação consiste em supor $V(\vec{r})$ esfericamente simétrico no interior de esferas que envolvem os núcleos atômicos e que não se superpõem, e constante fora destas.

A base para expansão de soluções à equação de Schrödinger

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E) = [-\nabla^2 + V(\vec{r})]\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E) = E(\vec{k}) \Psi(\vec{r}, \vec{k}, E) \quad (1)$$

é composta pelas chamadas "ondas planas aumentadas" (APW's)

$\phi(\vec{k}_i) \equiv \phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E)$: na região interesférica, onde o potencial é constante, são ondas planas $\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})$; dentro das esferas são combinações lineares de produtos de harmônicas esféricas por funções radiais, com coeficientes estabelecidos impondo a continuidade da função nas superfícies esféricas:

$$\begin{aligned} \phi_p(\vec{k}_i) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_p) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} (2\ell+1) \frac{j_{\ell}(k_i R_p)}{u_{\ell}(R_p, E)} u_{\ell}(|\vec{r}-\vec{r}_p|, E) \cdot \\ \cdot \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta_i) P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \exp[im(\varphi-\varphi_i)] \end{aligned} \quad (2)$$

onde \vec{r}_p é o vetor posição do centro da esfera p, de raio R_p , θ_i e φ_i coordenadas angulares de \vec{k}_i em relação a um sistema com origem em \vec{r}_p , $P_{\ell}^{|m|}$ polinômios de Legendre, j_{ℓ} funções de Bessel esféricas, e as u_{ℓ} são soluções da equação radial em cada esfe-

ra,

$$(-1/r^2)d/dr(r^2 du_\ell/dr) + [\ell(\ell+1)/r^2 + V(|\vec{r}-\vec{r}_p|)] u_\ell = E u_\ell. \quad (3)$$

As funções de onda eletrônicas são então escritas como uma superposição de APW's,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E) = \sum_i \mathcal{V}_i \phi(\vec{k}_i). \quad (4)$$

Pelo teorema de Bloch, a periodicidade do potencial cristalino restringe esta expansão a vetores satisfazendo

$$\vec{k}_i = \vec{k} + \vec{g}_i, \quad (5)$$

onde \vec{g}_i são vetores de translação da rede recíproca.

Os coeficientes constantes \mathcal{V}_i são determinados variacionalmente: os autovalores de energia para um dado vetor de onda \vec{k} são tais que o valor esperado da hamiltoniana é estacionário; isso se traduz no sistema

$$\sum_j (\mathcal{H} - E)_{ij} \mathcal{V}_j = \sum_j H_{ij} \mathcal{V}_j = 0, \quad i=1,2,\dots \quad (6)$$

onde H_{ij} são elementos da matriz secular H ,

$$H_{ij} = \int_{\Omega} \phi^*(\vec{k}_i) (\mathcal{H} - E) \phi(\vec{k}_j) d\vec{r} \quad (7)$$

(Ω = volume da célula unitária), cujo cômputo é feito de forma a assegurar a continuidade das $\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E)$ na superfície das esferas; disso resulta

$$H_{ij} = \Omega (\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j + \bar{V}_0 - E) \delta(\vec{k}_i, \vec{k}_j) + \sum_p F_{ij}^p \exp [i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p], \quad (8)$$

onde \bar{V}_0 é o potencial constante da região interesférica, de volume Ω_0 , e

$$F_{ij}^P = 4\pi R_P^2 \left\{ -(\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j + \bar{V}_0 - E) \frac{j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_P)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} + \right. \\ \left. + \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_{\ell}(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) j_{\ell}(k_i R_P) j_{\ell}(k_j R_P) \frac{u'_{\ell}(R_P, E)}{u_{\ell}(R_P, E)} \right\} \quad (8a)$$

O sistema (6) só tem solução não trivial se a equação secular

$$\det H = 0 \quad (9)$$

é satisfeita. Visto que a energia ocorre explicitamente em termos não diagonais dessa matriz, e ainda implicitamente através das derivadas logarítmicas da função radial em (8a), a resolução da equação secular compreende o levantamento de curvas $\det(H) \times E$ para interpolação das raízes.

Técnicas da teoria de grupos tornam possível uma extraordinária economia de cálculo numérico, bem como facilitam a identificação dos autoestados de energia, desde que o ponto \vec{k} em investigação contenha alguma simetria de rotação. Nesse caso, e supondo ainda que o grupo espacial de \vec{k} é simórfico, $\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E)$ transforma-se irredutivelmente frente às operações do grupo de ponto do vetor de onda, formado pelas rotações R que satisfazem

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{g}_i \quad (10)$$

Assim, indicando por $\Psi_I^{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}, E)$ a parcela de $\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E)$ que se transforma de acordo com a coluna I da representação irredutível α do grupo de \vec{k} , e lembrando que H comuta com esse grupo, então elementos de matriz desse operador entre Ψ_I^{α} e Ψ_J^{β} só não são nulos se $\alpha = \beta$ e $I = J$, e seu valor independe do índice de coluna.

Uma nova base para expansão das soluções à equação de Schrödinger é construída a partir das APW's, com o emprego de o-

operadores de projeção ρ_{IJ}^α :

$$\phi_{IJ}^\alpha(\vec{k}_i) = \rho_{IJ}^\alpha \phi(\vec{k}_i) = \sum_R [\Gamma_{IJ}^\alpha(R)]^* R \phi(\vec{k}_i) , \quad (11)$$

onde $\Gamma_{IJ}^\alpha(R)$ são elementos da matriz correspondente ao operador R na representação irredutível α .

No caso de representações bi e tridimensionais, as funções (11) correspondentes aos n_α índices J ($n_\alpha =$ dimensão da representação α) podem não ser todas linearmente independentes; um conjunto linearmente independente é então separado investigando-se essas funções mediante sua propriedade de transformarem-se como suas parcelas de onda plana:

$$R \phi(\vec{k}_i) = \phi(R\vec{k}_i) ;$$

as funções então selecionadas costumam ser referenciadas por seu "quadrivector" (\vec{k}_i, J) .

A determinação dos autoestados de energia em \vec{k} é agora realizada representação por representação, mediante expansão nas APW's simetrizadas (SAPW's) da equação (11),

$$\Psi_I(\vec{r}, \vec{k}, E) = \sum_{i,J} A_J^\alpha(\vec{k}_i, E) \phi_{IJ}^\alpha(\vec{k}_i) , \quad (12)$$

e resolvendo a equação secular

$$\det H^\alpha = 0 , \quad (13)$$

onde

$$\begin{aligned} H_{iL, jM}^\alpha &= \int_{\Omega} [\phi_{iL}^\alpha(\vec{k}_i)]^* (\mathcal{H} - E) \phi_{jM}^\alpha(\vec{k}_j) d\vec{r} \\ &= G/n_\alpha \sum_R [\Gamma_{LM}^\alpha(R)]^* \int_{\Omega} \phi(\vec{k}_i) (\mathcal{H} - E) \phi(R\vec{k}_j) d\vec{r} \end{aligned} \quad (14)$$

($G =$ ordem do grupo de \vec{k}); assim, os elementos de matriz entre

SAPW's se reduzem a combinações lineares de elementos de matriz entre APW's, explicitados nas equações (8).

Os coeficientes $A_J^\alpha(\vec{k}_i, E)$ são soluções de um sistema equivalente ao da equação (6):

$$\sum_{j, J} H_{iI, jJ}^\alpha A_J^\alpha(\vec{k}_j, E) = 0, \quad (i, I) = (1, 1), \dots \quad (15)$$

A normalização das Ψ_I^α é discutida pormenorizadamente mais tarde, na seção II.3.

I.2 O POTENCIAL MUFFIN-TIN

A rigor, a equação (1) só pode ser resolvida autoconsistentemente, visto que o potencial $V(\vec{r})$ - ainda que em forma muffin-tin - é, ele próprio, resposta à densidade eletrônica no cristal,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (16)$$

onde i são índices para os estados ocupados.

Desde a primeira aplicação do método APW (ao cobre, em 1939, por Chodorow²), porém, cálculos não autoconsistentes foram também objeto de investigação. Nestes, o procedimento usual para a construção a priori da densidade de carga no cristal, ou da parcela coulombiana $C(\vec{r})$ do potencial cristalino, consiste em superpor densidades ou potenciais coulombianos atômicos esfericamente simétricos, disponíveis através de cálculos autoconsistentes como o de Herman e Skillman³:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_n \rho_n^{AT}(|\vec{r}-\vec{r}_n|) \\ c(\vec{r}) &= \sum_n c_n^{AT}(|\vec{r}-\vec{r}_n|) \end{aligned} \quad (17)$$

Dentro da esfera p , a densidade $MT^* \bar{\rho}_p(\mathbf{r})$ e o potencial coulombiano $MT \bar{c}_p(\mathbf{r})$ são as médias esféricas das funções (17) em torno de \vec{r}_p :

$$\bar{f}_p(\mathbf{r}) = f_p^{AT}(\mathbf{r}) + \sum_{n \neq p} 1/2rd_n \int_{|d_n-r|}^{|d_n+r|} x f(x) dx, \quad \vec{d}_n = \vec{r}_p - \vec{r}_n \quad (18)$$

onde o segundo termo à direita é a média esférica da superposição das funções atômicas centradas nos demais sítios n da rede.

O potencial de exchange nessa mesma esfera é calculado a partir da densidade MT com base numa aproximação tipo Slater⁴,

$$\bar{E}_p(\mathbf{r}) = -6\alpha_p \left[3/8\pi \bar{\rho}_p(\mathbf{r}) \right]^{1/3}, \quad (19)$$

onde para α_p , além da unidade, são também usados o valor de Kohn e Sham⁵ ou as médias atômicas de Schwarz⁶.

A constante \bar{V}_0 costuma ser feita igual à média espacial de $V(\vec{r})$ na região interesférica. Em decorrência de sua propriedade de superposição, o potencial coulombiano médio nessa região pode ser obtido imediatamente de

$$\bar{c}_0 = \Omega_0^{-1} \sum_p \left\{ 4\pi \int_0^\infty r^2 c_p^{AT}(\mathbf{r}) dr - 4\pi \int_0^{R_p} r^2 \bar{c}_p(\mathbf{r}) dr \right\} \quad (20)$$

(onde a soma em p compreende os átomos de uma célula primitiva); contudo, para calcular a média \bar{E}_0 seria requerida uma integração tridimensional, já que $E(\vec{r}) = E[\rho^{1/3}(\vec{r})]$ é um potencial local; numericamente cara e de precisão insatisfatória, essa integração é em geral descartada em favor da aproximação

$$\bar{E}_0 = -6\alpha_0 \left[3/8\pi \bar{\rho}_0 \right]^{1/3}, \quad (21)$$

* "muffin-tin"; médias MT são indicadas por uma barra superior.

onde $\bar{\rho}_0$ é a densidade eletrônica média em Ω_0 ,

$$\bar{\rho}_0 = \Omega_0^{-1} \sum_P \left\{ Z_P - 4\pi \int_0^{R_P} r^2 \bar{\rho}_P(r) dr \right\}, \quad (22)$$

(Z_P = número atômico do átomo em \vec{r}_P), e α_0 é o valor empregado para α nessa região.

Procedimentos alternativos propostos, por exemplo para tratar o potencial coulombiano em cristais iônicos⁷, ou formas diversas de estabelecer a constante \bar{V}_0 , pouco se afastam, em linhas gerais, daquele apresentado acima.

I.3 CORREÇÕES À APROXIMAÇÃO MUFFIN-TIN

A hipótese mais frágil da aproximação MT está na atribuição de um valor constante ao potencial na região interesférica. É de se esperar que essa aproximação se torne mais precária na medida em que aumenta a fração do volume cristalino onde ela é empregada. Num cristal de estrutura zinc-blende, como o que é objeto de estudo neste trabalho, ainda que as esferas dos átomos imediatamente vizinhos sejam escolhidas de forma a se tangenciarem, a razão Ω_0/Ω é da ordem de 60%. Nesses casos, descontinuidades significativas $\bar{V}_P(R_P) - \bar{V}_0$ criadas nas superfícies das esferas apontam a necessidade de introduzir correções à aproximação MT. Tais correções compreendem termos não esféricos suprimidos em $\bar{V}_P(r < R_P)$, de menor importância⁸, e desvios à constante \bar{V}_0 . Estes últimos são facilmente incluídos no cômputo da matriz secular H_{ij} : se $V(\vec{r})$ é conservado na parcela da integral (7) efetuada sobre Ω_0 , os termos contendo \bar{V}_0 na equação (8) são abandonados, e a ela precisa ser acrescentado o elemento de matriz

$$v_{ij}^0 = \int_{\Omega_0} \phi^*(\vec{k}_i) v(\vec{r}) \phi(\vec{k}_j) d\vec{r} . \quad (23)$$

Mas nessa região do cristal as APW's são ondas planas cujos vetores de onda obedecem à restrição (5), logo a expressão acima pode ser reescrita como

$$v_{ij}^0 = v_0(\vec{g}) = \int_{\Omega_0} v(\vec{r}) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} , \quad \vec{g} = \vec{k}_j - \vec{k}_i \quad (24)$$

isto é, os elementos de matriz v_{ij}^0 são coeficientes de Fourier do potencial cristalino.

Como no cálculo do potencial constante ($\bar{v}_0 = v^0(\vec{g}=0)/\Omega_0$), a existência no potencial cristalino de uma função local $E[\rho(\vec{r})]$ impede o cálculo exato das componentes de exchange em (24). O termo coulombiano c_{ij}^0 é obtido na forma usual (já empregada para calcular \bar{c}_0 na equação (20)), isto é, subtraindo da integral sobre todo o cristal as integrais nas regiões esféricas, e sua expressão final é

$$c_{ij}^0 = \sum_p 4\pi/g e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}_p} \left\{ \int_0^\infty x c_p^{AT}(x) \text{sen}(gx) dx - \int_0^{R_p} x \bar{c}_p(x) \text{sen}(gx) dx \right\} . \quad (25)$$

Rezende e Ferreira⁸ deram ao termo de exchange um tratamento aproximado, linearizando a dependência de $E_0(\vec{r})$ com a densidade local $\rho(\vec{r})$,

$$E_0(\vec{r}) = E[\rho^{1/3}(\vec{r})] \cong E(\bar{\rho}_0) + \partial E / \partial \rho |_{\bar{\rho}_0} [\rho(\vec{r}) - \bar{\rho}_0] .$$

A essa parcela linear do potencial de exchange pode ser novamente aplicado o princípio de superposição, e suas componentes de Fourier valem

$$E_{ij}^0 = (\bar{E}_0 - \partial E / \partial \rho |_{\bar{\rho}_0}) \int_{\Omega_0} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r} - \partial E / \partial \rho |_{\bar{\rho}_0} \int_{\Omega_0} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (26)$$

(a primeira integral acha-se explicitada na seção III.3, e as componentes de Fourier da densidade eletrônica são obtidas como na equação (25)).

I.4 A NECESSIDADE DE AUTOCONSISTÊNCIA

A construção de um potencial MT pode envolver certo grau de arbitramento; é o caso, por exemplo, da razão a escolher entre os raios das regiões esféricas em cristais não monoatômicos, para a qual não existe um critério ótimo. Diferentes configurações decorrem estabelecendo esses raios de forma a empatar os potenciais nas superfícies das esferas, minimizar suas descontinuidades em relação ao potencial constante em Ω_0 , maximizar a carga eletrônica contida nas esferas ou escolhendo-os proporcionais aos raios atômicos, por exemplo.

É de se supor, em princípio, que a maior ou menor propriedade da aproximação MT para o potencial de determinado composto se meça pela estabilidade dos resultados frente a variações nos parâmetros arbitrados. Ora, a experiência acumulada em cálculos levados a efeito por pesquisadores deste Instituto^{9,10,11}, visando em sua maior parte a compostos semicondutores, tem reiteradamente revelado a existência de instabilidades associadas à escolha de parâmetros como a citada relação entre os raios das esferas ou ao tratamento do tipo de ligação suposto existir entre os átomos do cristal. Por esse tratamento, estamos nos referindo à possibilidade de emprestar às ligações um caráter mais ou menos iônico, mediante superpor potenciais atômicos autoconsistentes calculados para configurações parcial ou totalmente iônicas dos átomos em questão. Essa possibilidade é explorada, por exemplo, no estabelecimento do potencial cristalino de um

composto tipicamente iônico, como o KCl ⁷, onde um termo de Madelung pode mesmo ser tratado separadamente; mas seu significado não é ainda muito claro em outras situações, onde seu emprego determina, contudo, substanciais alterações nos resultados¹¹; inexistente um critério para atribuir dado grau de ionicidade aos átomos a reunir, por exemplo, num cristal de GaAs, senão aquele que o vincularia à excelência dos resultados - caracterizando-o então como um parâmetro ajustável na teoria.

A introdução de correções não-MT ao potencial fora das esferas deve subtrair grande parcela da responsabilidade recaída sobre a escolha dos raios, na medida em que descaracteriza essas fronteiras ao restabelecer, praticamente, a continuidade de $V(\vec{r})$ (fica seu significado no que concerne à natureza composta das funções APW).

Ainda assim, a determinação "ad hoc" do potencial cristalino implica numa distribuição de cargas arbitrária, que não necessariamente assemelha-se àquela existente no material em estudo. A simulação do cristal por uma superposição de funções de átomos (ou íons) livres só pode ser entendida como uma aproximação de partida para o problema, já que não se dispõe, então, de mais informação. Uma vez resolvida a equação de Schrödinger, contudo, a informação adicional contida na equação (16) torna-se acessível: a densidade eletrônica pode ser reobtida somando-se as probabilidades $|\psi_i|^2$ sobre os estados ocupados ao longo da zona de Brillouin. Uma comparação entre essa densidade e aquela empregada na partida permite avaliar a excelência da proposta inicial. Pode-se dizer que uma solução não consistente simultaneamente com as equações (1) e (16) não reflete toda a informação básica disponível sobre o problema. Soluções autoconsistentes são obtidas num cálculo iterativo no qual a equação de Poisson é resolvida para a densidade da equação (16) e o novo potencial reinjetado na equação de Schrödinger. Considerações como a atribuição de um caráter parcialmente iônico às ligações atômicas, antes citada, passam a ter significado apenas na medida em que abre-

viem o processo iterativo, isto é, medem-se pela aproximação que produzam entre a partida e a configuração autoconsistente.

O advento de computadores mais rápidos tornou viável a edição de tais cálculos autoconsistentes, mas o procedimento então adotado não explora plenamente as possibilidades do método, visto que a aproximação MT do potencial cristalino foi neles mantida¹⁰ ou correções a ela só introduzidas no final, isto é, sobre a configuração MT autoconsistente⁷.

Desse procedimento pode-se dizer que se mantêm as restrições já feitas à aproximação MT no tratamento de materiais de estrutura pouco empacotada; também parece pouco provável, nesses casos, que a autoconsistência confira maior estabilidade às soluções frente a diferentes raios das regiões esféricas. Por outro lado, e proporcionalmente a sua relevância, a inclusão não autoconsistente de correções ao potencial MT convergido pode ser interpretada como devolvendo o problema a seu estágio inicial, ao retirar da solução seu caráter autoconsistente.

Posto que permanecessem em aberto, portanto, as possibilidades do método APW frente a um tratamento mais completo, estabeleceu-se como objetivo deste trabalho determinar até que ponto são relevantes as transferências de carga promovidas por um cálculo não-muffin-tin autoconsistente no GaAs, um material tipicamente sensível¹¹ a diferentes opções na construção do potencial cristalino. A formulação do processo autoconsistente e sua aplicação ao GaAs são discutidas nos capítulos seguintes.

II.1 INTRODUÇÃO

A dificuldade fundamental da resolução autoconsistente consiste em integrar razoavelmente as autofunções eletrônicas da equação (16),

$$\rho(\vec{r}) = \int_{\text{ZB}} \sum_{\substack{\text{est. ocup.} \\ \text{em } \vec{k}}} |\Psi(\vec{r}, \vec{k}, e)|^2 d\vec{k},$$

o que precisa ser feito a cada iteração. A tarefa é formidável, na medida em que essa integral pressupõe o conhecimento das autofunções da equação de Schrödinger ao longo da zona de Brillouin, e em que tanto a integração como a descrição de ρ na célula unitária do cristal envolvem o problema de se representar satisfatoriamente funções definidas num domínio tridimensional por seu valor num conjunto limitado de pontos aí escolhidos. Ainda hoje, e consideradas disponíveis facilidades computacionais médias, a condição de viabilidade de aplicação do processo autoconsistente impõe sérias restrições à precisão com que a equação (16) pode ser tratada numericamente.

De um lado, integrações em reticulados tridimensionais são proibitivas, a menos que as autofunções Ψ sejam aproximadas na zona de Brillouin por uma expansão do tipo $\vec{k} \cdot \vec{p}^{10}$; um encaminhamento alternativo foi seguido neste trabalho, e será discutido explicitamente na seção II.4.

Qualquer que seja a opção escolhida para integrar no espaço recíproco, o problema permanece impraticável se se pretender algo como o estabelecimento de um conjunto de valores de $\rho(\vec{r})$ em pontos discretos distribuídos densamente na célula primitiva

do cristal.

A dificuldade é contornada aproximando-se a densidade $\rho(\vec{r})$ por sua média MT $\bar{\rho}(\vec{r})$ - um procedimento tipicamente empregado em cálculos autoconsistentes. Os cálculos necessários à obtenção de $\bar{\rho}(\vec{r})$ são bastante simples, mas essa simplificação tem seu preço. Em primeiro lugar, conforme apontado por Ferreira e colaboradores¹², ela desloca o potencial coulombiano nas regiões esféricas em relação ao da região intersticial. Em segundo lugar, por reduzir a informação sobre ρ na região intersticial a uma constante (obtida impondo a condição de neutralidade da célula unitária do cristal), essa aproximação impede que correções não-MT ao potencial de exchange sejam consideradas, ainda que em primeira ordem, como apresentado na seção I.3.

Ferreira e colaboradores¹² estudaram a primeira das objeções acima referidas, e calcularam as correções a adicionar ao potencial coulombiano para fazê-lo corresponder a uma densidade autoconsistente não-MT. Sua técnica para cristais baseia-se em simular $\rho(\vec{r})$ através de um modelo analítico $n(\vec{r})$ obtido de potenciais atômicos tipo Yukawa, e impondo a condição $\bar{n}(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r})$. Reservamos uma seção do capítulo III ao resumo dessa proposta.

Reportando-nos aos cálculos autoconsistentes até então desenvolvidos, verificamos que, além da aproximação MT para o potencial cristalino, contam eles com uma fonte adicional de erro por operarem com uma densidade de carga também em forma MT. Neste trabalho, decidimos investigar parceladamente o efeito de correções autoconsistentes a um e a outro. No presente capítulo, além dos demais aspectos do método, analisamos os resultados obtidos quando o potencial cristalino com correções não-MT a sua parcela coulombiana é autoconsistido para uma densidade de carga MT. No capítulo III, avaliamos o efeito sobre esses resultados quando correções à densidade MT são introduzidas, também autoconsistentemente, com base num processo alternativo ao proposto por Ferreira e colaboradores.

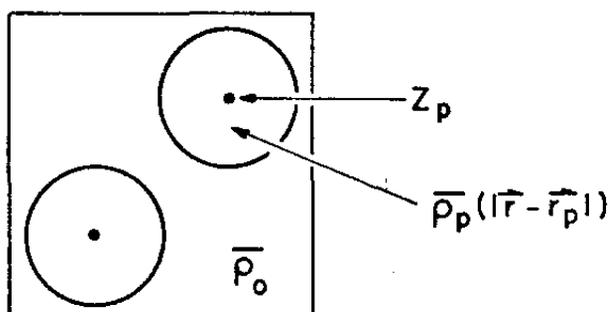
Quanto ao potencial de exchange, nada pode ser feito se o

comportamento explícito de $\rho(\vec{r})$ na região intersticial não fôr reobtido a cada iteração. Ora, como já comentado no capítulo anterior, ainda que a aproximação MT seja suficiente para descrever o exchange, a determinação da média \bar{E}_0 depende ainda do conhecimento de $\rho(\vec{r})$, ou então é incorretamente efetuada pela equação (21). A maior ou menor importância do potencial de exchange em Ω_0 para a determinação das bandas do GaAs deverá influir na qualidade dos resultados obtidos neste trabalho.

II.2 CÁLCULO DO POTENCIAL CRISTALINO

A configuração MT de carga de que se dispõe ao cabo de cada iteração, autoconsistente foi representada esquematicamente na figura abaixo: no volume Ω da célula primitiva do cristal se acham compreendidos Z_1 e Z_2 prótons descritos como cargas nucleares puntiformes que ocupam os centros \vec{r}_p das respectivas es

Fig. 1



feras atômicas; em cada uma dessas esferas, a resolução aproximada da equação (16) dispõe elétrons distribuídos conforme densidades esfericamente simétricas $\bar{\rho}_p(|\vec{r} - \vec{r}_p|)$; o restante da célula, de volume $\Omega_0 = \Omega - \Omega_1 - \Omega_2$, é ocupado uniformemente por um gás eletrônico de densidade $\bar{\rho}_0$ estabelecida pela condição de neutralidade da célula primitiva:

$$\bar{\rho}_0 \Omega_0 = \sum_p \left\{ Z_p - 4\pi \int_0^R r^2 \bar{\rho}_p(r) dr \right\}, \quad (27)$$

onde os R_p são os raios das regiões esféricas.

Para efeito de cálculo do potencial coulombiano, a linearidade da equação de Poisson permite redefinir essa configuração pela superposição indicada abaixo,

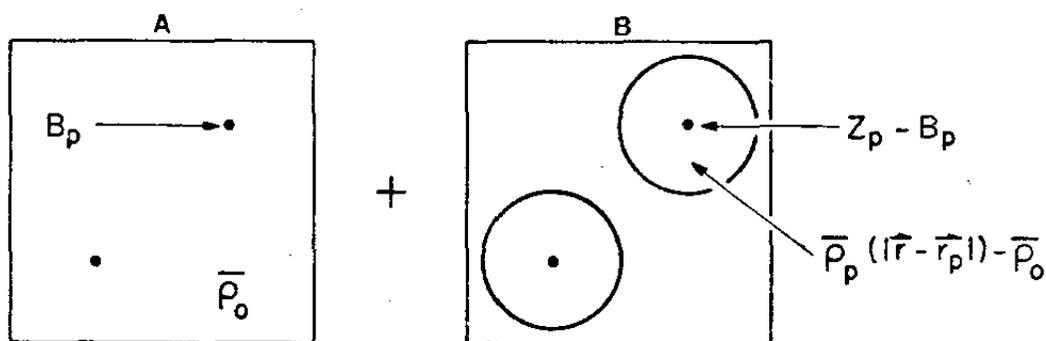


Fig. 2

isto é, por uma rede de cargas puntiformes equivalentes a B_p prótons nos \vec{r}_p , imersa numa geléia eletrônica uniforme de densidade $\bar{\rho}_0$ tal que

$$(B_1 + B_2)/\Omega = \bar{\rho}_0, \quad (28)$$

mais uma rede de esferas neutras contendo $Z_p - B_p$ prótons nos centros, envolvidos por um gás eletrônico de densidade esfericamente simétrica $\bar{\rho}_p (|\vec{r} - \vec{r}_p|) - \bar{\rho}_0$; imposta a neutralidade da segunda rede,

$$Z_p - B_p = 4\pi \int_0^{R_p} r^2 [\bar{\rho}_p(r) - \bar{\rho}_0] dr, \quad p = 1, 2 \quad (29)$$

ficam os B_p determinados por estas e pela equação (28), de forma a satisfazer automaticamente à equação (27).

A parcela coulombiana do potencial de um elétron na configuração MT é então a superposição dos termos coulombianos para as configurações A e B.

Para calcular o potencial em A, escrevemos o potencial de um elétron no campo criado por outro elétron distante de r como

$$(2/r) e^{-Kr} \quad (30)$$

e passamos ao limite $K \rightarrow 0$ uma vez construído o potencial devido a todo o cristal.

A contribuição a $C_A(\vec{r})$ da geléia eletrônica de densidade $\bar{\rho}_0$ vale:

$$\begin{aligned} c_G(\vec{r}) &= \int_{\text{crist}} \bar{\rho}_0 \frac{2}{(|\vec{r}' - \vec{r}|)} e^{-K|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' = \\ &= 8\pi \bar{\rho}_0 \int_0^\infty x e^{-Kx} dx = 8\pi \bar{\rho}_0 / K^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Para calcular a contribuição das cargas puntiformes, translações fundamentais da rede serão representadas por vetores $\vec{\ell}$ num sistema com origem no centro do átomo tipo 1 de uma célula primitiva escolhida; assim, os centros dos átomos 2 estão situados em pontos

$$\vec{\ell} + \vec{r}_0,$$

onde \vec{r}_0 é o vetor que localiza o átomo 2 na célula-origem. Os prótons B_p contribuem para a energia potencial coulombiana de um elétron em \vec{r} na célula-origem com

$$\begin{aligned} c_+(\vec{r}) &= \sum_{\vec{\ell}} \left\{ c_1(|\vec{\ell} - \vec{r}|) + c_2(|\vec{\ell} + \vec{r}_0 - \vec{r}|) \right\} \\ &= -2 \sum_{\vec{\ell}} \left\{ B_1 \frac{e^{-K|\vec{\ell} - \vec{r}|}}{|\vec{\ell} - \vec{r}|} + B_2 \frac{e^{-K|\vec{\ell} + \vec{r}_0 - \vec{r}|}}{|\vec{\ell} + \vec{r}_0 - \vec{r}|} \right\}. \end{aligned} \quad (32)$$

O potencial coulombiano MT no interior da esfera 1 é aproximado pela média esférica dessas contribuições em torno de $\vec{r} = 0$, mediante emprego da equação (18),

$$\bar{c}_+(r \leq R_1) = \sum_{\vec{\ell}} \left\{ (2r\ell)^{-1} \int_{\ell-r}^{\ell+r} x C_1(x) dx + \right.$$

$$+ (2r|\vec{\ell} + \vec{r}_0|)^{-1} \int_{x_1}^{x_2} x c_2(x) dx \} , \quad (33)$$

onde $x_1 = |\vec{\ell} + \vec{r}_0| - r$ e $x_2 = |\vec{\ell} + \vec{r}_0| + r$, resultando

$$\begin{aligned} \bar{c}_+(r \leq R_1) = & - 2B_1 \exp(-Kr)/r - 2 \sinh(Kr)/Kr \cdot \\ & \cdot \left\{ B_1 \sum_{\vec{\ell} \neq 0} \exp(-K\ell)/\ell + B_2 \exp(-Kr_0)/r_0 + \right. \\ & \left. + B_2 \sum_{\vec{\ell}=0} \exp(-K|\vec{\ell} + \vec{r}_0|)/|\vec{\ell} + \vec{r}_0| \right\} . \quad (34) \end{aligned}$$

As somas sobre a rede cristalina na equação acima têm seu tratamento numérico facilitado, uma vez convertidas em somas na rede recíproca, através do método de Ewald¹³:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{\ell} \neq 0} \exp(-K\ell)/\ell = & 4\pi/\Omega k^2 + K + \\ & + \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ 4\pi/\Omega \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{\exp[-(g^2 + k^2)/4G^2]}{g^2 + k^2} - 2G/\sqrt{\pi} - \pi/\Omega G^2 \right\} \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{\ell}=0} \exp(-K|\vec{\ell} + \vec{r}_0|)/|\vec{\ell} + \vec{r}_0| = & 4\pi/\Omega k^2 - \exp(-Kr_0)/r_0 + \\ & + \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ 4\pi/\Omega \sum_{\vec{g} \neq 0} \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}_0) \frac{\exp[-(g^2 + k^2)/4G^2]}{g^2 + k^2} - \pi/\Omega G^2 \right\} , \end{aligned}$$

onde representamos por \vec{g} as translações na rede recíproca.

Substituídas essas expressões na equação (34), e adicionando esse termo à contribuição da geléia eletrônica calculada na equação (31), passamos ao limite $K \rightarrow 0$, obtendo

$$\bar{c}^A(r \leq R_1) = - 2B_1/r - 2 [B_1 M(\vec{0}) + B_2 M(\vec{r}_0)] - 4\pi \bar{\rho}_0 r^2/3 ,$$

onde

$$M(\vec{r}_0) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ 4\pi/\Omega \sum_{\vec{g} \neq 0} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_0) \exp(-g^2/4G^2)/g^2 - \pi/\Omega G^2 \right\}$$

$$M(\vec{0}) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ 4\pi/\Omega \sum_{\vec{g} \neq 0} \exp(-g^2/4G^2)/g^2 - 2G/\sqrt{\pi} - \pi/\Omega G^2 \right\}. \quad (36)$$

Se invertemos o sistema de coordenadas e deslocamos sua origem de forma a coincidir com o centro do átomo tipo 2, uma expressão equivalente é obtida para $\bar{C}^A(r \leq R_2)$, e podemos escrever genericamente

$$\bar{C}_p^A(r) = -2B_p/r - 2 \sum_{q=1,2} B_q M(\vec{r}_{pq}) - 4\pi\bar{\rho}_0 r^2/3, \quad (37)$$

onde r tem sua origem no centro do átomo p .

O potencial coulombiano no interior das esferas é completado superpondo-se a $\bar{C}_p^A(r)$ aquele devido à configuração B , de obtenção imediata,

$$\bar{C}_p^B(r) = -2(Z_p - B_p)/r + 8\pi/r \int_0^r r^2 [\bar{\rho}_p(r) - \bar{\rho}_0] dr +$$

$$+ 8\pi \int_r^{R_p} r [\bar{\rho}_p(r) - \bar{\rho}_0] dr, \quad (38)$$

e temos finalmente

$$\bar{C}_p(r) = -2Z_p/r + 8\pi/r \int_0^r r^2 \bar{\rho}_p(r) dr + 8\pi \int_r^{R_p} r \bar{\rho}_p(r) dr -$$

$$- 2 \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) - 4\pi\bar{\rho}_0 R_p^2. \quad (39)$$

Na região interesférica, o potencial é tratado via suas componentes de Fourier, como discutido na seção I.3:

$$c_0(\vec{g}) = \int_{\Omega_0} c(\vec{r}) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \int_{\Omega} c(\vec{r}) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} -$$

$$-\sum_p \int_{\Omega_p} c_p(\vec{r}) \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}) d\vec{r} . \quad (40)$$

Nessa região, o potencial da configuração B é nulo, logo a função $C(\vec{r})$ a integrar é

$$c(\vec{r}) = \lim_{k \rightarrow 0} \left\{ 8\pi\bar{\rho}_0/k^2 - 2B_1 \sum_{\vec{\ell}} \exp(-k|\vec{\ell} - \vec{r}|)/|\vec{\ell} - \vec{r}| - \right. \\ \left. - 2B_2 \sum_{\vec{\ell}} \exp(-k|\vec{\ell} + \vec{r}_0 - \vec{r}|)/|\vec{\ell} + \vec{r}_0 - \vec{r}| \right\} . \quad (41)$$

Na primeira integral à direita da equação (40), termos como

$$\sum_{\vec{\ell}} \int_{\Omega} f(|\vec{r} - \vec{\ell} - \vec{r}_p|) \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}) d\vec{r}$$

($\vec{r}_1 = \vec{0}$, $\vec{r}_2 = \vec{r}_0$) são transformados em

$$\sum_{\vec{\ell}} \int_{\Omega} f(x) \exp[i\vec{g}\cdot(\vec{x} + \vec{\ell} + \vec{r}_p)] d\vec{x} = \\ = \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}_p) \sum_{\vec{\ell}} \exp(i\vec{g}\cdot\vec{\ell}) \int_{\Omega} f(x) \exp(i\vec{g}\cdot\vec{x}) d\vec{x} = \\ = \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}_p) \int_{\text{crist}} f(x) \exp(i\vec{g}\cdot\vec{x}) d\vec{x} ,$$

e ficamos com

$$\int_{\Omega} c(\vec{r}) \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}) d\vec{r} = \lim_{k \rightarrow 0} \left\{ 8\pi\bar{\rho}_0/k^2 \int_{\Omega} \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}) d\vec{r} - \right. \\ \left. - 2 \sum_p B_p \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}_p) \int_{\text{crist}} [\exp(-Kx)/x] \exp(i\vec{g}\cdot\vec{x}) d\vec{x} \right\} = \\ = \lim_{k \rightarrow 0} \left\{ 8\pi\Omega\bar{\rho}_0/k^2 \delta(\vec{g}, \vec{0}) - 8\pi/(g^2 + k^2) \sum_p B_p \exp(i\vec{g}\cdot\vec{r}_p) \right\} = \quad (42)$$

$$= 8\pi/g^2 \sum_p B_p \left[\delta(\vec{g}, \vec{0}) - \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) \right]. \quad (42)$$

Termos não esfericamente simétricos de $C(\vec{r})$ no interior das esferas são desprezados, e a soma de integrais à direita da equação (40) é completada com potenciais na aproximação MT obtidos na equação (39):

$$\begin{aligned} \sum_p \int_{\Omega_p} c_p(\vec{r}) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} &\cong \sum_p \int_{\Omega_p} \bar{c}_p(r) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \\ &= 8\pi/g^2 \sum_p \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) \left\{ B_p [\cos(gR_p) - 1] + \right. \\ &+ \left. [\sin(gR_p) - gR_p \cos(gR_p)]/g \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) - 2\pi/3g^3 \cdot \right. \\ &\cdot \left. \left[(6gR_p - g^3R_p^3) \cos(gR_p) + (3g^2R_p^2 - 6) \sin(gR_p) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (43)$$

Finalmente, das equações (39, 41 e 42),

$$\begin{aligned} c_o(\vec{g} \neq \vec{0}) &= 8\pi/g^2 \sum_p \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) \left\{ 2\pi\bar{\rho}_o/3g^3 \cdot \right. \\ &\cdot \left. \left[(6gR_p - g^3R_p^3) \cos(gR_p) + (3g^2R_p^2 - 6) \sin(gR_p) \right] - B_p \cos(gR_p) - \right. \\ &\left. - \left[\sin(gR_p) - gR_p \cos(gR_p) \right]/g \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) \right\}, \end{aligned} \quad (44a)$$

com

$$\begin{aligned} c_o(\vec{g} = \vec{0}) &= \Omega_o \bar{c}_o = 4\pi \sum_p \left\{ B_p R_p^2 - 2R_p^3/3 \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) + \right. \\ &\left. + 4\pi\bar{\rho}_o R_p^5/15 \right\}. \end{aligned} \quad (44b)$$

Resta o termo de exchange; ele é calculado em função da densidade eletrônica autoconsistente com base na aproximação

$$E(\vec{r}) = -6\alpha \left[3/8\pi \rho(\vec{r}) \right]^{1/3}.$$

Conforme discutido na seção anterior, o fato de essa densidade ser obtida em forma MT implica em que a mesma aproximação é repassada ao exchange, isto é,

$$\bar{E}_p(r) = -6\alpha_p \left[\frac{3}{8\pi} \bar{\rho}_p(r) \right]^{1/3} \quad (45a)$$

$$\bar{E}_o = -6\alpha_o \left[\frac{3}{8\pi} \bar{\rho}_o \right]^{1/3}, \quad (45b)$$

com o agravante de que as duas expressões acima estabelecem \bar{E} em função de densidades médias, já que a estas se resume a informação disponível sobre $\rho(\vec{r})$.

O potencial cristalino nas regiões esféricas é a soma das equações (39) e (45a),

$$\bar{V}_p(r) = \bar{C}_p(r) + \bar{E}_p(r);$$

suas componentes de Fourier $V_o(\vec{g})$ na região intersticial são obtidas somando às equações (44a) e (44b), respectivamente,

$$\begin{aligned} E_o(\vec{g} \neq \vec{0}) &= \bar{E}_o \int_{\Omega_o} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \\ &= -4\pi \bar{E}_o / g^3 \sum_p \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) \left[\text{sen}(gR_p) - gR_p \cos(gR_p) \right] \end{aligned} \quad (46a)$$

e

$$E_o(\vec{g}=\vec{0}) = \bar{E}_o \int_{\Omega_o} d\vec{r} = \Omega_o \bar{E}_o. \quad (46b)$$

Em síntese, a cada iteração autoconsistente a função $\bar{\rho}_p(r)$, tabelada num conjunto de valores de r , é lançada nas equações (28) e (29) para determinar as constantes B_p , e o potencial cristalino estabelecido mediante as equações (39), (44), (45) e (46). Cabe observar que na iteração de partida se dispõe de uma densidade eletrônica não reduzida à forma MT, o que permitiria, por exemplo, considerar componentes de Fourier do exchange numa aproximação linear. Tal procedimento implicaria tão somente em

deslocar o ponto de partida do cálculo autoconsistente, talvez no sentido de afastá-lo da solução final, já que nesta última a carga é MT; além disso, implicaria em quebrar a homogeneidade do tratamento dado à carga e ao potencial cristalinos, prejudicando a interpretação de sua evolução autoconsistente. A densidade de partida foi, portanto, posta em forma MT.

II.3 CÁLCULO DA DENSIDADE ELETRÔNICA

Na equação (16), $|\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E)|^2$ é a densidade de probabilidade de que um elétron da célula primitiva se ache em \vec{r} , no autoestado (\vec{k}, E) , isto é, a integral de $\rho(\vec{r})$ sobre o volume Ω dessa célula é o número total de elétrons nela contido ($Z_1 + Z_2$ pela notação da seção anterior). O significado operacional dessa equação se torna mais aparente se consideramos a sequência obedecida na determinação dos autoestados Ψ :

- um conjunto de pontos é selecionado para integração na zona de Brillouin (essa integração será discutida explicitamente na seção II.4); o grupo de ponto de cada vetor \vec{k} e suas representações irredutíveis são estabelecidos;

- em cada ponto, parte dos autoestados ocupados - aqueles que não prescindem de determinação autoconsistente - são calculados representação por representação, resolvendo a equação de Schrödinger.

A equação (16) é então reescrita como

$$\rho(\vec{r}) = \rho^c(\vec{r}) + \sum_{ZB} w(\vec{k}) \sum_{E_\alpha(\vec{k})} 2n_\alpha |\Psi_I^\alpha(\vec{r}, \vec{k}, E)|^2, \quad (47)$$

onde $w(\vec{k})$ são eventuais pesos estatísticos atribuídos aos pontos \vec{k} ; $2n_\alpha$ é a multiplicidade do autoestado de energia $E_\alpha(\vec{k})$, suposto degenerado em spin (n_α é a dimensão da representação irred-

tível α , o índice I é qualquer); $\rho^c(\vec{r})$ é a densidade de carga correspondente a estados "congelados" na autoconsistência.

Além de

$$\sum_{ZB} w(\vec{k}) = 1 ,$$

a equação (47) pressupõe, portanto, a normalização

$$\int_{\Omega} |\Psi_I^\alpha(\vec{r}, \vec{k}, E)|^2 d\vec{r} = 1 . \quad (48)$$

Com o propósito de simplificar a notação das próximas equações, atribuiremos aos quadrivetores (\vec{k}_i, J) da expansão (12) de Ψ_I^α em SAPW's um conjunto de índices únicos j , bem como deixaremos de explicitar o índice de parceiro I. Aquela expansão passa a ser representada como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{k}, E) = \sum_i A_i^\alpha \Phi_j^\alpha . \quad (49)$$

Normalizar as autofunções Ψ^α é determinar constantes $N_{\vec{k}}^\alpha$ tais que

$$\Psi^\alpha(\vec{r}, \vec{k}, E) = (N_{\vec{k}}^\alpha)^{1/2} \sum_i A_i^\alpha \Phi_i^\alpha = \sum_i a_i^\alpha \Phi_i^\alpha \quad (50)$$

obedeçam à equação (48), isto é,

$$N_{\vec{k}}^\alpha = \left(\sum_{ij} (A_i^\alpha)^* N_{ij}^\alpha A_j^\alpha \right)^{-1} , \quad (51)$$

onde

$$N_{ij}^\alpha = \int_{\Omega} (\Phi_i^\alpha)^* \Phi_j^\alpha d\vec{r} . \quad (52)$$

As integrais acima são, portanto, os elementos da matriz de normalização N^α definida através de

$$\sum_{ij} (a_i^\alpha)^* N_{ij}^\alpha a_j^\alpha = 1, \quad (53)$$

onde os a_i^α são os coeficientes já normalizados da equação (50).

Para cada autovalor $E_\alpha(\vec{k})$, o processo de normalização compreende, assim, resolver o sistema (15) (pelo método de triangulação, por exemplo) e calcular as integrais de superposição da equação (52).

Ora, o cálculo de médias MT $\bar{\rho}_p(|\vec{r} - \vec{r}_p|)$ nas esferas não requer o conhecimento explícito dos coeficientes a_i^α , senão apenas de produtos do tipo $a_i^* a_j$, e estes últimos podem ser relacionados diretamente com os elementos H_{ij}^α da matriz secular que satisfaz à equação (13), como demonstraremos a seguir. Posteriormente, lançamos mão do teorema de Feynman-Hellman para mostrar que a matriz de normalização mais acima pode ser obtida derivando a matriz secular que resolve (13) em relação a E. Então a contribuição de $|\Psi^\alpha|^2$ à densidade MT pode ser identificada calculando os termos à esquerda da equação (53) e inspecionando a distribuição do elétron nela representado entre as diferentes regiões do cristal.

Se representamos por C a matriz dos cofatores dos elementos de H^α , isto é,

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}, \quad (54)$$

onde M_{ij} é o menor do elemento H_{ij}^α , então

$$\sum_j H_{ij}^\alpha C_{kj} = \delta_{ik} \det H^\alpha. \quad (55)$$

No autoestado E_α , temos, portanto,

$$\sum_j H_{ij}^\alpha C_{ij} = 0. \quad (56)$$

Seja U uma matriz unitária que diagonaliza H^α , isto é,

$$H^\alpha U = U D, \quad (57)$$

onde D é a matriz diagonal dos autovalores de H^α . Então se um

dos autovalores de H^α for zero, a coluna de U correspondente a esse autovalor é formada pelos coeficientes A_j^α do autovetor Ψ^α , isto é, se $D_{jj} = 0$,

$$U_{ij} = A_i^\alpha, \quad (58)$$

e pela equação (57)

$$\sum_j H_{ij}^\alpha U_{ji} = 0. \quad (59)$$

Segue-se que

$$C_{ij} \propto A_j^\alpha. \quad (60)$$

Analogamente, a hermiticidade de C implica em que

$$C_{kj} \propto U_{kj}^* = (A_k^\alpha)^*, \quad (61)$$

ou seja,

$$C_{ij} \propto (A_i^\alpha)^* A_j^\alpha. \quad (62)$$

As equações (55) e (62) estabelecem que, para valores de $E \neq E_\alpha$, mas muito próximos deste autovalor,

$$(H^\alpha)^{-1}_{ij} = C_{ji} / \det H^\alpha \propto A_i^\alpha (A_j^\alpha)^* = w a_i^\alpha (a_j^\alpha)^*, \quad (63)$$

onde w é uma constante de proporcionalidade. Se este resultado é substituído na equação (53), obtemos que

$$w = \sum_{ij} N_{ij} (H^\alpha)^{-1}_{ji} = N_k^\alpha. \quad (64)$$

Por outro lado, se Ψ^α já se acha normalizada, a probabilidade Q_R^α de que o elétron da equação (53) se ache numa determinada região R em Ω pode ser calculada deslocando o potencial nessa região de uma constante ΔV_R e determinando a variação correspondente ΔE na energia do autoestado: pelo teorema de Feynman-Hellman¹⁴,

$$\lim_{\Delta V_R \rightarrow 0} \Delta E / \Delta V_R = dE/dV_R = \langle \Psi^\alpha | \partial \mathcal{H} / \partial V_R | \Psi^\alpha \rangle = \langle \Psi^\alpha | \partial H^\alpha / \partial V_R | \Psi^\alpha \rangle =$$

$$= \sum_{ij} (a_i^\alpha)^* \partial H_{ij}^\alpha / \partial V_R \quad a_j^\alpha = \langle \Psi^\alpha | \Psi^\alpha \rangle_{\Omega_R} = Q_R^\alpha, \quad (65)$$

onde $\partial/\partial V_R$ está representando derivação em relação a deslocamentos constantes V_R do potencial na região R, mantido constante o autovalor da equação de Schrödinger nessa região.

Para calcular dE/dV_R , consideremos que se E_α é a energia daquele autoestado, então

$$T(E_\alpha, V_R=0) \equiv \left\{ \text{Tr} \left[H(E_\alpha, 0)^{-1} \right] \right\}^{-1} = 0 \quad (66)$$

(essa propriedade e outras da função $[\text{Tr} H^{-1}]^{-1}$ são discutidas pormenorizadamente na seção II.5.1, em conexão com seu emprego na determinação dos autoestados), e

$$T(E_\alpha + dE, dV_R) = T(E_\alpha, 0) + (\partial T / \partial E) dE + (\partial T / \partial V_R) dV_R = 0,$$

onde $\partial/\partial E$ significa derivação com $V_R = 0$.

Segue-se que

$$Q_R^\alpha = dE/dV_R = -(\partial T / \partial V_R) / (\partial T / \partial E) =$$

$$= - \left[\partial (\text{Tr} H^{-1}) / \partial V_R \right] / \left[\partial (\text{Tr} H^{-1}) / \partial E \right]$$

(para simplificar a notação, omitimos o índice α na matriz inversa).

As derivadas acima são obtidas de $H^{-1}H = I$:

$$\partial H^{-1} / \partial \lambda = - H^{-1} (\partial H / \partial \lambda) H^{-1},$$

e ficamos com

$$Q_R^\alpha = - \frac{\text{Tr} [H^{-1} (\partial H^\alpha / \partial v_R) H^{-1}]}{\text{Tr} [H^{-1} (\partial H^\alpha / \partial E) H^{-1}]} ,$$

ou ainda, pela equação (63),

$$Q_R^\alpha = - \frac{\sum_{ij} (a_i^\alpha)^* (\partial H_{ij}^\alpha / \partial v_R) a_j^\alpha}{\sum_{ij} (a_i^\alpha)^* (\partial H_{ij}^\alpha / \partial E) a_j^\alpha} . \quad (67)$$

Da comparação deste resultado com a equação (65), decorre que

$$\sum_{ij} (a_i^\alpha)^* (\partial H_{ij}^\alpha / \partial E) a_j^\alpha = -1 ,$$

ou

$$N_{ij}^\alpha = - \partial H_{ij}^\alpha / \partial E . \quad (68)$$

Para estabelecer a contribuição do elétron em Ψ^α à densidade esfericamente simétrica $4\pi r^2 \bar{\rho}_p(r)$ na esfera p, explicitamos os termos da equação de normalização (53), reescrita como

$$\sum_{ij} (N_k^\alpha)^{-1} N_{ij}^\alpha H_{ji}^{-1} = 1 . \quad (69)$$

Para tanto, reagrupamos os termos do elemento H_{ij}^α da matriz secular (equações (14) e (8)) na forma¹⁵

$$H_{ij}^\alpha = - E A_{ij}^\alpha + B_{ij}^\alpha + V_{ij}^\alpha + \sum_{p,l} C_{ij,l}^{\alpha,p} L_{p,l}(E) , \quad (70)$$

onde

$$A_{ij}^\alpha = (G/n_\alpha) \sum_R [\Gamma_{LM}^\alpha(R)]^* \left\{ \delta(R\vec{k}_j, \vec{k}_i) \Omega - \sum_P 4\pi R_P^2 \exp[i(R\vec{k}_j - \vec{k}_i)] \cdot \right. \\ \left. \cdot j_1(|R\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_P) / |R\vec{k}_j - \vec{k}_i| \right\} ; \quad (70a)$$

$$B_{ij}^{\alpha} = (G/n_{\alpha}) \sum_R \left[\Gamma_{LM}^{\alpha}(R) \right]^* (\vec{k}_i \cdot R\vec{k}_j) \left\{ \dots \right\} ; \quad (70b)$$

$$C_{ij,\ell}^{\alpha,P} = 4\pi(2\ell+1) j_{\ell}(k_i R_P) j_{\ell}(k_j R_P) (G/n_{\alpha}) \sum_R \left[\Gamma_{LM}^{\alpha}(R) \right]^* \cdot \exp\left[i(R\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_P \right] P_{\ell}(\hat{k}_i \cdot R\hat{k}_j) ; \quad (70c)$$

$$L_{P,\ell}(E) = R_P^2 u'_{P,\ell}(R_P) / u_{P,\ell}(R_P) = R_P^2 (d/dr) \left[\ln u_{P,\ell}(r) \right]_{r=R_P} \quad (70d)$$

e onde

$$\begin{aligned} v_{ij}^{\alpha} &= (G/n_{\alpha}) \sum_R \left[\Gamma_{LM}^{\alpha}(R) \right]^* \int_{\Omega_0} \exp\left[i(R\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r} \right] v(\vec{r}) d\vec{r} = \\ &= (G/n_{\alpha}) \sum_R \left[\Gamma_{LM}^{\alpha}(R) \right]^* v_0(\vec{g} = R\vec{k}_j - \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (70e)$$

foi incluído com base na discussão da seção I.3 (as expressões para $v_0(\vec{g}) = C_0(\vec{g}) + E_0(\vec{g})$ estão desenvolvidas na seção II.2).

A disposição de H_{ij}^{α} na forma da equação (70) tem significado operacional, em função de seu tratamento numérico na determinação dos autoestados: o cálculo dos coeficientes A, B e C depende apenas da estrutura cristalina e da representação α considerada (via um conjunto de quadrivetores e operadores de projeção). As funções $L_{P,\ell}(E)$ contêm a dependência das soluções da equação radial (3) em cada esfera no potencial $\bar{V}(|\vec{r} - \vec{r}_P|)$ e na energia. Finalmente, para um dado potencial cristalino (isto é, em cada iteração) funções $f_p(g)$ em

$$v_0(\vec{g}) = \sum_p \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) f_p(g) \quad (71)$$

(veja equações 44 e 46) são tabeladas num conjunto de inteiros

$$h_i^2 = (a/2\pi)^2 g_i^2$$

e os termos v_{ij}^{α} calculados pelas equações (70e) e (71).

A dependência de H_{ij}^α em energia se faz explicitamente através do termo $-E A_{ij}^\alpha$ e implicitamente nas funções $L_{p,l}$; das equações (68) e (69) segue-se que

$$N_{ij}^\alpha = A_{ij}^\alpha + \sum_{p,l} C_{ij,l}^{\alpha,p} \left[-\partial L_{p,l} / \partial E \right]_{E \cong E^\alpha} \quad (72)$$

Mantendo constante o potencial com que é resolvida a equação radial (3) na esfera p , é facilmente demonstrado (subtraindo de (3) a equação para uma nova $u_{p,l}(E + \Delta E)$ e passando ao limite $\Delta E \rightarrow 0$) que

$$-\partial L_{p,l} / \partial E = \left[u_{p,l}(R_p) \right]^{-2} \int_0^R r^2 u_{p,l}^2(r) dr \quad (73)$$

A equação de normalização (69) fica, assim,

$$\begin{aligned} (N_{\vec{k}}^\alpha)^{-1} \sum_j A_{ij}^\alpha H_{ji}^{-1} + (N_{\vec{k}}^\alpha)^{-1} \sum_{p,l} \sum_j C_{ij,l}^{\alpha,p} H_{ji}^{-1} \left[u_{p,l}(R_p) \right]^{-2} \cdot \\ \cdot \int_0^R r^2 u_{p,l}^2(r) dr = 1, \end{aligned} \quad (74)$$

ou ainda

$$Q_0^\alpha + \sum_{p,l} Q_{p,l}^\alpha = 1, \quad (74a)$$

onde Q_0^α é a probabilidade de que o elétron em $\Psi^\alpha(\vec{k})$ se ache fora das esferas, e $Q_p^\alpha = \sum_l Q_{p,l}^\alpha$ a probabilidade de que se ache na esfera do átomo p ; as parcelas $Q_{p,l}^\alpha$ são as frações dessa última probabilidade associadas com orbitais l .

Alternativamente, essas probabilidades podem ser calculadas pela equação (67):

$$Q_R^\alpha = \sum_{ij} (a_i^\alpha)^* (\partial H_{ij}^\alpha / \partial v_R) a_j^\alpha \dots$$

Por exemplo, a probabilidade Q_p^α é calculada deslocando o potencial da esfera p de $V_p = \text{constante}$. Ora, esse potencial comparece na matriz secular através das derivadas logarítmicas das soluções $u_{p,l}$ da equação radial:

$$\partial H_{ij}^\alpha / \partial V_p = \sum_{\ell} (\partial H_{ij}^\alpha / \partial L_{p,\ell}) (\partial L_{p,\ell} / \partial V_p) = \sum_{\ell} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} \partial L_{p,\ell} / \partial V_p.$$

Mas um acréscimo V_p no potencial da equação radial na esfera p corresponde a um decréscimo igual na energia E com a qual é resolvida, logo

$$\partial L_{p,\ell} / \partial V_p = - \partial L_{p,\ell} / \partial E,$$

e

$$\begin{aligned} Q_p^\alpha &= \sum_{ij} (a_i^\alpha)^* a_j^\alpha \sum_{\ell} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} (-\partial L_{p,\ell} / \partial E) = \\ &= (N_k^\alpha)^{-1} \sum_{\ell} \sum_{ij} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} H_{ji}^{-1} (-\partial L_{p,\ell} / \partial E). \end{aligned}$$

Se esse resultado é reescrito como

$$\begin{aligned} Q_p^\alpha &= 4\pi \int_0^R r^2 \bar{\rho}_p^\alpha(r) dr = (N_k^\alpha)^{-1} \sum_{\ell,j} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} H_{ji}^{-1} \\ & \quad [u_{p,\ell}(R_p)]^{-2} \int_0^R r^2 u_{p,\ell}^2(r) dr, \end{aligned} \quad (75)$$

deduz-se que a contribuição do elétron considerado para a densidade MT autoconsistente é

$$4\pi r^2 \bar{\rho}_p^\alpha(r) = (N_k^\alpha)^{-1} \sum_{\ell,j} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} H_{ji}^{-1} r^2 u_{p,\ell}^2(r) / u_{p,\ell}^2(R_p). \quad (76)$$

Consideremos o comportamento da equação (74) para um elétron de "core" do átomo p: chamando $E_{n,\ell}^p$ à energia desse autoestado (n,ℓ) , pode-se mostrar¹⁵ que a derivada

$$-\partial L_{p,\ell} / \partial E \Big|_{E \cong E_{n,\ell}^p}$$

é extremamente alta, de forma que o termo (p,ℓ) correspondente na somatória da equação (74) predomina largamente, e

$$Q_{p,\ell}^\alpha \cong 1.$$

Esses elétrons são então esperados não contribuir significativamente à transferência autoconsistente de carga, uma vez que o potencial visto por eles é por sua vez pouco sensível à citada transferência.

Os elétrons de core são então "congelados" no cálculo autoconsistente, e a equação (47) é reescrita finalmente como

$$4\pi r^2 \bar{\rho}_p(r) = 4\pi r^2 \bar{\rho}_p^c(r) + \sum_{ZB} w(\vec{k}) \sum_{E_v(\vec{k})} 2n_v [4\pi r^2 \bar{\rho}_p^v(r)] \quad (77)$$

$$\bar{\rho}_o = \sum_p \left\{ z_p - 4\pi \int_0^R r^2 \bar{\rho}_p(r) dr \right\}, \quad r = |\vec{r} - \vec{r}_p|, \quad (78)$$

onde

$$4\pi r^2 \bar{\rho}_p^c(r) = \sum_{\text{core}} 4\pi r^2 \bar{\rho}_{n,1}^p(r), \quad (77a)$$

e

$$4\pi r^2 \bar{\rho}_p^v(r) = \sum_{\ell} 4\pi r^2 \bar{\rho}_p^{v,\ell}(r) = (N^v)^{-1} \sum_{\ell,j} C_{ij,\ell}^{v,p} H_{ji}^{-1} \cdot r^2 u_{p,\ell}^2(r, E_v) / u_{p,\ell}^2(R_p, E_v). \quad (77b)$$

Nas equações (77), portanto, a forma MT da densidade eletrônica foi explicitada, e os estados de core e valência indicados respectivamente por índices (n,ℓ) e v .

II.4 INTEGRAÇÃO SOBRE AS BANDAS DE VALÊNCIA

O cálculo da densidade eletrônica da equação (47) envolve computar médias de $|\Psi|^2$ ao longo das bandas de valência $E_v(\vec{k})$. Nesses casos, se a função a integrar na zona de Brillouin é tal que o cômputo de seu valor num grande número de pontos \vec{k} é possível, essa média é em geral calculada sobre um denso conjunto de pontos uniformemente distribuídos numa fração irredutível da célula de Wigner-Seitz da rede recíproca; os pesos $w(\vec{k})$ na equação (47) são então proporcionais ao número de vetores da "estrela" de \vec{k} (diferentes vetores obtidos por aplicação a \vec{k} do grupo de ponto do cristal). Esse tipo de procedimento é empregado¹⁰, por exemplo, quando os autovetores $\Psi(\vec{k})$ são aproximados por uma expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ a partir dos autoestados num ponto de alta simetria; contudo, às dificuldades relacionadas com a convergência dessas médias em reticulados costuma acrescentar-se, então, a convergência dessas expansões para autovetores em pontos afastados de \vec{k}_0 (em geral, o ponto Γ), em especial aqueles próximos à superfície da ZB. Mesmo o esquema desenvolvido na seção anterior para cálculo da contribuição de autoestados de valência em \vec{k} à densidade autoconsistente, computacionalmente simples, torna-se inviável se mais do que uns poucos pontos \vec{k} forem necessários para integrar na zona de Brillouin.

O problema da obtenção de médias de funções periódicas $f(\vec{k})$ na ZB foi abordado por Baldereschi¹⁶, com base no argumento de que as propriedades de simetria cristalina provêm meios de definir "pontos de média" \vec{k}_B , particulares de cada rede, tais que

$$f(\vec{k}_B) \cong \langle f \rangle_{ZB} \quad (79)$$

Chadi e Cohen¹⁷ expandiram essa idéia e elaboraram uma sistemática para a obtenção de conjuntos de pontos "representativos" ou "especiais", tais que $\langle f \rangle_{ZB}$ pode ser gradualmente a-

proximada, calculando médias ponderadas

$$\langle f \rangle_{ZB} \cong \sum_{c=1}^N w(\vec{k}_c) f(\vec{k}_c) \quad (80)$$

em conjuntos contendo um número N crescente de pontos. Esses conjuntos são, infelizmente, disjuntos, e a convergência de $\langle f \rangle_{ZB}$ não é linear com o crescimento (explosivo) de N de um dado conjunto para o melhor seguinte.

Resumidamente, seu processo consiste em expandir uma função $g(\vec{k})$ que tenha a simetria completa da rede (pode-se demonstrar que parcelas de $f(\vec{k})$ com simetria menor não contribuem para a média) em série de Fourier na rede direta:

$$g(\vec{k}) = g_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) , \quad (81)$$

onde

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{l}| = l_m > 0} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{l}) , \quad (82)$$

isto é, onde os vetores de translação da rede direta \vec{l} estão ordenados em módulo crescente l_m . Ora,

$$\langle g \rangle_{ZB} = \Omega / (2\pi)^3 \int_{ZB} g(\vec{k}) d\vec{k} = g_0 . \quad (83)$$

Inexistindo um ponto \vec{k} para o qual

$$A_m(\vec{k}) = 0 , \quad m = 1, 2, \dots, \infty , \quad (84)$$

trata-se de pesquisar um ponto \vec{k}_B para o qual a equação acima seja satisfeita para um número finito M dos primeiros coeficientes A_m ; se $g(\vec{k})$ é uma função suave de \vec{k} , a série (81) converge rapidamente, e $g_0(\vec{k}_B) \cong \langle g \rangle_{ZB}$.

Assim procedendo, e limitado a $M \leq 3$ pelo máximo número de equações (84) que determinam as três componentes de \vec{k}_B , Baldereschi estabeleceu para as redes cúbicas seus chamados "pontos de média". No caso específico de redes fcc, $M=2$, e

$$\vec{k}_B = (2\pi/a) (0.6223, 0.2953, 0) . \quad (85)$$

Na extensão de Chadi e Cohen, busca-se um conjunto de N pontos \vec{k}_C com pesos $w(\vec{k}_C)$ tais que

$$\sum_{c=1}^N w(\vec{k}_C) A_m(\vec{k}_C) = 0 , \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (86)$$

com

$$\sum_{c=1}^N w(\vec{k}_C) = 1 ,$$

de forma que

$$\sum_{c=1}^N w(\vec{k}_C) g(\vec{k}_C) \cong g_0 = \langle g \rangle_{ZB} . \quad (87)$$

Os pesos $w(\vec{k}_C)$ são calculados como

$$w(\vec{k}_C) = n_C / \sum_S n_S \quad (88)$$

onde n_C é o número de operações do grupo de ponto do cristal que não pertencem ao grupo de \vec{k}_C .

Ainda especificamente para redes fcc, Chadi e Cohen calcularam inicialmente um conjunto de três pontos (a que chamaram "representativos") que satisfazem as sete primeiras equações (86):

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= (2\pi/a) (1/2 \quad 0 \quad 0) ; & w(\vec{k}_1) &= 0.25 \\ \vec{k}_2 &= (2\pi/a) (1 \quad 1/2 \quad 0) ; & w(\vec{k}_2) &= 0.25 \\ \vec{k}_3 &= (2\pi/a) (1/2 \quad 1/2 \quad 0) ; & w(\vec{k}_3) &= 0.50 \end{aligned} \quad (89)$$

Posteriormente, demonstraram que se \vec{k}'_1 e \vec{k}'_2 satisfazem à equação (84) para certos valores de m respectivamente indicados por $\{M_1\}$ e $\{M_2\}$, então um novo conjunto pode ser gerado a partir desses vetores por

$$\vec{k}_i = \vec{k}'_1 + R_i \vec{k}'_2 \quad (90)$$

(onde R_i são as rotações do grupo de ponto do cristal), conjunto esse que satisfaz às equações (86) para a superposição de $\{M_1\}$ e $\{M_2\}$. Partindo de $\vec{k}'_1 = (2\pi/a)(1/2 \ 1/2 \ 0)$, que satisfaz (84) para todos os m ímpares, e de $\vec{k}'_2 = (2\pi/a)(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$, que o faz para $m = 2, 4, 6$, etc, mas não para $m = 8$, por exemplo, obtiveram um novo conjunto

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= (2\pi/a) (1/4 \ 1/4 \ 1/4) ; \quad w(\vec{k}_1) = 1/4 \\ \vec{k}_2 &= (2\pi/a) (1/4 \ 3/4 \ 1/4) ; \quad w(\vec{k}_2) = 3/4 , \end{aligned} \quad (91)$$

pelo menos tão eficiente quanto o das equações (89). Os dois próximos conjuntos de pontos "especiais" de Chadi e Cohen para redes fcc são compostos respectivamente por 10 pontos (a equação (84) deixa de ser satisfeita pela primeira vez para $m = 37$) e por 60 pontos (ídem para $m \cong 150$).

Baldereschi comparou seus resultados para a densidade de carga de valência do Ge na direção de ligação, calculada com o ponto \vec{k}_B da equação (85), àqueles obtidos a partir das mesmas funções de onda por Walter e Cohen¹⁹, estes integrando sobre uma amostragem de 3600 pontos na zona de Brillouin, constatando desvios de apenas 1%. A concordância é menor para as densidades de cada banda de valência individualmente: empregando o conjunto de três pontos representativos das equações (89), Chadi e Cohen reproduziram resultados calculados com 512 pontos dentro de 5%.

Em nosso cálculo autoconsistente, a limitação do número de pontos sobre os quais integrar na ZB não é o único imperati-

vo na escolha de um particular conjunto $\{\vec{k}\}$; é preciso ter em conta ainda a excelência da expansão de Ψ^α que pode ser atingida em cada ponto desse conjunto. Ora, quanto menor a simetria de \vec{k} , tanto maior o número de SAPW's

$$(\vec{k} + \vec{g}_i, J_i)$$

a incluir nessa expansão, de forma a convergí-la razoavelmente (num dado raio de expansão na rede recíproca). Essa expansão conhece também um limite de viabilidade, na medida em que determina o número de quantidades a armazenar e manipular na determinação dos autoestados em computador.

Para o processamento numérico do presente trabalho, contamos com o acesso em time-sharing ao sistema PDP-10 (Digital Equipment Corporation) do centro de computação desta Universidade. Em condições médias de utilização das facilidades providas por esse sistema, mostrou-se razoável trabalhar com expansões envolvendo até 50 quadrivetores. Ora, com base numa estimativa empírica de Switendick¹⁵, bandas s e p devem convergir em $0.001 R_y$ para $(|\vec{k} + \vec{g}|_{\max}) R_p \cong 5$ e 6 , respectivamente. No GaAs, com $R(\text{As}) = 2.166$ u.a. (veja seção II.7), isso significa $|\vec{k} + \vec{g}|_{\max} \cong 2,8 (\text{u.a.})^{-1}$, ou seja, aproximadamente 100 SAPW's seriam necessárias para calcular com essa precisão níveis de valência envolvendo orbitais p em \vec{k}_B ; com 50 SAPW's, $|\vec{k}_B + \vec{g}|_{\max} \sim 2.2$. Por outro lado, os resultados de Kinoshita²⁰, ao perfazer um cálculo KKR autoconsistente para diferentes configurações atômicas no Fe-fcc, indicam que imprecisões de centésimos de R_y em energia correspondem a erros de centésimo de elétron na carga da região interesférica, e entendemos que essa precisão é razoável para a determinação da carga autoconsistente.

O ponto de Baldereschi, bem como conjuntos com 10 ou mais pontos (que, além de numerosos, contêm também pontos sem simetria) foram descartados em favor dos conjuntos (89) ou (91), cujos vetores de menor simetria têm grupo de ordem 2. Destes, o

conjunto de três pontos "representativos" é tal que \vec{k}_3 , o mais pobre, participa com 50% na média ponderada (87), enquanto que no conjunto de dois pontos "especiais" da equação (91), o ponto \vec{k}_2 , também de menor simetria, contribue com 75% a essa média. Cabe citar ainda que, no mesmo cálculo acima referido, Kinoshita obteve para a densidade média de carga na região interesférica calculada no limite absoluto de temperatura com os pontos representativos um valor mais próximo do resultado com 10 pontos do que aquele computado com o conjunto (91). Assim, decidimos empregar neste trabalho o conjunto (87).

Nos quadros a seguir, são apresentados o grupo Td (simetria de rotação de estruturas zinc blende) e os grupos de simetria desses três pontos, seguidos da decomposição das representações $\ell = 0, 1$ e 2 do grupo esférico (veja discussão da seção II.5.2) nas representações irredutíveis desses grupos. Apresentamos também uma lista de protótipos de quadrivetores $(\vec{k}_c + \vec{g}, J)$, calculados com o operador de projeção P_{1J} , presentes em cada representação, e o módulo do maior vetor $\vec{k} + \vec{g}$ envolvido na expansão de ψ^α em 50 SAPW's. Finalmente, no quadro 5A, são comparadas as convergências, com o número de SAPW's, da banda As 4s em \vec{k}_B e das bandas de valência em $\vec{k}_3 = (2\pi/a)(1/2 \ 1/2 \ 0)$; ainda para este ponto, no quadro 5B, mostramos como convergem as contribuições $\ell = 0, 1$ e 2 à probabilidade em cada esfera (integrals de $\bar{p}_p^{v,\ell}$ da equação (77b)) de um elétron no autoestado de pior convergência em energia.

Quadro 1A - Operações do Grupo Td

R	efeito*	R	efeito	R	efeito
E	a b c	$C_{3,5}$	\bar{c} \bar{a} b	$JC_{4,5}$	\bar{c} \bar{b} a
$C_{4,1}^2$	\bar{a} \bar{b} c	$C_{3,6}$	\bar{b} c \bar{a}	$JC_{4,6}$	c \bar{b} \bar{a}
$C_{4,2}^2$	a \bar{b} \bar{c}	$C_{3,7}$	\bar{c} a \bar{b}	$JC_{2,1}$	\bar{b} \bar{a} c
$C_{4,3}^2$	\bar{a} b \bar{c}	$C_{3,8}$	b \bar{c} \bar{a}	$JC_{2,2}$	\bar{c} b \bar{a}
$C_{3,1}$	c a b	$JC_{4,1}$	b \bar{a} \bar{c}	$JC_{2,3}$	a \bar{c} \bar{b}
$C_{3,2}$	b c a	$JC_{4,2}$	\bar{b} a \bar{c}	$JC_{2,4}$	b a c
$C_{3,3}$	c \bar{a} \bar{b}	$JC_{4,3}$	\bar{a} c \bar{b}	$JC_{2,5}$	c b a
$C_{3,4}$	\bar{b} \bar{c} a	$JC_{4,4}$	\bar{a} \bar{c} b	$JC_{2,6}$	a c b

Quadro 1B - Caracteres de Td

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6JC_4$	$6JC_2$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	2	-1	0	0
Γ_{15}	3	-1	0	-1	1
Γ_{25}	3	-1	0	1	-1

* sobre $\vec{r} = (a \ b \ c)$

Quadro 2A - Caracteres do Grupo de $\vec{k}_1 = (2\pi/a)(1/2 \ 0 \ 0)$

	E	$C_{4,2}^2$	$JC_{2,3}$	$JC_{2,6}$	
Δ_1	1	1	1	1	
Δ_2	1	1	-1	-1	
Δ_3	1	-1	-1	1	
Δ_4	1	-1	1	-1	
$l=0$	1	1	1	1	Δ_1
$l=1$	3	-1	1	1	$\Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4$
$l=2$	5	1	1	1	$2\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$

Quadro 2B - Protótipos de Quadrivetores Presentes

$\vec{k}_1 + \vec{g}$	Índice de Coluna de ρ_{1J}			
	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
a o o	1	-	-	-
a b b	1	-	1	-
a \bar{b} b	1	-	-	1
a o b	1	1	1	1
a b c	1	1	1	1
$ \vec{k}_1 + \vec{g} _{50}$	3.02	-	3.45	3.45

Quadro 3A - Caracteres do Grupo de $\vec{k}_2 = (2\pi/a)(1 \ 1/2 \ 0)$

	E	$C_{4,3}^2$	$JC_{4,5}$	$JC_{4,6}$	
W_1	1	1	1	1	
W_2	1	1	-1	-1	
W_3	1	-1	i	-i	
W_4	1	-1	-i	i	
$\ell=0$	1	1	1	1	W_1
$\ell=1$	3	-1	-1	-1	$W_2 + W_3 + W_4$
$\ell=2$	5	1	-1	-1	$W_1 + 2W_2 + W_3 + W_4$

Quadro 3B - Protótipos de Quadrivetores Presentes

$\vec{k}_2 + \vec{g}$	Índice de Coluna de ρ_{1J}			
	W_1	W_2	W_3	W_4
a b o	1	1	1	1
o a b	1	1	1	1
a b c	1	1	1	1
$ \vec{k}_2 + \vec{g} _{50}$	3.29	3.29	3.29	3.29

Quadro 4A - Caracteres do Grupo de $\vec{k}_3 = (2\pi/a)(1/2 \ 1/2 \ 0)$

	E	$JC_{2,4}$	
Σ_1	1	1	
Σ_2	1	-1	
$l=0$	1	1	Σ_1
$l=1$	3	1	$2\Sigma_1 + \Sigma_2$
$l=2$	5	1	$3\Sigma_1 + 2\Sigma_2$

Quadro 4B - Protótipos de Quadrivetores Presentes

$\vec{k}_3 + \vec{g}$	índice de Coluna de ρ_{1j}	
	Σ_1	Σ_2
a a o	1	-
a a b	1	-
a a \bar{b}	1	-
a b o	1	1
a b c	1	1
$ \vec{k}_3 + \vec{g} _{50}$	2.46	2.86

Quadro 5A - Níveis de Valência em \vec{k}_B e em \vec{k}_3 (Rydbergs).

SAPW →		30	35	40	45	50
	\vec{k}_B	-0.9389	-0.9442	-0.9499	-0.9555	-0.9679
\vec{k}_3	Σ_1	-0.9446	-0.9451	-0.9456	-0.9460	-0.9463
	$\bar{\Sigma}_1$	-0.4799	-0.4809	-0.4823	-0.4832	-0.4842
	Σ_1	-0.3016	-0.3046	-0.3078	-0.3091	-0.3096
	Σ_2	-0.1961	-0.1968	-0.1977	-0.1980	-0.1985

Quadro 5B - Distribuição de um Elétron com $E(\vec{k}_3) = 0.48$ Ry

SAPW	Esfera As				Esfera Ga				Ω_0
	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	TOTAL	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	TOTAL	
30	0.0601	0.1996	0.0072	0.2669	0.3673	0.0376	0.0086	0.4135	0.3196
35	0.0602	0.2026	0.0072	0.2700	0.3649	0.0374	0.0085	0.4108	0.3192
40	0.0600	0.2065	0.0070	0.2735	0.3627	0.0378	0.0086	0.4091	0.3174
45	0.0599	0.2087	0.0071	0.2757	0.3615	0.0381	0.0087	0.4083	0.3160
50	0.0596	0.2109	0.0071	0.2776	0.3609	0.0383	0.0087	0.4079	0.3145

II.5 ASPECTOS TÉCNICOS

II.5.1 DETERMINAÇÃO DOS AUTOESTADOS

Conforme observado no primeiro capítulo, a dependência implícita das APW em energia determina que os autovalores E_α devam ser calculados interpolando as soluções da equação secular num "mesh" de energias. A versão original do conhecido programa Fortran de Wood para o método APW (ao qual parte das técnicas desenvolvidas para a presente autoconsistência foram implementadas) utilizava-se, para tanto, do procedimento indicado na seção I.1, que consiste em levantar a curva $\det H^\alpha$ para interpolação de E tal que $\det H^\alpha = 0$. Esse procedimento apresenta alguns inconvenientes relacionados, por exemplo, com a necessidade de introduzir fatores de escala adequados para evitar a ocorrência de ordens de grandeza exageradas, ou com a identificação e determinação de zeros eventualmente muito próximos a assíntotas da função $\det H^\alpha$.

Essas dificuldades, mais aquela relacionada com a detecção de autoestados essencialmente degenerados (degenerados por simetria; não ocorrem aqui, uma vez que a equação secular é resolvida para um único parceiro em cada representação irredutível), são removidas quando a pesquisa dos zeros do determinante da matriz secular H^α é substituída pela dos zeros do inverso do traço da inversa dessa matriz, isto é,

$$(\text{Tr } H^{-1})^{-1} = 0. \quad (92)$$

(Para simplificar a notação, suprimimos temporariamente o índice de representação da matriz secular).

A inversão de H demanda uma tarefa computacional maior do que o cálculo de seu determinante; contudo, e justamente por envolver o cálculo de H^{-1} , essa prática se insere numa sequência numérica mais ampla, destinada a estabelecer simultaneamente as

contribuições das bandas de valência à densidade eletrônica autoconsistente (seção II.3). Ela vem sendo empregada pelo grupo de L.G. Ferreira (USP) no cálculo de propriedades eletrônicas em sólidos e moléculas, e seus fundamentos^{20,21} são sumarizados a seguir.

Em primeiro lugar, lembremos que quando o parâmetro E da matriz secular aproxima-se de um autovalor E_0 da hamiltoniana, um dos autovalores de H tende a zero. Segue-se que um dos elementos

$$e = D_{ii} = (U^{-1} H U)_{ii} \quad (93)$$

da matriz secular diagonalizada D tende a zero. A matriz inversa de D é uma matriz diagonal cujos elementos não nulos são os inversos de D_{ii} , logo seu traço vale

$$\text{Tr } D^{-1} = \sum_i 1/D_{ii} = 1/e + \sum_{j \neq i} 1/D_{jj} \quad (94)$$

e o inverso desse traço é

$$(\text{Tr } D^{-1})^{-1} = \frac{e}{1 + e \sum_{j \neq i} 1/D_{jj}} \quad (95)$$

que vai a zero com $e \rightarrow 0$. Como o traço é invariante frente à transformação unitária da equação (93),

$$\lim_{E \rightarrow E_0} (\text{Tr } H^{-1})^{-1} = 0 \quad (96)$$

Observe-se que autovalores essencialmente degenerados E_0 correspondem ainda a zeros simples da equação (92), já que apenas implicam em retirar mais termos $(1/D_{jj}) = 1/e$ da soma no denominador à direita da equação (95), e transformá-la em

$$(\text{Tr } H^{-1})^{-1} = \frac{e}{n + e \sum_{j'} 1/D_{j',j'}} \quad (97)$$

onde n é a degenerescência de e e a soma em j' não inclui os índices dos autovalores degenerados.

Mostramos agora como obter essa degenerescência: da equação (97) segue-se que

$$\begin{aligned} (\text{Tr } D^{-1})^2 &= (1/e^2)(n + e \sum_{j'} 1/D_{j',j'})^2 \cong \\ &\cong (1/e^2)(n^2 + 2n \sum_{j'} 1/D_{j',j'}) \quad (98) \end{aligned}$$

ainda quando $e \sim 0$. Por outro lado,

$$\text{Tr } D^{-2} = \text{Tr}(D^{-1})^2 = \sum_i 1/D_{ii}^2 = (1/e^2)(n + e^2 \sum_{j'} 1/D_{j',j'}^2) \quad (99)$$

e portanto

$$\lim_{e \rightarrow 0} (\text{Tr } D^{-1})^2 / \text{Tr } D^{-2} = \lim_{e \rightarrow 0} (n + 2e \sum_{j'} 1/D_{j',j'}) = n. \quad (100)$$

Alguns manipulação algébrica permite demonstrar que a imprecisão na determinação dos autovetores é de mesma ordem que aquela em n . Finalmente, pode-se demonstrar que, para $E \cong E_0$, $(\text{Tr } H^{-1})^{-1}$ é uma função monotônica de E :

$$(d/dE)(\text{Tr } H^{-1})^{-1} = - (\text{Tr } H^{-1})^{-2} (d/dE)(\text{Tr } H^{-1}) \quad (101)$$

A derivada acima foi calculada na seção II.3:

$$d/dE (H^{-1}) = - H^{-1} (dH/dE) H^{-1} \quad ,$$

logo

$$(d/dE)(\text{Tr } H^{-1}) = - \text{Tr}(H^{-2} dH/dE) \quad (102)$$

Das equações (101) e (102), lembrando que H^{-2} e $(-dH/dE)$ (matriz de normalização) são positivas definidas, segue-se que

$$(d/dE)(\text{Tr } H^{-1})^{-1} < 0 . \quad (103)$$

Essa propriedade permite que os zeros de $(\text{Tr } H^{-1})^{-1}$ sejam interpolados usando um aproximante monotônico; por outro lado, assíntotas daquela função são convenientemente separadas se para esse aproximante é escolhida uma fração racional $P^M(x)/Q^N(x)$.

A técnica que acabamos de descrever mostrou-se especialmente adequada ao tratamento da equação secular no método APW, escolhido para interpolação um aproximante de Padé [1/1] :

$$y = (p_0 + p_1 x)/(q_0 + q_1 x). \quad (104)$$

Em cada ponto representativo \vec{k}_c , a pesquisa do autovalor $E_v(\vec{k}_c)$ de uma dada banda de valência obedeceu à seguinte sequência: uma vez conhecida a quantidade $y = (\text{Tr } H^{-1})^{-1}$ em pelo menos três pontos de um mesh de energias estabelecido em torno da provável localização de E_v (mais determinada à medida em que converge o potencial cristalino), a posição aproximada de $y = 0$ é extrapolada pelo aproximante (104),

$$E \cong -p_0/p_1 ;$$

a varredura em energia prossegue até que esse zero seja detectado no interior de um intervalo do mesh. A partir daí, E_v é calculado iterativamente em sucessivas interpolações; o autoestado é considerado determinado se a degenerescência ($n = 1$) da equação (100) é obtida a menos de $\Delta n = 0.0001$.

Como também as derivadas logarítmicas $L_{p,\ell}$ da equação (70d) são funções monotônicas de E , o mesmo aproximante de Padé é empregado para interpolar essas funções em pontos não contidos no mesh original de energias (de forma a estabelecer a matriz secular nesses pontos).

Finalmente, uma vez calculado $E \cong E_v$, as integrais de normalização

$$-\partial L_{p,\ell} / \partial E$$

da equação (72) são obtidas dos aproximantes de Padé para as derivadas logarítmicas correspondentes, por

$$\left. \frac{\partial L}{\partial E} \right|_{E \cong E_v} = (q_0 p_1 - p_0 q_1) / (q_0 + q_1 E)^2$$

Isso permite calcular a constante de normalização da equação (64) e então conhecer a distribuição de um elétron nesse autostado entre as três regiões do cristal, bem como a decomposição do autovetor em harmônicas esféricas ℓ .

II.5.2 LINEARIZAÇÃO DAS DERIVADAS LOGARÍTMICAS

Se 50 quadrivetores são empregados para expandir Ψ^α em \vec{k} , o estabelecimento da matriz secular H^α correspondente a uma particular energia E envolve calcular

$$\sum_{n=1}^{N=50} n = N(N+1)/2 = 1275$$

números complexos $H_{ij}^\alpha (i \geq j)$. Para tanto, os coeficientes A_{ij}^α , B_{ij}^α e $C_{ij}^{\alpha,p}$, que independem de E e do potencial, podem ser armazenados permanentemente. Para cada representação $\alpha_j(\vec{k}_c)$ (\vec{k}_c = pontos representativos de Chadi e Cohen) presente nas bandas de valência, isso significa armazenar

$$1275 + 1275 + 2 (\ell_{\max} + 1) 1275$$

números complexos, onde ℓ_{\max} é o maior número quântico ℓ empregado na expansão das APW's em harmônicas esféricas. Outras 1275 quantidades complexas V_{ij}^α , dependentes de potencial, precisam ser estabelecidas a cada iteração.

Expansões até $\ell_{\max} = 12$ mostram-se suficientes para assegurar a convergência das APW's¹¹. Pela estimativa acima, isso implica em manipular mais de 35000 números complexos na monta-

gem de H^α em cada energia, demandando uma utilização espacial e temporal de computador fora de nossas possibilidades.

Ora, verifica-se¹⁵ que, para energias próximas às bandas de valência e condução, as derivadas logarítmicas

$$u'_{p,\ell} / u_{p,\ell}$$

da equação (70d) tendem a depender linearmente de E para valores de ℓ a partir de $\ell_0 = 3$ ou 4 . Isso sugere a possibilidade de economizar tempo e espaço em computador, mediante tratar uma parte do termo

$$\sum_{p,\ell} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} L_{p,\ell}(E) \quad (105)$$

do elemento de matriz da equação (70) aproximando as funções $L_{p,\ell}(E)$ em primeira ordem por

$$L_{p,\ell}(E) = a_{p,\ell} + b_{p,\ell} E, \quad \ell \geq \ell_0. \quad (106)$$

(Essa simplificação foi proposta originalmente por DeCicco).

Em cada varredura em energia, destinada à pesquisa de autoestados, os coeficientes da linearização (106) são determinados a partir dos valores da função $L_{p,\ell}$ nos extremos E_i e E_f do mesh de energias:

$$b_{p,\ell} = \frac{L_{p,\ell}(E_f) - L_{p,\ell}(E_i)}{E_f - E_i}, \quad (107)$$

$$a_{p,\ell} = L_{p,\ell}(E_i) - b_{p,\ell} E_i,$$

onde $p=1,2$ e $\ell = 3, \ell_{\max}$.

O termo da equação (105) é então reescrito como

$$\sum_{p,\ell} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} L_{p,\ell}(E) = \sum_p \sum_{\ell=0}^2 C_{ij,\ell}^{\alpha,p} L_{p,\ell}(E) + B_{ij}^\alpha + E A_{ij}^\alpha, \quad (108)$$

onde

$$B_{ij}^{\alpha} = \sum_p \sum_{\ell > 2} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} a_{p,\ell} ; \quad (108a)$$

$$A_{ij}^{\alpha} = \sum_p \sum_{\ell > 2} C_{ij,\ell}^{\alpha,p} b_{p,\ell} . \quad (108b)$$

Como essa linearização é dependente do potencial (e mais precisa para esse particular mesh $[E_i, E_f]$), o armazenamento permanente das matrizes A^{α} , B^{α} e $C_{\ell}^{\alpha,p}$ precisa ser abandonado em favor de seu estabelecimento em cada iteração, agora envolvendo alocar apenas temporariamente espaços para

$$A_{ij}^{\alpha} = A_{ij}^{\alpha} - A_{ij}^{\alpha} , \quad B_{ij}^{\alpha} = B_{ij}^{\alpha} + B_{ij}^{\alpha} + V_{ij}^{\alpha} \quad e \quad C_{ij,(\ell=0,1,2)}^{\alpha, (p=1,2)} ,$$

ou seja, aproximadamente 10000 números complexos, necessários para a montagem de

$$H_{ij}^{\alpha} = - E A_{ij}^{\alpha} + B_{ij}^{\alpha} + \sum_p \sum_{\ell=0}^2 C_{ij,\ell}^{\alpha,p} L_{p,\ell}(E) . \quad (109)$$

O tempo gasto em calcular as matrizes de estrutura A, B e C na pesquisa de cada autoestado de valência (pois as derivadas logarítmicas foram linearizadas para cada mesh varrido) é largamente compensado pela economia de tempo na montagem de H_{ij}^{α} em cada energia.

Se nos reportamos agora às equações (77) e (78) da seção II.3, constatamos que a linearização das derivadas logarítmicas para $\ell > 2$ corresponde a subtrair a contribuição desses termos à densidade de valência nas esferas, deslocando essa carga para a região interesférica, através da equação (78).

Ora, a simplificação discutida acima é especialmente adequada à presente autoconsistência, uma vez que as bandas de valência do GaAs têm origem em níveis atômicos 4s e 4p (mais especificamente, são compostas por níveis As 4s e As 4p hibridizados com Ga 4s nos pontos em que requerimentos de simetria o

Quadro 6 - Funções $R_p^2 L_{p,\ell}$ ($E = 0.5 \text{ Ry}$) Linearizadas

$$\Delta E_1 = (-1.0 \text{ Ry}, 0.0 \text{ Ry})$$

$$\Delta E_2 = (-0.56 \text{ Ry}, -0.44 \text{ Ry})$$

As ($R = 2.166 \text{ u.a.}$)

ℓ	calculado	lin. em ΔE_1	lin. em ΔE_2
3	4.93862	4.91300	4.93843
4	7.59318	7.58263	7.59310
5	10.0039	9.99812	10.0039
6	12.3215	12.3179	12.3214
7	14.5914	14.5890	14.5914
8	16.8334	16.8317	16.8333
9	19.0574	19.0561	19.0574
10	21.2692	21.2682	21.2692
11	23.4723	23.4715	23.4723
12	25.6689	25.6684	25.6689

Ga ($R = 2.449 \text{ u.a.}$)

ℓ	calculado	lin. em ΔE_1	lin. em ΔE_2
3	6.37446	6.33767	6.37420
4	9.13430	9.11718	9.13418
5	11.7405	11.7307	11.7405
6	14.2860	14.2797	14.2860
7	16.8004	16.7962	16.8004
8	19.2968	19.2937	19.2968
9	21.7816	21.7794	21.7816
10	24.2587	24.2570	24.2587
11	26.7303	26.7290	26.7303
12	29.1979	29.1968	29.1979

permitam). Nos quadros 2 a 4 da seção II.4, as representações irredutíveis $\ell = 0, 1$ e 2 do grupo de simetria esférica se acham decompostas nas representações irredutíveis dos grupos dos pontos representativos \vec{k}_c .

Finalmente, conforme converge o cálculo autoconsistente, a linearização da equação (106) pode ser praticada em intervalos ΔE cada vez menores (isto é, um maior estreitamento do mesh de energias em torno do autovalor vai sendo possível). No quadro 6, valores de $L_{p,\ell}(E_0 = 0.5 \text{ Ry})$ para $\ell = 3$ a 12 são comparados àqueles obtidos linearizando essas funções num intervalo de 1.0 Ry , simétrico em torno de E_0 . Durante a presente autoconsistência, esse intervalo foi da ordem de 0.1 Ry , com E_V mais próximo de E_F , como o segundo intervalo de linearização mostrado no mesmo quadro.

II.6 CRITÉRIOS DE REALIMENTAÇÃO E AUTOCONSISTÊNCIA

Uma particular iteração n do processo autoconsistente será entendida como a sequência de operações que leva de um potencial cristalino de partida V_n^I a um potencial de chegada V_n^O . Como discutido nas seções anteriores, essa sequência compreende determinar os autoestados de valência em alguns pontos representativos da zona de Brillouin, integrar suas contribuições à densidade de valência e resolver a equação de Poisson para o novo potencial V_n^O . Esse potencial se acha convergido quando coincidir com V_n^I dentro de uma margem de erro pré-estabelecida.

Completada a iteração n , é preciso decidir que função empregar como V_{n+1}^I . A experiência mostra que a iteração $n+1$ não deve ser inicializada com $V_{n+1}^I = V_n^O$, sob risco de instabilizar o cálculo iterativo, ou pelo menos de retardar sua convergência. Isso pode ser entendido com o recurso de um gráfico no qual o e feito de cada iteração no potencial cristalino em um dado pon-

to \vec{r} é representado por um ponto de coordenadas $(V_n^I, V_n^O)_{\vec{r}}$: completada a primeira iteração, por exemplo, se dispõe para \vec{r} de apenas um ponto $n = 1$, como representado na figura abaixo;

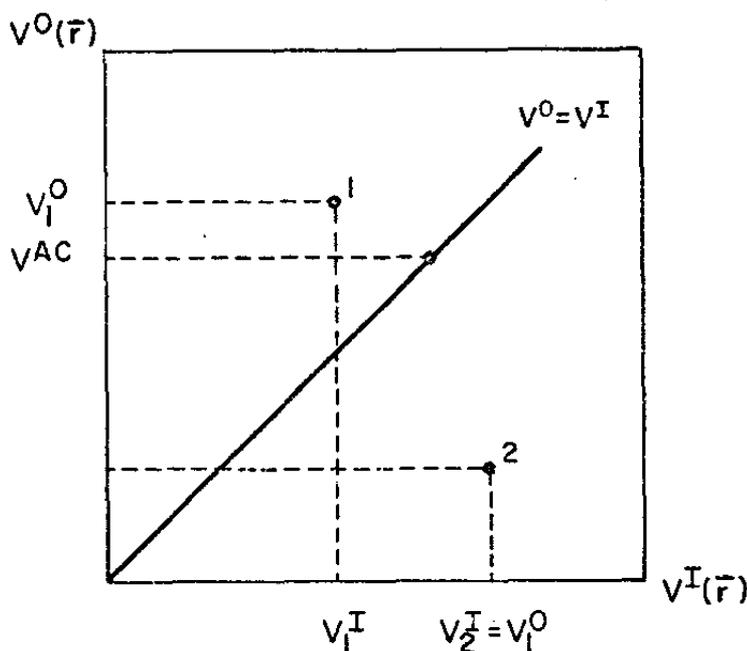


Fig. 3

suponhamos que a solução autoconsistente é $V^{AC}(\vec{r})$ (logo, sobre a reta $V^I = V^O$). Nesse caso, uma combinação linear

$$V_2^I(\vec{r}) = (1 - \alpha) V_1^I(\vec{r}) + \alpha V_1^O(\vec{r}) \quad (110)$$

com $\alpha < 1$ estará mais próxima de $V^{AC}(\vec{r})$ do que $V_1^O(\vec{r})$ (nesse estágio inicial, nada assegura, também, que $\alpha = 1$ não provoque a divergência representada na Fig. 3).

O que se observa na prática é que valores tão menores são requeridos para α , quanto mais complexo for o sistema em estudo: no cálculo de potenciais atômicos de Herman³, por exemplo, até médias aritméticas simples ($\alpha = 0.5$) são possíveis na partida, enquanto que as primeiras iterações do cálculo autoconsistente de moléculas diatômicas já requerem α 's não maiores do que 0.20²².

O problema que se apresenta, portanto, é o de construir critérios para uma escolha otimizada de α a cada iteração, no

sentido de acelerar a convergência do cálculo iterativo sem desestabilizá-lo.

À medida em que avança esse cálculo, sua história anterior (representada por uma linha orientada ligando os pontos $(V_n^I, V_n^0)_{\vec{r}}$) provê informação adicional para a solução do problema.

Além do esquema proposto por Pratt²³, indicado para determinação de α em cálculos atômicos, só recentemente o assunto veio merecer uma análise sistemática e suficientemente geral, num trabalho de Ferreira²⁴.

O método de Pratt, aplicável uma vez que pelo menos duas iterações já tenham sido completadas (e, portanto, um primeiro α escolhido empiricamente), baseia-se em supor $V_n^0(\vec{r})$ função apenas de $V_n^I(\vec{r})$ e aproximar linearmente essa dependência:

$$V_n^0(\vec{r}) = a(\vec{r}) V_n^I(\vec{r}) + b(\vec{r}) . \quad (111)$$

As constantes $a(\vec{r})$ e $b(\vec{r})$ são então determinadas do sistema formado por esta equação e a equivalente para a iteração $n-1$:

$$a(\vec{r}) = \frac{V_n^0(\vec{r}) - V_{n-1}^0(\vec{r})}{V_n^I(\vec{r}) - V_{n-1}^I(\vec{r})} = \Delta V^0(\vec{r}) / \Delta V^I(\vec{r}) \quad (112a)$$

$$b(\vec{r}) = V_n^0(\vec{r}) - a(\vec{r}) V_n^I(\vec{r}) . \quad (112b)$$

Então a constante $\alpha(\vec{r})$ em

$$V_{n+1}^I(\vec{r}) = [1 - \alpha(\vec{r})] V_n^I(\vec{r}) + \alpha(\vec{r}) V_n^0(\vec{r}) \quad (113)$$

é calculada tal que, a se manter para a iteração $(n+1)$ a relação (111), isso implique em

$$V_{n+1}^0(\vec{r}) = V_{n+1}^I(\vec{r}) ; \quad (114)$$

resulta daí

$$\alpha^{\text{Pratt}}(\vec{r}) = \left[1 - \Delta V^0(\vec{r}) / \Delta V^I(\vec{r}) \right]^{-1}. \quad (115)$$

Graficamente, o método de Pratt significa, em cada ponto \vec{r} , interpolar linearmente pelos pontos (n-1) e n um valor tentativo situado sobre a reta de autoconsistência $V^I = V^0$ (figura 4).

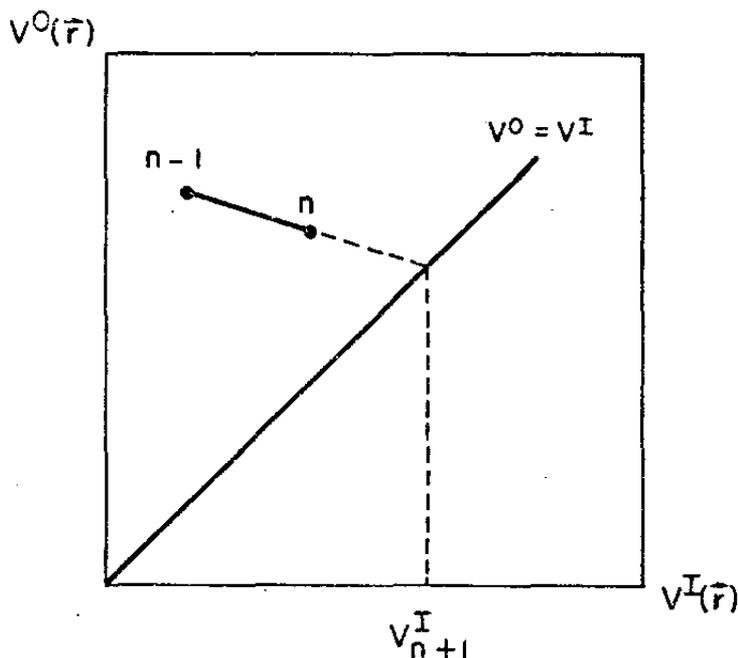


Fig. 4

Conforme observado por Ferreira, em cristais e moléculas a transferência de carga eletrônica promovida ao longo do processo iterativo (transferência essa que se constitui no objeto de determinação autoconsistente) desautoriza um tratamento local como o da equação (111): ainda que o efeito do processo iterativo em $V(\vec{r})$ possa ser aproximado linearmente, essa relação passa a ser

$$V^0(\vec{r}) = \int T(\vec{r}, \vec{r}') V^I(\vec{r}') d\vec{r}' + C(\vec{r}), \quad (116)$$

onde $T(\vec{r}, \vec{r}')$ tem componentes de longo alcance.

Aquele autor propõe então que o comportamento do potencial cristalino ou molecular $V(\vec{r})$ durante o cálculo iterativo pode ser razoavelmente caracterizado pelo comportamento de alguns parâmetros livres desse potencial (isto é, sensíveis, por exemplo, à citada transferência de cargas) adequadamente escolhidos, e sugere especificamente os potenciais vistos pelos nú-

cleos atômicos,

$$U_p = 8\pi \int_0^{\infty} r \rho(r) dr ; \quad (117)$$

além de refletir a distribuição de cargas, os produtos $Z_p U_p$ são os termos mais importantes da energia eletrônica total, portanto vinculados à solução autoconsistente (que corresponde a um extremo dessa energia).

Os potenciais U_p da equação (117) foram empregados com sucesso para acelerar cálculos autoconsistentes das moléculas de N_2 e CO pelo método celular variacional. Sua aplicação a este cálculo do GaAs é agora discutida, com base na referência 24, já citada.

No presente caso, o potencial visto pelo núcleo em \vec{r}_p é, pela equação (39):

$$U_p = -2 \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) - 4\pi R_p^2 \bar{\rho}_o + 8\pi \int_0^{R_p} r \bar{\rho}_p(r) dr \quad (118)$$

Com esses parâmetros, a aproximação linear da equação (116) passa a ser escrita como

$$U_{p,n}^0 = \sum_q^2 T_{pq} U_{q,n}^I + C_p, \quad p=1,2, \quad (119)$$

e a determinação das quantidades T e C requer agora três pares (U^I, U^0), correspondentes às iterações n, n-1 e n-2 : com eles podem ser construídas as diferenças

$$\begin{aligned} \Delta U_{p,k}^I &= U_{p,n}^I - U_{p,n-k}^I \\ & \quad k=1,2 \quad (120) \\ \Delta U_{p,k}^0 &= U_{p,n}^0 - U_{p,n-k}^0 \end{aligned}$$

e a matriz T é solução do sistema

$$\Delta U_{p,k}^0 = \sum_q T_{pq} \Delta U_{q,k}^I, \quad p=1,2; k=1,2. \quad (121)$$

Se o potencial de partida da iteração $(n + 1)$ for calculado como

$$V_{n+1}^I(\vec{r}) = (1 - \alpha) V_n^I(\vec{r}) + \alpha V_n^0(\vec{r}), \quad (122)$$

então a mesma relação vale para os parâmetros U , isto é,

$$U_{p,n+1}^I = (1 - \alpha) U_{p,n}^I + \alpha U_{p,n}^0. \quad (123)$$

Definindo agora as variações

$$\Delta_p^n = U_{p,n}^0 - U_{p,n}^I, \quad (124)$$

obtemos, com o uso das equações (119), (121) e (123), que

$$\Delta_p^{n+1} = (1 - \alpha) \Delta_p^n + \alpha \sum_q T_{pq} \Delta_q^n. \quad (125)$$

Um procedimento análogo ao de Pratt é determinar α tal que

$$\Delta_p^{n+1} = 0, \quad p=1,2. \quad (126)$$

Com essa imposição, a equação (125) fica

$$\sum_q \left\{ T_{pq} - (1 - 1/\alpha) \delta_{pq} \right\} \Delta_q^n = 0, \quad (127)$$

isto é, há duas soluções - a que chamaremos α_p^P , $p = 1,2$ - determinadas através dos autovalores t_p da matriz T ,

$$\alpha_p^P = (1 - t_p)^{-1} \quad (128)$$

A análise desse resultado é facilitada se consideramos inicialmente o caso mais simples de um cálculo iterativo contem-

do um único parâmetro U (envolvendo moléculas ou cristais monoatômicos, por exemplo); nesse caso, a equação (125) é

$$\Delta^{n+1} = (1 - \alpha)\Delta^n + \alpha T \Delta^n, \quad (125a)$$

onde
$$T = \Delta U^0 / \Delta U^I; \quad (121a)$$

a condição de Pratt é $\Delta^{n+1} = 0$, logo

$$\alpha^P = 1/(1 - T). \quad (128a)$$

Das equações (125a) e (128a), decorre que se uma constante $\alpha \neq \alpha^P$ é empregada dessa iteração em diante, então após m iterações temos

$$\Delta^{n+m} = (1 - \alpha/\alpha^P)^m \Delta^n; \quad (129)$$

Se $\alpha^P > 0$, a equação acima estabelece como condição de convergência que

$$0 < \alpha < 2\alpha^P. \quad (130)$$

Ainda pela equação (129), no caso de $\alpha^P < 0$ (isto é, $T > 1$, como o exemplo representado na figura 5), a convergência implicaria misturas negativas, com

$$2\alpha^P < \alpha < 0. \quad (131)$$

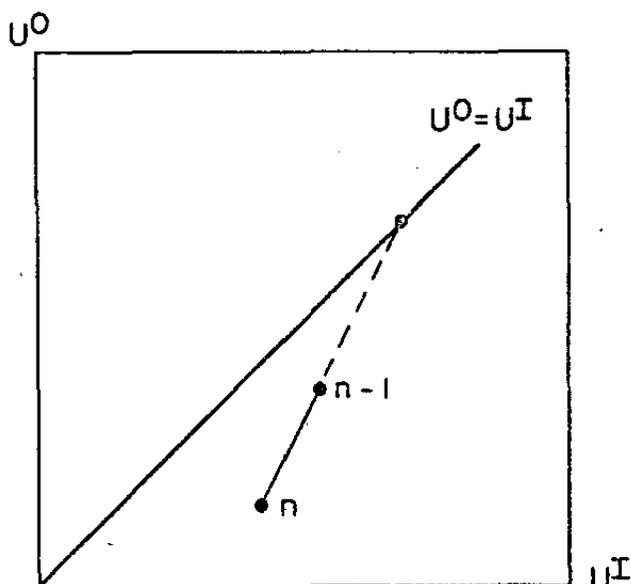


Fig. 5

Soluções correspondentes a $\alpha^P < 0$ podem ser interpretadas²⁴ como pontos de instabilidade: para tanto, consideremos a figura 6, onde são representados segmentos de cálculos iterativos, a) com $T < 1$ e realimentação positiva e b) com $T > 1$ e realimentação negativa.

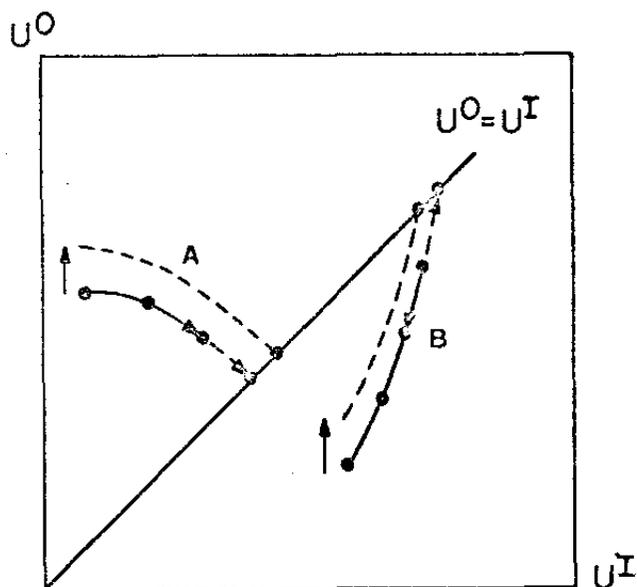


Fig. 6

Se uma perturbação externa ΔV é feita no sistema (na Fig. 6, $\Delta V > 0$), a solução autoconsistente deve deslocar-se no mesmo sentido; ora, a essa perturbação corresponde um deslocamento vertical da curva (U^0, U^I) que no caso (b) desloca a solução extrapolada com $\alpha < 0$ em sentido contrário ao do deslocamento da solução autoconsistente.

Reportando-nos à equação (128), os autovalores t_p não são mais derivadas da saída em relação à entrada de um único parâmetro independente, como na equação (121a), mas de uma combinação linear de parâmetros $U_{p,k}$ cujos coeficientes são elementos da matriz que diagonaliza T . Pela discussão anterior, a ocorrência de um ou ambos α_p^P negativos deve ser indicativa de que soluções instáveis seriam atingidas com realimentações negativas, e de que dificuldades podem ser encontradas para convergir o cálculo (mediante realimentações positivas). Supondo agora $\alpha_p^P > 0$ ($p=1,2$), a equação equivalente a (129) para duas variá-

veis U é

$$\Delta_P^{n+1} = \sum_q (1 - \alpha/\alpha_q^P) \Delta_q^n, \quad (132)$$

logo o processo diverge a menos que

$$0 < \alpha < 2\alpha_m;$$

onde α_m é o menor dos α_q^P obtidos.

O esquema proposto por Ferreira compreende ainda a inclusão dos potenciais das iterações $(n-2)\dots(n-k+1)$ ($k =$ número de átomos diferentes, ou de diferentes parâmetros livres considerados) na combinação linear destinada a estabelecer $V^{n+1}(\vec{r})$. No presente trabalho, apenas os potenciais de entrada e saída da última iteração são misturados.

II.7 AUTOCONSISTÊNCIA DO GaAs COM POTENCIAL COULOMBIANO NÃO MUFFIN-TIN

II.7.1 PROCEDIMENTO GERAL NO CÁLCULO DA CONFIGURAÇÃO DE PARTIDA

As densidades atômicas esfericamente simétricas foram obtidas superpondo soluções $P_{n\ell}^P(r) = r R_{n\ell}^P(r)$ à equação radial de Hartree-Fock-Slater calculadas autoconsistentemente pelo programa de Herman-Skillman³, incluída a correção de Latter ao potencial atômico:

$$\rho_P^{AT}(r) = (4\pi r^2)^{-1} \sum_{n,\ell} w_{n\ell} [P_{n\ell}^P(r)]^2, \quad (133)$$

onde $w_{n\ell}$ é o número de ocupação do orbital (n,ℓ) .

Visto que a distribuição da carga cristalina seria pesquisada autoconsistentemente, a possibilidade de se superpor densidades atômicas calculadas para configurações parcialmente iônicas deixa de ser relevante, e foi descartada; permaneceu, contudo, a possibilidade de optar por valores de α_p^{EXCH} diferentes da unidade (aproximação pelo exchange de um gás de elétrons livres com densidade uniforme igual à densidade local em \vec{r} , Slater⁴), e os valores calculados por Schwarz⁶ foram experimentados numa primeira tentativa de autoconsistência (seção II.7.2).

Uma vez estabelecidas as densidades eletrônicas da equação (133), a configuração MT da densidade cristalina passou a ser montada calculando (equação 18) médias esféricas em torno de $\vec{r}_1 = a(0\ 0\ 0)$ e $\vec{r}_2 = a(1/4\ 1/4\ 1/4)$ da superposição das contribuições dos átomos centrados nos sítios $\vec{r}_n + \vec{r}_p$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) da rede cristalina, de estrutura zinc blende. Para o parâmetro de rede do GaAs, empregamos o valor extrapolado para 0 K por Shaw Nan e Lin Yi-Sham²⁵,

$$a = 5.6403 \text{ \AA} = 10.6588 \text{ u.a.}$$

Até 20 camadas atômicas envolvendo um átomo em \vec{r}_p foram consideradas na superposição das funções atômicas, e as médias esféricas interpoladas num conjunto de raios adequado à integração da equação radial (3) pelo processo de Numerov¹⁵. Os raios dessas camadas e o número de átomos compreendidos em cada uma se acham indicados no quadro 7.

A rápida convergência das contribuições das 10 primeiras dessas camadas às densidades MT $4\pi r^2 \bar{\rho}_p(r)$ em $r \cong r_0/2$ ($r_0 =$ menor distância interatômica) é exemplificada no quadro 8.

A configuração MT de carga foi completada delimitando-se as regiões esféricas, aí tendo lugar um segundo arbitramento, a escolha dos raios dessas regiões. A densidade $\bar{\rho}_0$ na região intersticial foi a seguir determinada pela condição de neutralidade do cristal, e as equações da seção II.2 acionadas para esta-

Quadro 7 - Camadas Atômicas Envolvendo um
 Átomo Centrado em \vec{r}_p^{**}

camada	átomos	raio ^{**}
0	1	0
1	4	$\sqrt{3}/4$
2	12	$\sqrt{2}/2$
3	12	$\sqrt{11}/4$
4	6	1
5	12	$\sqrt{19}/4$
6	24	$\sqrt{6}/2$
7	16	$\sqrt{27}/4$
8	12	$\sqrt{2}$
9	24	$\sqrt{35}/4$
10	24	$\sqrt{10}/2$
11	12	$\sqrt{43}/4$
12	8	$\sqrt{3}$
13	24	$\sqrt{51}/4$
14	48	$\sqrt{14}/2$
15	36	$\sqrt{59}/4$
16	6	2
17	12	$\sqrt{67}/4$
18	36	$3\sqrt{2}/2$
19	28	$\sqrt{75}/4$
20	24	$\sqrt{5}$

* Camadas pares contêm átomos tipo p, ímpares tipo q; convenciamos chamar "camada 0" ao átomo em \vec{r}_p .

** Em unidades de parâmetro de rede.

belecer o potencial cristalino de partida.

Não logramos êxito em nossa primeira tentativa de autocon-
sistência, relatada a seguir.

Quadro 8 - Contribuições às Médias Esféricas $4\pi r'^2 \bar{\rho}_p(r')$ *

camada	$4\pi r'^2 \bar{\rho}_{As}(r')$	$4\pi r'^2 \bar{\rho}_{Ga}(r')$
0	2.11317	1.40096
1	0.47457	0.59689
2	0.02007	0.04046
3	0.00977	0.00298
4	0.00010	0.00069
5	0.00049	0.00005
6	0.00001	0.00021
7	0.00006	0.00000
8	0.00000	0.00001
9	0.00001	0.00000
10	0.00000	0.00000
soma	2.61825	2.04225

* $r' = 2.27 \text{ u.a.} \sim r_0/2 = a\sqrt{3}/8$; exchange de Slater.

II.7.2 PRIMEIRAS TENTATIVAS DE AUTOCONSISTÊNCIA. INSTABILIDADES

Optamos originalmente por calcular funções atômicas empregando as constantes α de Schwarz⁶ para o potencial de exchange,

$$\begin{aligned} \alpha(\text{As}) &= 0.70665 \\ \alpha(\text{Ga}) &= 0.70690 \end{aligned} \quad (134)$$

Essas constantes foram mantidas para calcular $\bar{E}_p(r \leq R_p)$, e na região interesférica uma média aritmética simples foi usada. Os níveis atômicos assim obtidos estão tabelados abaixo.

Quadro 9 - Níveis Atômicos com α 's de Schwarz

As		Ga	
orb	energia(Ry)	orb	energia(Ry)
1s ²	-847.8	1s ²	-741.4
2s ²	-106.5	2s ²	-90.66
2p ⁶	-95.38	2p ⁶	-80.46
3s ²	-13.59	3s ²	-10.58
3p ⁶	-9.824	3p ⁶	-7.260
3d ¹⁰	-3.190	3d ¹⁰	-1.546
4s ²	-1.094	4s ²	-0.7073
4p ³	-0.4578	4p	-0.3020

Raios proporcionais aos raios atômicos publicados por Slater²⁶,

$$\begin{aligned} R(\text{As}) &= 1.15 \text{ \AA} \\ R(\text{Ga}) &= 1.30 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (135)$$

foram recentemente²⁷ empregados com sucesso para delimitar as esferas da aproximação MT em cálculos do GaAs pelo método SCF-X α de Johnson. Contudo, decidimos experimentar o critério que consiste em delimitar essas regiões mapeando a densidade cristalina $\rho(\vec{r})$ num segmento da direção [111] compreendido entre os átomos da base, As(000) e Ga(1/4 1/4 1/4), estabelecendo como ponto de tangência das esferas aquele no qual essa densidade é mínima. Esse critério não esteve amparado senão em considerações geométricas sobre a densidade eletrônica: na figura 7a, apresentamos as médias esféricas $\bar{\rho}_p(|\vec{r} - \vec{r}_p|)$ em campos $|\vec{r} - \vec{r}_p|$ suficientemente amplos para conterem candidatos R(Ga) e R(As)

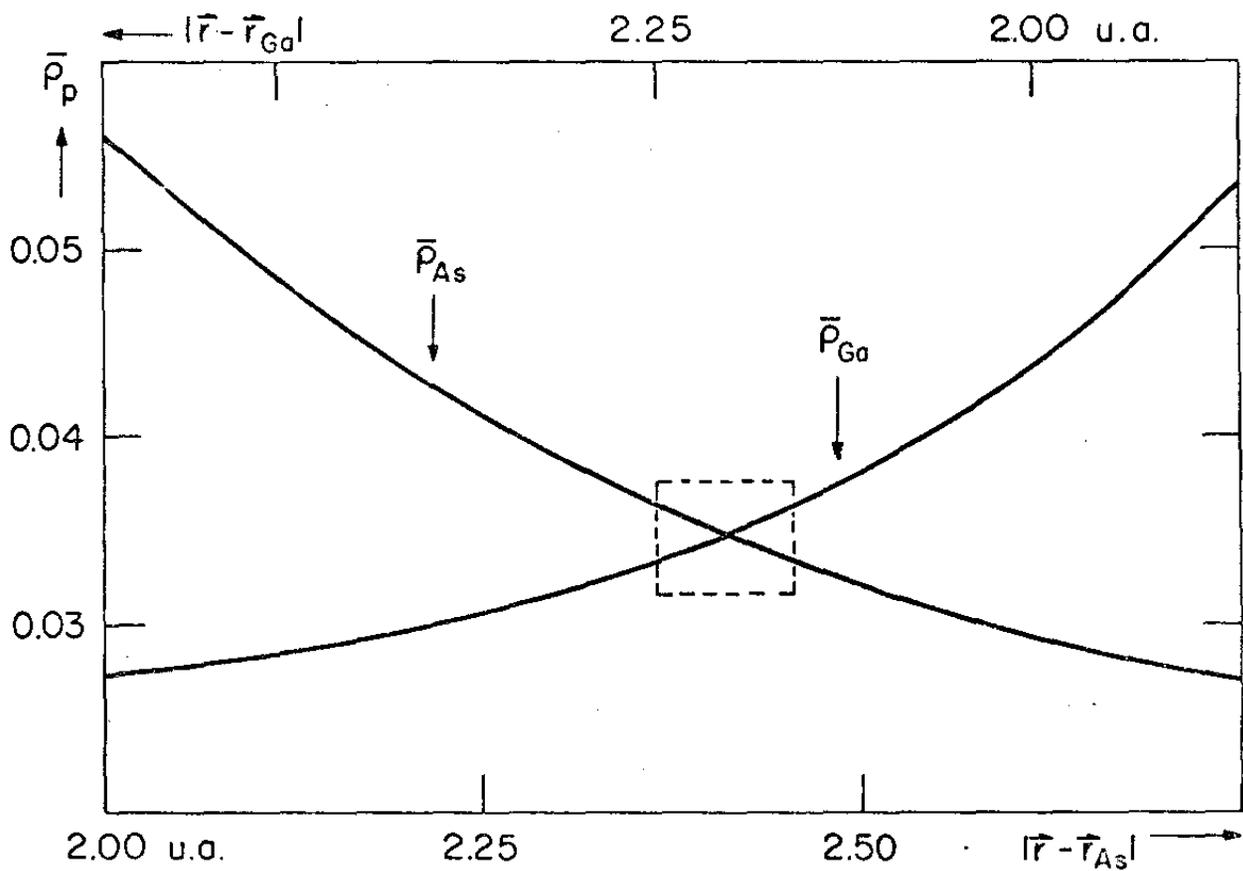
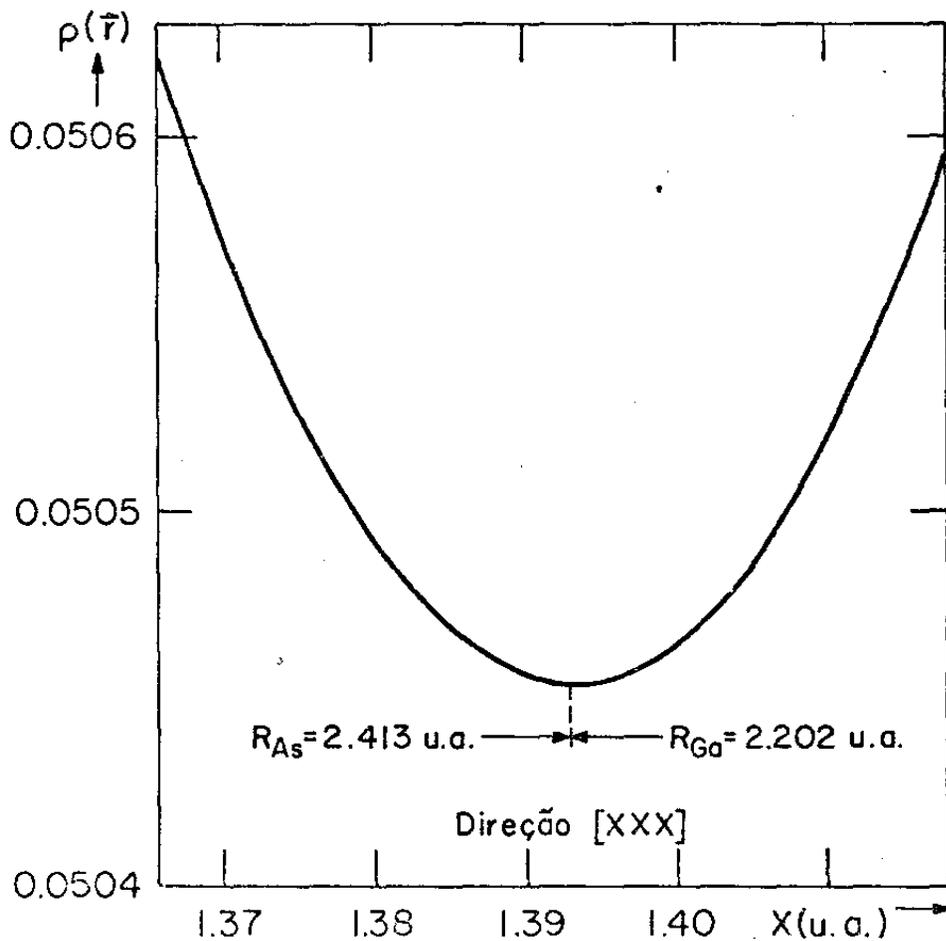


Fig. 2



que mantenham entre si proporções razoáveis para átomos como gálio e arsênio. Esse gráfico tem duas abscissas de sentidos opostos, deslocadas de forma que em cada ponto sua soma é a distância interatômica $a\sqrt{3}/4 = 4.615$ u.a. Observa-se que nessa região $\bar{\rho}_p(|\vec{r} - \vec{r}_p|)$ cai monotonicamente com a distância ao centro \vec{r}_p , e pode-se propor como critério que essas médias empatem no ponto de tangência. Como esse ponto se localiza sobre a reta $\vec{r}_{\text{Ga}} - \vec{r}_{\text{As}}$, o comportamento de $\rho(\vec{r})$ nessa direção foi pesquisado no domínio indicado pelo retângulo tracejado na figura 7a (figura 7b). Uma vez que as médias $\bar{\rho}_p$ caem monotonicamente, o ponto de mínimo de $\rho(\vec{r})$ na direção de tangência nos pareceu uma escolha natural. Os raios correspondentes (ratificados por um cálculo iterativo do mínimo de $\rho(\vec{r})$ naquele segmento) são

$$\begin{aligned} R(\text{As}) &= 2.413 \text{ u.a.} \\ R(\text{Ga}) &= 2.202 \text{ u.a.} \end{aligned} \tag{136}$$

Por ocasião da escolha desse critério, tínhamos em vista também que ele permitiria, eventualmente, "descongelar" os raios autoconsistentemente, uma vez que um modelo de exponenciais construído para $\rho(\vec{r})$ - descrito mais tarde, na seção III.1 - reproduz esse mínimo com grande precisão.

No quadro 10a, apresentamos alguns parâmetros do potencial e da carga de partida, calculados como discutido na seção II.2, e no quadro 10b estão alguns níveis de energia em Γ ($\vec{k}=(000)$) calculados com esse potencial, medidos em relação ao topo da banda de valência, e a distribuição de um elétron nesses níveis entre as diferentes regiões do cristal.

Nas três primeiras iterações, o processo foi realimentado misturando os potenciais de entrada e saída da iteração anterior nas proporções de 80% e 20%, respectivamente. A evolução do processo iterativo foi acompanhada através dos potenciais $U(\text{As})$ e $U(\text{Ga})$ vistos pelos núcleos atômicos (figura 8a; $U(\text{As}) = 324 +$

Quadro 10A - Primeira Configuração de Partida

AT	raic (u.a.)	B_p	Q_p	$\Delta \bar{C}_p(R_p)^*$	$\Delta \bar{E}_p(R_p)$
As	2.413	2.639	31.35	- 0.453	- 0.148
Ga	2.202	2.425	29.32	- 0.552	- 0.148

Ω_o/Ω	$\bar{\rho}_o$	\bar{c}_o	\bar{E}_o	\bar{V}_o
0.658	0.0167	0.4933	-0.5340	-0.0407

* $\Delta \bar{F}_p(R_p) = \bar{F}_p(R_p) - \bar{F}_o$; em Ry, interpolados linearmente

Quadro 10B - Alguns Níveis no Ponto Γ (eV)

nível	energia	Q_{As}	Q_{Ga}	Q_o
As 3d	-37.30	1.00	0.00	0.00
Ga 3d	-14.61	0.01	0.97	0.02
Γ_{1v}	-12.32	0.56	0.14	0.30
Γ_{15v}	0.0	0.62	0.12	0.26
Γ_{1c}	1.32	0.35	0.40	0.25
Γ_{15c}	4.60	0.18	0.32	0.50
$\Gamma_{1,3}$	9.15	0.06	0.20	0.74
$\Gamma_{15,3}$	13.16	0.10	0.09	0.81

$X(\text{As}) \text{ Ry}, U(\text{Ga}) = 297 + X(\text{Ga}) \text{ Ry}$), evidenciando-se desde o início a tendência do processo a promover deslocamentos positivos do segundo desses parâmetros numa taxa $\Delta U^0 / \Delta U^I$ próxima do limite de divergência.

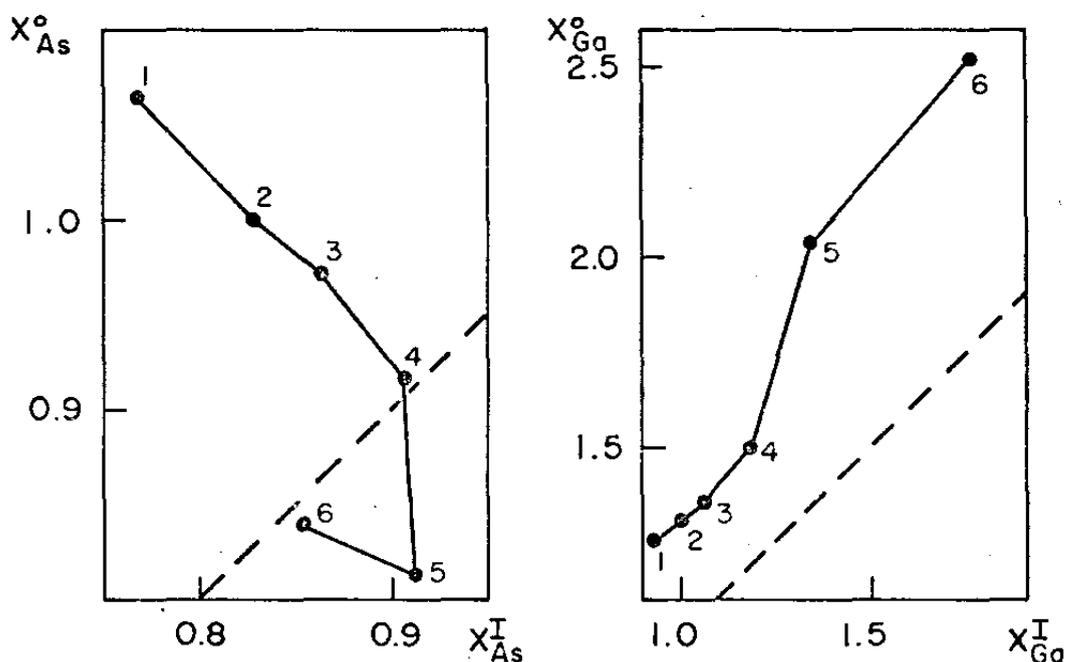


Figura 8A

Os deslocamentos de carga podem ser observados na figura 8b, onde o número de elétrons Q_p contidos em cada esfera nas configurações de partida e chegada de cada iteração se acham indicados.

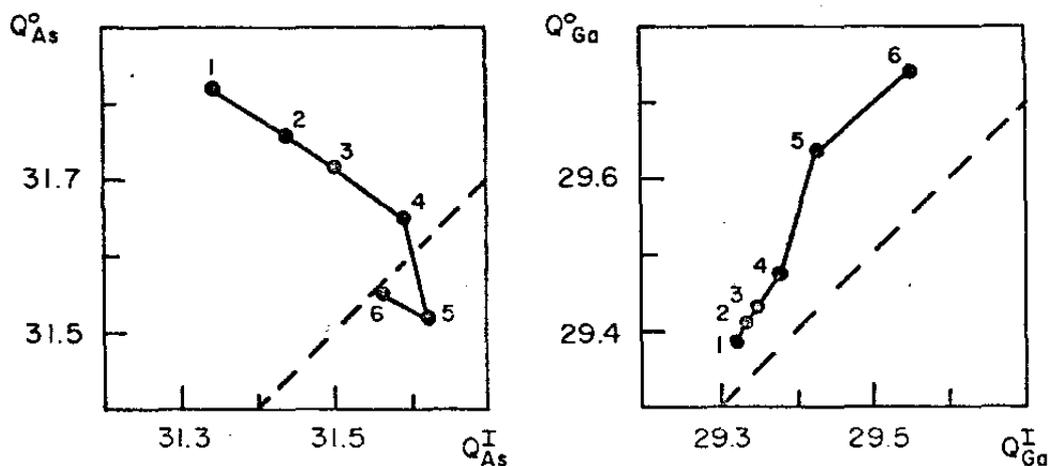


Figura 8B

Após a terceira iteração, a obtenção sistemática de uma constante α negativa (quadro 10C) quando aplicado o cálculo de realimentação apresentado na seção II.6 veio ratificar a dificuldade de convergência a curto prazo, previsível pelo comportamento inicial do parâmetro $U(\text{Ga})$ e pelo aumento explosivo de $Q(\text{Ga})$.

Insistimos no processo por mais três iterações, aumentando progressivamente a taxa de realimentação, na tentativa de atingir uma configuração estável, mas sem êxito.

Quadro 10C - Taxas de Realimentação Calculadas e Usadas

$$V_{n+1}^I = (1 - \alpha) V_n^I + \alpha V_n^0$$

n	α 's da equação (128)		usado
1	--	--	0.2
2	--	--	0.2
3	-7.24	0.55	0.4
4	-1.01	0.57	0.5
5	-0.29	0.66	0.6
6	-1.22	0.25	-

Uma nova partida foi então experimentada, empregando raios proporcionais aos raios de Slater da equação (135):

$$\begin{aligned} R(\text{As}) &= 2.166 \text{ u.a.} \\ R(\text{Ga}) &= 2.449 \text{ u.a.} \end{aligned} \quad (137)$$

Esses valores, bem como os raios de máxima densidade radial dos orbitais atômicos mais externos calculados por Waber²⁷ (respectivamente, 1.00 Å e 1.25 Å para os elétrons 4p de arsênio e gálio) determinam para o Ga esferas maiores do que as do As, praticamente numa razão inversa daquela obtida com o critério do mínimo de $\rho(\text{xxx})$.

Parâmetros da nova configuração de partida e alguns níveis em Γ se acham apresentados nos quadros 11a e 11b.

Três iterações foram suficientes para mostrar que a evolução do processo iterativo apresentava as mesmas características observadas na primeira tentativa, como pode ser verificado pelas figuras 9a e 9b, abaixo (parâmetros U_p e Q_p , respectivamente, nesta segunda tentativa), e pelo quadro 11c.

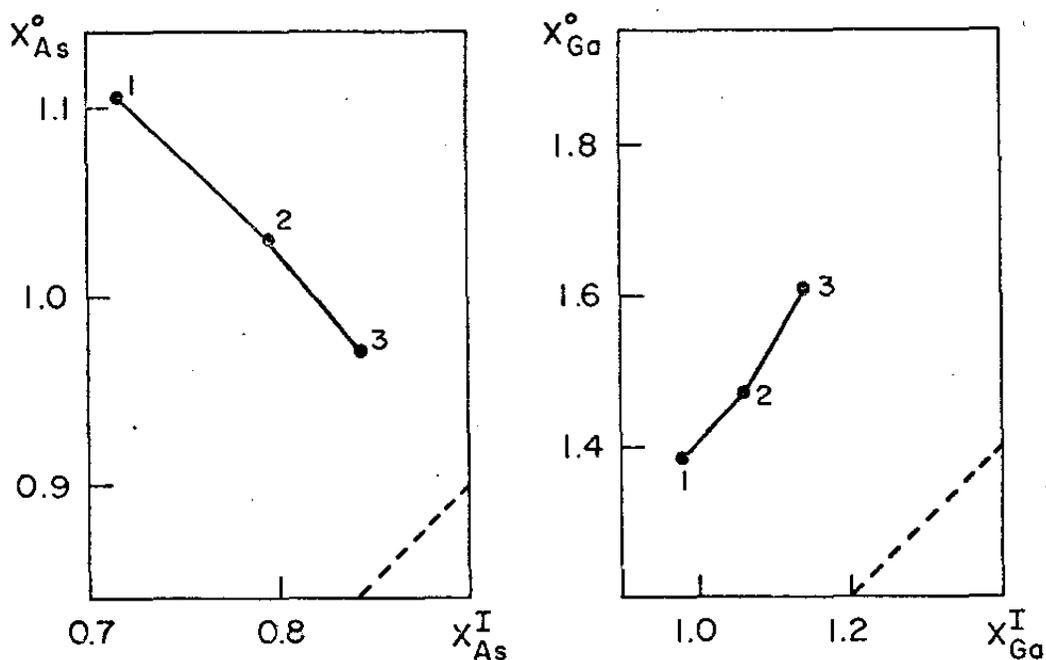


Figura 9A

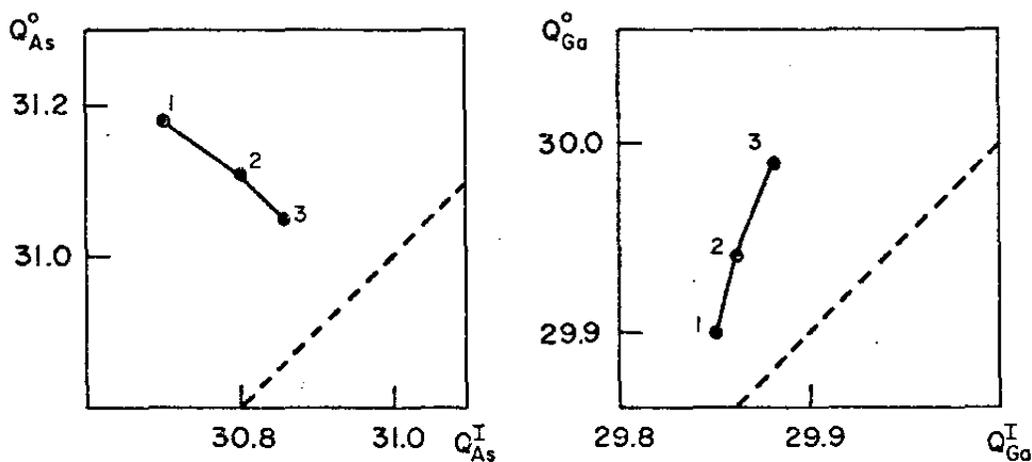


Figura 9B

Quadro 11A - Segunda Configuração de Partida

AT	raio (u.a.)	B_P	Q_P	$\Delta \bar{C}_P (R_P)$	$\Delta \bar{E}_P (R_P)$
As	2.166	3.038	30.70	- 0.703	- 0.206
Ga	2.449	2.214	29.85	- 0.386	- 0.103

Ω_0/Ω	$\bar{\rho}_0$	\bar{c}_0	\bar{E}_0	\bar{v}_0
0.656	0.0173	0.5036	-0.5405	-0.0369

Quadro 11B - Alguns Níveis no Ponto Γ (eV)

nível	energia	Q_{As}	Q_{Ga}	Q_0
As 3d	-37.78	1.00	0.00	0.00
Ga 3d	-13.95	0.01	0.98	0.01
Γ_{1v}	-12.31	0.49	0.18	0.33
Γ_{15v}	0.0	0.52	0.16	0.32
Γ_{1c}	1.55	0.33	0.46	0.21
Γ_{15c}	4.93	0.12	0.43	0.45
$\Gamma_{1,3}$	9.53	0.04	0.23	0.73
$\Gamma_{15,3}$	13.53	0.06	0.13	0.81

Quadro 11C - Taxas de Realimentação Calculadas e Usadas

$$V_{n+1}^I = (1 - \alpha) V_n^I + \alpha V_n^O$$

n	α 's da equação (128)	usado
1	--	0.2
2	--	0.2
3	-0.58	0.58

No quadro abaixo, para cada uma das configurações de partida discutidas anteriormente, intervalos de energia entre os dois últimos níveis de core (As 3d e Ga 3d) e níveis de valência no ponto Γ são comparados a resultados experimentais (níveis de core com base na referência 28, largura da banda de valência pela referência 29).

Quadro 12 - Primeiras Configurações de Partida: Comparação com Dados Experimentais

R(As)	R(Ga)	As 3d	Ga 3d	Ga3d-As3d	$\Gamma_{1v} - \text{Ga3d}$	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1v}$
2.413	2.202	-37.30	-14.61	22.69	2.29	12.32
2.166	2.449	-37.78	-13.95	23.83	1.64	12.31
EXPERIMENTAL		-40.76	-18.82	21.94	5.92	12.9

Observa-se que as duas configurações de partida tentadas com exchange de Schwarz apresentam, independentemente da relação de raios empregada, um estreitamento anômalo do gap entre o nível de core Ga 3d e o fundo da banda de valência, Γ_{1v} .

Segue-se que os correspondentes potenciais de partida devem estar bastante afastados do resultado que seria obtido autoconsistentemente; é de se esperar, nesse caso, que a convergência do cálculo iterativo seja precedida por um estágio caracterizado por substanciais transferências de carga, até que uma configuração mais razoável seja atingida.

O citado estreitamento do gap $\Gamma_{1v} - \text{Ga 3d}$ desaparece quando o exchange de Slater ($\alpha = 1$) é empregado, permitindo atingir uma solução autoconsistente, como discutimos a seguir.

Os níveis atômicos de Herman-Skillman calculados com $\alpha^{\text{EXCH}} = 1$ estão apresentados abaixo.

Quadro 13 - Níveis atômicos com α 's de Slater

As		Ga	
orb	energia(Ry)	orb	energia(Ry)
1s ²	-856.3	1s ²	-749.2
2s ²	-108.7	2s ²	-92.64
2p ⁶	-97.82	2p ⁶	-82.63
3s ²	-14.37	3s ²	-11.24
3p ⁶	-10.59	3p ⁶	-7.893
3d ¹⁰	-3.822	3d ¹⁰	-2.040
4s ²	-1.275	4s ²	-0.8378
4p ³	-0.5825	4p	-0.3620

Um exchange mais atrativo torna mais profundos os níveis atômicos, mas esse efeito é mais pronunciado no átomo As. Contudo, uma vez que o exchange da aproximação (19) é função da densidade eletrônica $\rho^{\text{AT}}(r)$, esse efeito é menor em orbitais mais externos, e a diferença de energia entre As 4s² (que vai constituir o fundo da banda de valência) e Ga 3d¹⁰ aumenta.

Quando as correspondentes densidades eletrônicas são superpostas e efetuada sua média MT, mantidos os raios covalentes de Slater, o potencial calculado resolvendo a equação de Poisson passa a ter os parâmetros indicados no quadro 14A; os novos níveis de energia em Γ são apresentados no quadro 14b, e alguns saltos em energia comparados aos dados experimentais no quadro 14c.

Quadro 14A - Configuração de Partida da Autoconsistência

AT	raio (u.a.)	B_P	Q_P	$\Delta\bar{C}_P (R_P)$	$\Delta\bar{E}_P (R_P)$
As	2.166	2.654	30.99	- 0.614	- 0.329
Ga	2.449	1.934	30.00	- 0.337	- 0.164

Ω_0/Ω	$\bar{\rho}_0$	\bar{c}_0	\bar{E}_0	\bar{v}_0
0.656	0.0152	0.4399	-0.7311	-0.2912

Quadro 14B - Alguns Níveis no Ponto Γ (eV)

nível	energia	Q_{As}	Q_{Ga}	Q_0
As 3d	-44.32	1.00	0.00	0.00
Ga 3d	-18.56	0.00	0.99	0.01
Γ_{1v}	-12.31	0.53	0.17	0.30
Γ_{15v}	0.0	0.54	0.15	0.31
Γ_{1c}	1.05	0.30	0.50	0.20
Γ_{15c}	5.21	0.12	0.45	0.43
$\Gamma_{1,3}$	9.76	0.04	0.21	0.75
$\Gamma_{15,3}$	14.03	0.07	0.13	0.80

Quadro 14C - Comparação dos Dados Experimentais

	As 3d	Ga 3d	Ga3d-As3d	$\Gamma_{1v} - Ga3d$	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1v}$
CALC	-44.32	-18.56	25.76	6.25	12.31
EXP*	-40.76	-18.82	21.94	5.92	12.9

* Refs. 28 e 29.

A largura da banda de valência, $\Gamma_{15v} - \Gamma_{1v}$, não se altera, mas a diferença de energia entre Γ_{1v} e Ga 3d vai de 1.64 eV para 6.25 eV, um valor bem próximo do experimental. O nível As 3d é agora mais profundo do que o real, e o gap direto $\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$ (quadro 14B) bem menor do que o 1.5 eV medido experimentalmente.

O tratamento dispensado ao exchange revela-se, portanto, muito mais relevante do que a relação de raios das esferas, na determinação da estrutura de bandas do GaAs. O gap $\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$ é sensível a ambos, ainda com predominância do exchange, cuja aproximação MT, mantida neste cálculo, determina que descontinuidades substanciais do potencial na superfície das esferas permaneçam existindo.

A autoconsistência foi atingida ao cabo de 13 iterações. A última delas, alimentada com 100% do potencial de saída da 12^a iteração, promoveu variações da ordem de 10^{-3} eV nas energias de valência calculadas nos pontos de Chadi e Cohen e nos potenciais U_p vistos pelos núcleos, bem como deslocamentos menores do que 10^{-3} elétron nas cargas Q_p contidas nas esferas.

Nas figuras 10a e 10b se acha apresentada a evolução, respectivamente, dos potenciais U_p e das cargas Q_p . No quadro 15, além das taxas de realimentação calculadas diagonalizando a matriz $T(U_p)$ da equação (127), se acham também listados valores obtidos diagonalizando uma matriz equivalente $T(Q_p)$, formada pelas derivadas de saída em relação a entrada das cargas Q_p ; infere-se daí que estes últimos devam ser parâmetros quase equivalentes aos U_p , no que concerne ao presente cálculo. Valores complexos que lá ocorrem estariam a indicar que a evolução do cálculo iterativo durante as duas iterações anteriores se fez em função de mais variáveis importantes, além daquelas consideradas na matriz T correspondente.

Os valores usados para misturar potenciais na realimentação do processo iterativo estiveram próximos dos menores $\alpha(U_p)$, mas revelam a preocupação tida em conter um pouco o desenvolvi-

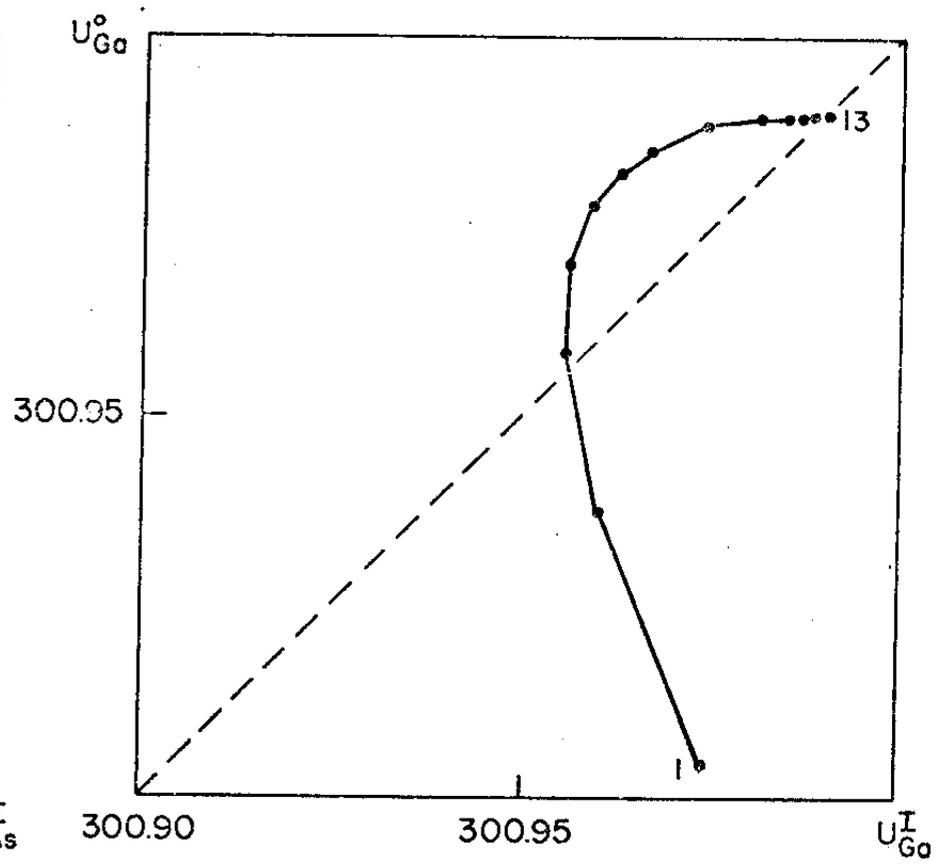
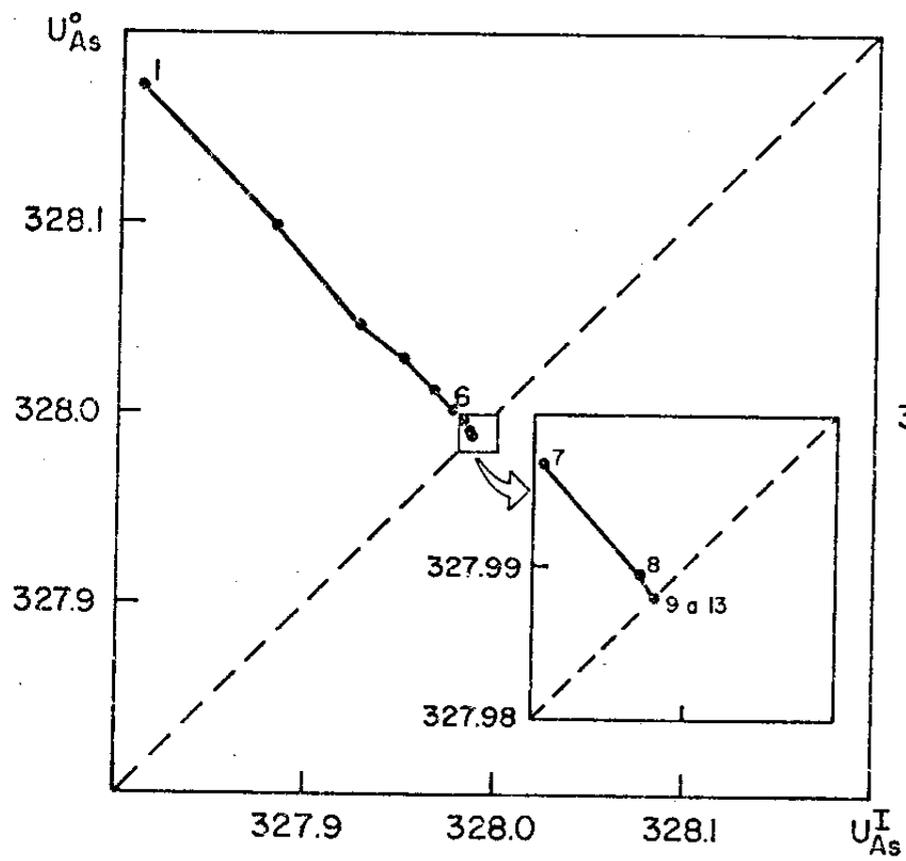


Fig. 10A

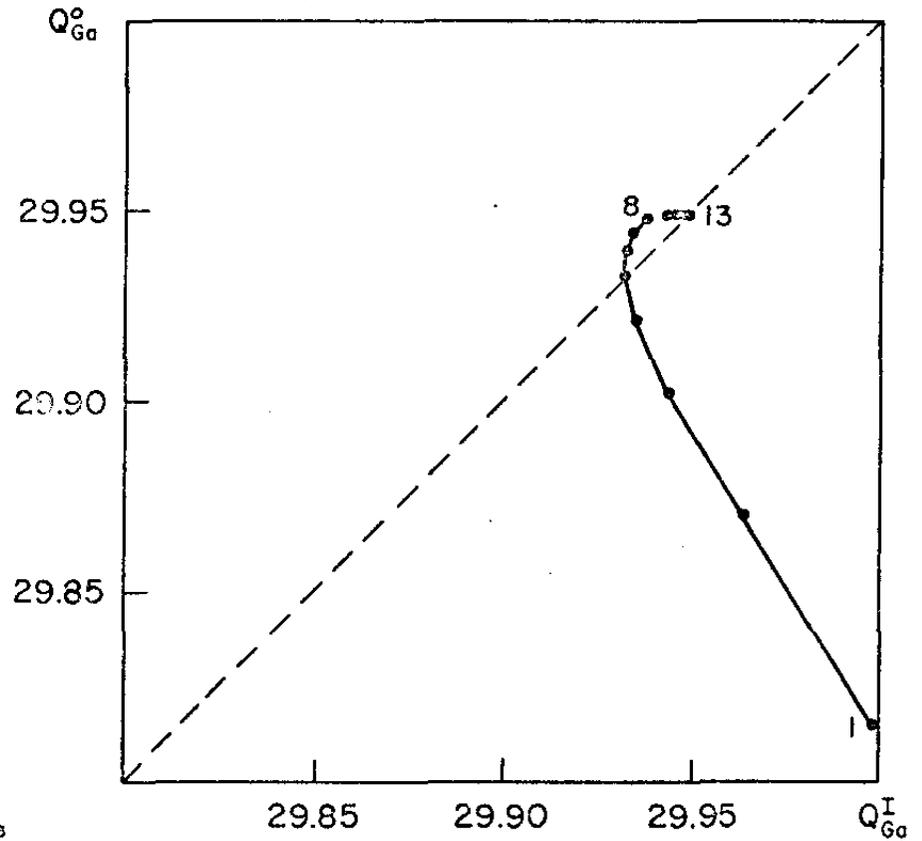
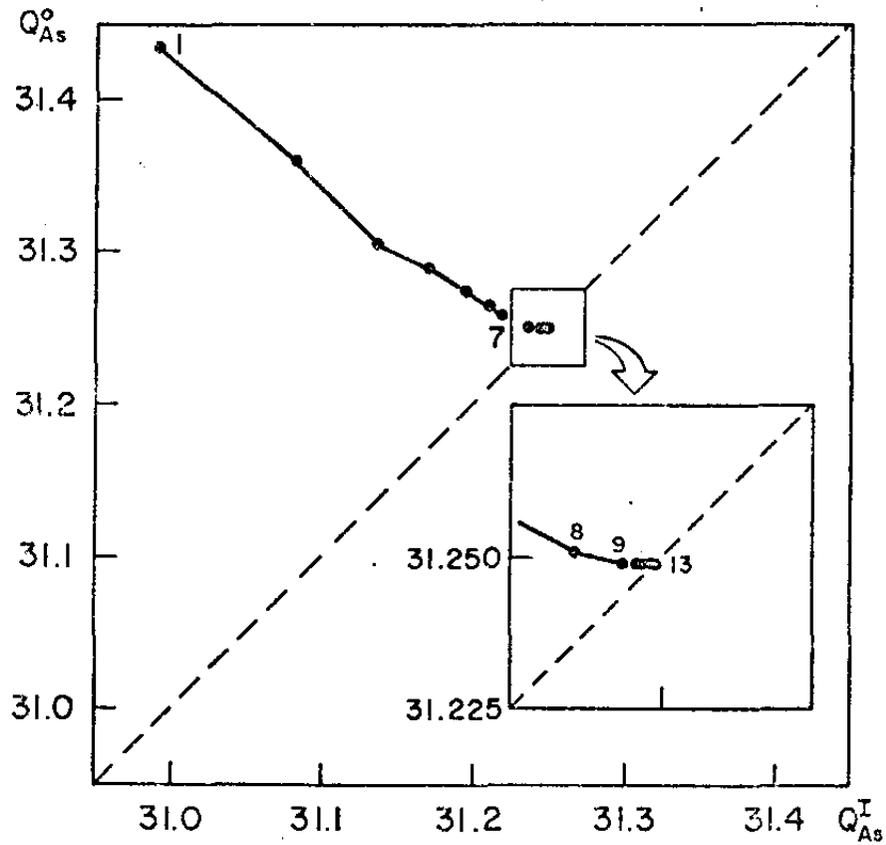


Fig. 10B

mento do citado processo até a 7^a iteração, quando U(Ga) e Q(Ga) passam a convergir nitidamente

Quadro 15 - Taxas de Realimentação Calculadas e Usadas

$$V_{n+1}^I = (1 - \alpha) V_n^I + \alpha V_n^O$$

n	α 's(U)		α 's(Q)		usado
1	--	--	--	--	0.2
2	--	--	--	--	0.2
3	*	*	*	*	0.2
4	13.07	0.34	-1.09	0.40	0.2
5	*	*	*	*	0.2
6	1.02	0.50	0.94	0.49	0.2
7	1.03	0.49	0.96	0.48	0.4
8	0.98	0.52	0.90	0.50	0.5
9	1.02	0.49	0.95	0.48	0.4
10	1.01	0.54	0.93	0.50	0.4
11	1.07	0.35	1.02	0.51	0.45
12	2.28	1.07	2.88	1.05	1.0
13	1.33	1.10	2.95	0.96	-

* α 's complexos.

O efeito geral do cálculo autoconsistente foi transferir alguma carga (~ 0.25 elétron) na direção do As, basicamente às custas da carga interesférica, como pode ser verificado comparando os valores de Q_p e \bar{p}_o da configuração autoconsistente (quadro 16A) com aqueles de partida (quadro 14A). Essa pequena transferência de carga, contudo, determina um estreitamento adicional do gap $\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$, da ordem de 0.5 eV (veja quadros 16b e 16c, onde listamos os níveis em Γ da configuração autoconsistente e alguns intervalos de energia entre eles).

Quadro 16A - Configuração Autoconsistente

AT	raio (u.a.)	B_P	Q_P	$\Delta \bar{C}_P (R_P)$	$\Delta \bar{E}_P (R_P)$
As	2.166	2.351	31.25	- 0.548	- 0.390
Ga	2.449	1.920	29.95	- 0.328	- 0.201

Ω_o/Ω	$\bar{\rho}_o$	\bar{c}_o	\bar{E}_o	\bar{v}_o
0.656	0.0141	0.4113	-0.7139	-0.3026

Quadro 16B - Alguns Níveis no Ponto Γ (eV)

nível	energia	Q_{As}	Q_{Ga}	Q_o
As 3d	-43.08	1.00	0.00	0.00
Ga 3d	-19.28	0.00	0.99	0.01
Γ_{1v}	-12.35	0.50	0.19	0.31
Γ_{15v}	0.0	0.52	0.17	0.31
Γ_{1c}	0.66	0.33	0.49	0.18
Γ_{15c}	4.67	0.12	0.45	0.43
$\Gamma_{1,3}$	9.10	0.04	0.21	0.75
$\Gamma_{15,3}$	13.43	0.07	0.13	0.80

Quadro 16C - Comparação com Dados Experimentais

	As 3d	Ga 3d	Ga3d-As3d	$\Gamma_{1v} - Ga3d$	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1v}$
CALC	-43.08	-19.28	23.80	6.93	12.35
EXP	-40.76	-18.82	21.94	5.92	12.9

Quadro 17A - Caracteres do Grupo de $\vec{k}_\Lambda = (2\pi/a)(x \ x \ x)$

	E	$2C_3(1 \ e \ 2)$	$3JC_2(1 \ a \ 3)$
Λ_1	1	1	1
Λ_2	1	1	-1
Λ_3	2	-1	0

Quadro 17B - Protótipos de Quadrivetores Presentes

			Índice de Coluna de P_{1J}		
$\vec{k}_\Lambda + \vec{g}$			Λ_1	Λ_2	Λ_3
a	a	a	1	-	-
a	b	a	1	-	1
a	b	c	1	1	1,2

Quadro 17C - $|\vec{k}_\Lambda + \vec{g}|_{50}$

x	Λ_1	Λ_2	Λ_3
0.125	3.34	--	3.11
0.250	3.29	--	3.13
0.375	3.29	--	3.15
0.500*	3.27	--	3.05

* $L = (2\pi/a)(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

Quadro 18A - Caracteres do Grupo de $\vec{X} = (2\pi/a)(1 \ 0 \ 0)$

	E	$C_{4,2}^2$	$2C_4^2(1,3)$	$2JC_4(1,2)$	$2JC_2(1,2)$
X_1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	-1	-1
X_3	1	1	-1	-1	1
X_4	1	1	-1	1	-1
X_5	2	-2	0	0	0

Quadro 18B - Protótipos de Quadrivetores Presentes

$\vec{X} + \vec{g}$	Índice de Coluna de ρ_{1J}				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
a o o	1	-	1	-	-
o a a	1	-	1	-	2
a o b	1	1	1	1	1,2
o a b	1	1	1	1	1,2
b a a	1	-	1	-	2
\bar{b} a a	1	-	1	-	2
a b c	1	1	1	1	1,2
$ \vec{X} + \vec{g} _{30}$	3.17	--	3.17	--	2.95

Quadro 19A - $|\vec{k}_{\Delta} + \vec{g}|_{50}$

x	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
0.25	2.98	--	3.44	3.44
0.50*	3.02	--	3.45	3.45
0.75	3.01	--	3.41	3.41

$$* \vec{k}_1^c = (2\pi/a)(1/2 \ 0 \ 0)$$

Quadro 19B - $|\vec{k}_{\Sigma} + \vec{g}|_{50}$

x	Σ_1	Σ_2
0.25	2.51	2.89
0.50*	2.46	2.86
0.75**	2.51	2.89

$$* \vec{k}_3^c = (2\pi/a)(1/2 \ 1/2 \ 0) \quad ** \vec{k} = (2\pi/a)(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$$

Com a autoconsistência, estados próximos ao topo da banda de valência que se originem predominantemente de orbitais atômicos do Ga tornam-se mais profundos em relação a estados com maior contribuição do As. Isso fica mais evidente quando são comparadas as bandas de valência e a primeira banda de condução calculadas com os potenciais de partida e autoconsistente em algumas direções de simetria da ZB. As bandas mostradas nas figuras 11 e 12 foram levantadas perfazendo cálculos APW em uns poucos pontos ao longo das direções Λ ([111]), Δ ([100]) e Σ ([110]); os grupos de simetria de vetores \vec{k} nas duas últimas dessas direções são aqueles já registrados, respectivamente, nos quadros 2 e 4; o grupo de $\vec{k}_{\Lambda} = (2\pi/a)(x \ x \ x)$ se acha apresentado nos quadros 17a e 17b, e o de $\vec{k}_{\Sigma} = (2\pi/a)(1 \ 0 \ 0)$ nos quadros 18a e 18b. Os raios das expansões em SAPW's para cada ponto calculado na

determinação das bandas se acham indicados nos quadros 17c, 19a e 19b. Nas figuras 11 e 12, as posições dos pontos W, L, Γ , X e K no eixo das abscissas não mantêm entre si distâncias proporcionais à distância entre esses pontos na zona de Brillouin; as linhas tracejadas ligam níveis de energia em pontos da superfície da ZB entre os quais as bandas não foram calculadas.

Nos quadros 20a e 20b, mostramos o deslocamento promovido pela autoconsistência nos níveis de energia em pontos de simetria da ZB e os comparamos a resultados experimentais e a um cálculo OPW autoconsistente com exchange de Slater³².

A primeira banda de valência origina-se basicamente de elétrons 4s do As; a densidade de carga correspondente se acha distribuída de forma que aproximadamente 65% dessa carga se acha na esfera do As, 25% em Ω_0 e os restantes 10% no Ga. Fora do ponto Γ , os orbitais Ga 4s predominam nas bandas $\Lambda_{1,2}$, $\Delta_{1,2}$ e $\Sigma_{1,2}$ ($\sim 50\%$ na esfera do Ga, 30% em Ω_0 e 20% no As), enquanto os As 4p vão contribuir com aproximadamente 40% da carga nas bandas Λ_3 , Δ_3 , Δ_4 e Σ_2 , concentrada 40% em Ω_0 e 20% no Ga. Um elétron que ocupe a primeira banda de condução distribuir-se-á 80% entre Ω_0 e a esfera do Ga, e 20% na do As.

Ao retirar carga da região interesférica, a autoconsistência determina descontinuidades maiores em exchange na superfície das esferas ($\Delta \bar{E}_p(R_p)$) nos quadros 14a e 16a; os $\Delta \bar{C}_p(R_p)$ não representam descontinuidades em potencial coulombiano, pois o comportamento de $C_0(\vec{r})$ foi considerado via correções à aproximação MT). Mesmo sendo o rearranjo da carga cristalina um efeito autoconsistente, e portanto se fazendo também em função do potencial coulombiano, pode-se conjecturar que as citadas descontinuidades em exchange, criadas artificialmente pela manutenção da aproximação MT, sejam em boa parte responsáveis pelo sentido daquele deslocamento de carga.

Nesse aspecto, o fato de a equação de Poisson ser resolvida com uma densidade cristalina também MT (isto é, com desconti

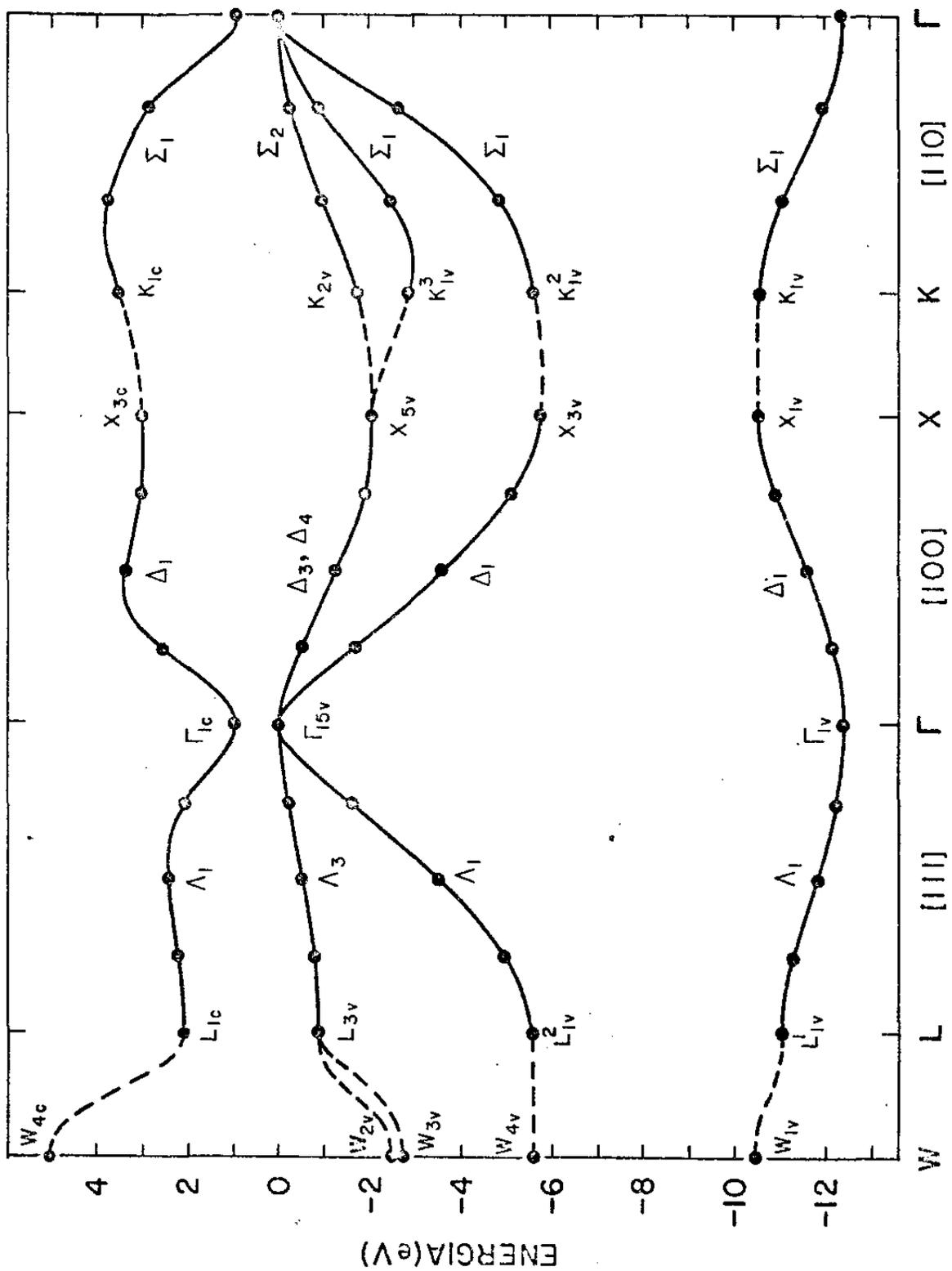


Fig. 11

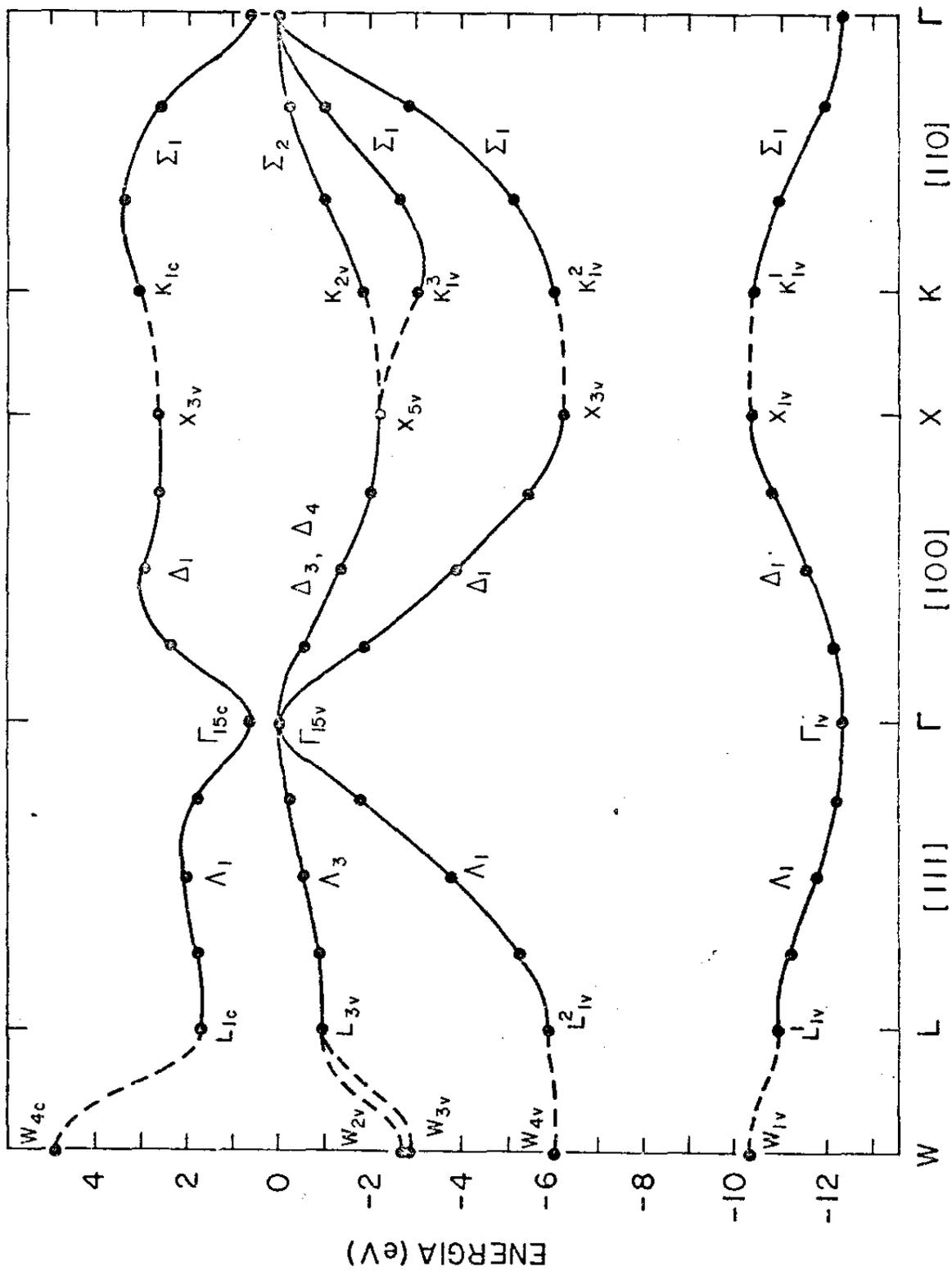


Fig. 12

Quadro 20A - Níveis de Valência em Alguns Pontos de Simetria (eV)*

	Γ_{1v}	L_{1v}^1	K_{1v}^1	X_{1v}	W_{1v}	X_{3v}	W_{4v}	K_{1v}^2	L_{1v}^2	K_{1v}^3	W_{3v}	W_{2v}	X_{5v}	K_{2v}	L_{3v}
PARTIDA	12.31	11.02	10.53	10.51	10.49	5.73	5.58	5.54	5.50	2.81	2.66	2.39	2.00	1.67	0.86
AUTOCON	12.35	10.94	10.38	10.35	10.32	6.19	6.05	6.00	5.90	3.04	2.86	2.63	2.17	1.82	0.95
EXPER ²⁸	13.8	12.0	-	10.7	-	7.1	6.6	-	7.1	-	4.0	-	2.5	-	1.4
EXPER ²⁹	12.9	-	-	10.0	-	6.9	-	-	6.9	-	-	-	-	-	0.8
SCOPW ³⁰	11.8	10.2	-	9.5	-	6.3	6.0	-	6.3	-	3.0	-	2.3	-	1.0

* Valor absoluto da diferença para Γ_{15v} .

Quadro 20B - Primeira Banda de Condução em Alguns Pontos de Simetria (eV)

	Γ_{1c}	L_{1c}	X_{3c}	K_{1c}	W_{4c}
PARTIDA	1.04	2.11	3.08	3.54	5.09
AUTOCON	0.64	1.68	2.66	3.09	4.90

nuidades em carga na superfície das esferas) deve implicar em que outra parcela de responsabilidade recaia sobre o potencial coulombiano.

No capítulo seguinte, mostramos como a aproximação MT na carga determina, por si só, deslocamentos artificiais no potencial coulombiano das esferas em relação àquele em Ω_0 (que podem ser avaliados pelos $\Delta \bar{C}_p(R_p) = \bar{C}_p(R_p) - \bar{C}_0$); procuramos então corrigir essa fonte adicional de erro, de forma a isolar o efeito da aproximação MT do exchange e sua responsabilidade no efeito da autoconsistência.

III.1 UM MODELO NÃO MUFFIN-TIN PARA A DENSIDADE ELETRÔNICA

No capítulo anterior, diante da impossibilidade de trabalhar diretamente com a densidade eletrônica cristalina $\rho(\vec{r})$ da equação (16), esta foi aproximada por uma função

$$n(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r}). \quad (138)$$

A consideração de $\rho(\vec{r})$ através de sua média MT, indicada na equação (138), é uma particular solução do conjunto de funções $n(\vec{r})$ que se pode construir para representar aquela densidade, impondo a condição mais geral

$$\bar{n}(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r}). \quad (139)$$

Essa restrição determina que os potenciais coulombianos MT $\bar{C}_p(\vec{r})$ nas esferas atômicas e na região intersticial correspondentes a diferentes $n(\vec{r})$ difiram apenas por constantes.

Consideremos, por exemplo, o modelo $n(\vec{r}) \neq \bar{n}(\vec{r})$ recentemente proposto para a densidade eletrônica em cristais, por Ferreira e colaboradores¹². Nele, $n(\vec{r})$ é escrita como uma superposição

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{e}} \sum_p n_p^{AT} (|\vec{r} - \vec{e} - \vec{r}_p|) \quad (140)$$

de densidades n_p^{AT} esfericamente simétricas centradas nos átomos, definidas tais que a parcela coulombiana do potencial cristalino seja uma superposição

$$c(\vec{r}) = \sum_{\vec{\ell}} \sum_p c_p^{AT} (|\vec{r} - \vec{\ell} - \vec{r}_p|), \quad (141)$$

onde os c_p^{AT} têm a forma

$$c_p^{AT}(r \leq R_p) = c_{p,o}^{AT}(r); \quad (141a)$$

$$c_p^{AT}(r > R_p) = \lim_{\beta \rightarrow 0} \left\{ -2A_p \exp(-\alpha_p r)/r - 2B_p \exp(-\beta r)/r \right\} \quad (141b)$$

Então, pela equação de Poisson,

$$n_p^{AT}(r \leq R_p) = n_{p,o}^{AT}(r) \text{ tal que}$$

$$d^2/dr^2 [r c_{p,o}^{AT}(r)] = -8\pi r n_{p,o}^{AT}(r), \quad (142a)$$

$$n_p^{AT}(r > R_p) = \alpha_p^2 A_p \exp(-\alpha_p r)/(4\pi r) + \lim_{\beta \rightarrow 0} \left\{ \beta^2 B_p \exp(-\beta r)/(4\pi r) \right\}, \quad (142b)$$

e B_p é a carga total centrada em \vec{r}_p . A densidade $n_{p,o}^{AT}$ é determinada pela condição (139),

$$\bar{n}_p(r \leq R_p) = \bar{\rho}_p(r \leq R_p), \quad (143)$$

e os parâmetros B_p , A_p e α_p pela condição de neutralidade do cristal, e impondo

$$\bar{n}_p(R_p) = \bar{\rho}_p(R_p) \quad (144a)$$

$$(d/dr) \bar{n}_p(r) \Big|_{R_p} = (d/dr) \bar{\rho}_p(r) \Big|_{R_p}. \quad (144b)$$

Deixamos de assinalar os detalhes da álgebra intermediária à obtenção do potencial coulombiano cristalino, cujas expressões finais são:

$$\begin{aligned} \bar{c}_p(\mathbf{r}) = & -2Z_p/r + 8\pi/r \int_0^r r^2 \bar{n}_p(r) dr + 8\pi \int_r^{R_p} r \bar{n}_p(r) dr - \\ & - 2 \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) - 4\pi R_p^2/\Omega \sum_q B_q + 2\alpha_p A_p \exp(-\alpha_p R_p) - \\ & - \sum_q 2\alpha_q A_q F(\alpha_q, \vec{r}_{pq}) \cosh(\alpha_q R_q) ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_o(\vec{g} \neq 0) = & 8\pi \sum_p \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) \left\{ -A_p \exp(-\alpha_p R_p) [g(\alpha_p^2 + g^2)]^{-1} [\alpha_p \text{sen}(gR_p) - \right. \\ & - g \cos(gR_p)] + \sum_q F(\alpha_q, \vec{r}_{pq}) A_q [\alpha_q \cosh(\alpha_q R_p) \text{sen}(gR_p) - \\ & - g \sinh(\alpha_q R_p) \cos(gR_p)] / [g(\alpha_q^2 + g^2)] - B_p \cos(gR_p) / g^2 + \\ & + [\text{sen}(gR_p) - gR_p \cos(gR_p)] / g^3 \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) + 2\pi / (3\Omega g^5) \cdot \\ & \cdot \left. \left[(6gR_p - g^3 R_p^3) \cos(gR_p) + (3g^2 R_p^2 - 6) \text{sen}(gR_p) \right] \sum_q B_q \right\} ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_o(\vec{g} = 0) = & 8\pi \sum_p \left\{ B_p R_p^2 / 2 + 2\pi R_p^5 / (15\Omega) \sum_q B_q + \right. \\ & + R_p^3 / 3 \sum_q B_q M(\vec{r}_{pq}) - A_p \exp(-\alpha_p R_p) / \alpha_p^2 (1 + \alpha_p R_p) + \\ & + \left. \sum_q A_q F(\alpha_q, \vec{r}_{pq}) \left[\alpha_q R_p \cosh(\alpha_q R_p) - \sinh(\alpha_q R_p) \right] / \alpha_q^2 \right\} ; \end{aligned}$$

com

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^R r^2 \bar{n}_p(r) dr + \Omega_p / \Omega \sum_q B_q - A_p \exp(-\alpha_p R_p) \cdot$$

$$\cdot (1 + \alpha_p R_p) + \sum_q A_q F(\alpha_q, \vec{r}_{pq}) [\alpha_q R_p \cosh(\alpha_q R_p) - \sinh(\alpha_q R_p)]$$

$$F(\alpha, \vec{0}) = \sum_{\ell \neq 0} \exp(-\alpha \ell) / (\alpha \ell) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ 1 + 4\pi / (\alpha \Omega) \cdot \right.$$

$$\cdot \sum_{\vec{g}} \exp \left[- (g^2 + \alpha^2) / (4G^2) \right] / (g^2 + \alpha^2) + 2G / (\alpha \sqrt{\pi}) \cdot$$

$$\cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[(2n - 1)n! \right]^{-1} \left[-\alpha^2 / (4G^2) \right]^n \left. \right\};$$

$$F(\alpha, \vec{r}_0) = \sum_{\vec{\ell}} \exp(-\alpha |\vec{\ell} + \vec{r}_0|) / (|\vec{\ell} + \vec{r}_0|) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ 4\pi / (\alpha \Omega) \cdot \right.$$

$$\cdot \sum_{\vec{g}} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_0) \exp \left[- (g^2 + \alpha^2) / (4G^2) \right] / (g^2 + \alpha^2) \left. \right\},$$

e $M(\vec{r}_{pq})$ definido nas equações (36).

Se as equações acima para $\bar{c}_p(r)$ e $c_0(\vec{g} = 0) = \Omega_0 \bar{c}_0$ são comparadas com as equações correspondentes obtidas com $n(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r})$ (equações 39 e 44b da seção II.2), observa-se que coincidem a menos de constantes diferentes nessas regiões.

No quadro 21, comparamos as descontinuidades $\bar{c}_p(R_p) - \bar{c}_0$ nas superfícies das esferas do As e do Ga, quando o potencial coulombiano é calculado a) a partir de uma superposição $\rho(\vec{r})$ de densidades atômicas de Hermann, b) com $n(\vec{r}) = \bar{n}(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r})$, como explicitado na seção II.2 ou fazendo $A_p = 0$ nas expressões mais acima (primeira tentativa de autoconsistência) e c) pelo modelo $n(\vec{r}) \neq \bar{n}(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r})$ apresentado acima.

A utilização desse esquema na presente autoconsistência se acha, contudo, impedida pela limitação $\ell_{\max} = 2$ imposta às autofunções de valência: o comportamento de $\bar{\rho}_p(r \sim R_p)$ (pró-

Quadro 21 - Descontinuidades no Potencial Coulombiano na

Superfície das Esferas: $\bar{C}_o - \bar{C}_p(R_p)$

	As	Ga
ρ	0.3381	0.4217
$\bar{\rho}$	0.4534	0.5520
n	0.3361	0.4215

ximo à superfície das esferas) é sensível a essa expansão, e a ela se acha estreitamente vinculada a determinação dos parâmetros do modelo.

Na seção seguinte, discutimos a possibilidade de determinar esses parâmetros com base numa formulação variacional, proposta por Ferreira¹².

III.2 FORMULAÇÃO VARIACIONAL

Uma vez que a distribuição de cargas no cristal se faz de forma a minimizar a energia eletrônica total por célula, a função $n(\vec{r})$ pode ser pesquisada construindo um funcional dessa energia dependente de $n(\vec{r})$ e da densidade $\rho(\vec{r})$, para o qual aquela condição de minimização implique em

$$n(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^* \psi_i ; \quad (145)$$

(para simplificar a notação, a cada estado de energia ocupado ao longo da ZB atribuímos um único índice i).

Consideremos, portanto, o funcional

$$F[\psi_i, \psi_i^*, n, v] = \sum_i \int_{\Omega} \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i \, d\vec{r} + 1/2 \int_{\Omega} c[n] n \, d\vec{r} +$$

$$+ \int_{\Omega} C[p] n \, d\vec{r} + E_x[n] + \int_{\Omega} V (\rho - n) \, d\vec{r}, \quad (146)$$

onde $C[n]$ e $C[p]$ são os potenciais coulombianos criados em \vec{r} , respectivamente, pela densidade eletrônica $n(\vec{r}')$ e pela densidade de prótons $p(\vec{r}')$,

$$C[n] = 2 \int_{\Omega} n(\vec{r}') / (|\vec{r} - \vec{r}'|) \, d\vec{r}', \quad (147a)$$

$$C[p] = -2 \int_{\Omega} p(\vec{r}') / (|\vec{r} - \vec{r}'|) \, d\vec{r}', \quad (147b)$$

$E_x[n]$ é um funcional de energia de exchange e $V(\vec{r})$ é uma função multiplicadora de Lagrange a determinar.

F é um extremo para variações arbitrárias em Ψ_i^* (e analogamente para Ψ_i) se a derivada funcional $\delta F / \delta \Psi_i^*$ é nula, isto é, se

$$\delta F / \delta \Psi_i^* = [-\nabla^2 + V(\vec{r}) - E_i] \Psi_i = 0, \quad (148)$$

onde E_i são os autovalores da matriz de multiplicadores de Lagrange E_{ij} associados à condição

$$\int_{\Omega} \Psi_i^* \Psi_j \, d\vec{r} = \delta_{ij}.$$

Considerando agora variações arbitrárias em n , F é extremo se

$$\delta F / \delta n = C[p] + C[n] - V(\vec{r}) + \delta E_x[n] / \delta n = 0, \quad (149)$$

onde $\delta E_x[n] / \delta n$ é um potencial local efetivo de exchange, como o de Slater. Desta equação segue-se que a função multiplicadora $V(\vec{r})$ é o potencial de um elétron em \vec{r} .

Finalmente, para variações arbitrárias em $V(\vec{r})$, F é extre

mo se

$$\delta F / \delta v = -n + \rho = 0, \quad (150)$$

que é a condição (145) desejada (F é então mínimo, e é a energia eletrônica por célula).

A dificuldade técnica de abordar o exchange fora da aproximação MT altera um pouco o problema. Construímos um novo funcional de energia U no qual a dependência do exchange em $n(\vec{r})$ é retirada, isto é, $E_x[n] = E_x[\bar{\rho}]$.

As condições para que U seja extremo são agora

$$\delta F / \delta \psi_i^* = [-\nabla^2 + C(\vec{r}) + \bar{\mu}_x - E_i] \psi_i = 0; \quad (148a)$$

$$\delta F / \delta n = C[p] + C[n] - C(\vec{r}) = 0; \quad (149a)$$

$$\delta F / \delta C = -n(\vec{r}) + \rho(\vec{r}) = 0, \quad (150a)$$

onde $C(\vec{r})$ é um novo multiplicador de Lagrange associado à condição (149a) (o potencial coulombiano visto por um elétron em \vec{r}) e $\bar{\mu}_x(\vec{r})$ é o potencial MT de exchange,

$$\bar{\mu}_x = \delta E_x[\bar{\rho}] / \delta \bar{\rho}. \quad (151)$$

Se ao invés de variações δn e δC , impomos apenas a condição de que F seja extremo para variações MT $\delta \bar{n}$ e $\delta \bar{C}$ (o que não implica n e C MT), as condições (149a) e (150a) passam a ser, respectivamente,

$$\bar{C}(\vec{r}) = \bar{C}[p] + \bar{C}[n] \quad (149b)$$

$$e \quad \bar{n}(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r}), \quad (150b)$$

sobre as quais foi construído o modelo $n(\vec{r})$ discutido na seção

anterior. Ora, a restrição (150b) é frágil, na medida em que pode ser satisfeita para diferentes conjuntos de parâmetros de $n(\vec{r})$, isto é, por diferentes densidades: na seção anterior apresentamos diferentes descontinuidades $\bar{c}_o - \bar{c}_p(R_p)$ obtidas com parâmetros determinados impondo a continuidade de $\bar{n}(R_p)$ e de sua derivada na superfície das esferas, e no caso particular $A_p = 0$ (isto é, $n(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r})$); um particular desses conjuntos pode ainda ser tal que $n(\vec{r}) \cong \rho(\vec{r})$. Por outro lado, pode-se estabelecer esses parâmetros através de um critério mais geral, abrindo mão de condições como a citada continuidade, em troca de uma determinação variacional: busca-se parâmetros em relação aos quais o funcional $U[\Psi_i, \Psi_i^*, n, c]$ seja estacionário.

Para tanto, adotemos para $n(\vec{r})$ a forma genérica

$$n(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r}) + \bar{n}(\vec{r}) , \quad (151)$$

onde $\bar{n}(\vec{r})$ é a correção a $\bar{\rho}(\vec{r})$ cujos parâmetros serão determinados variacionalmente. A condição (150b) implica em que

$$\bar{n}(\vec{r}) = 0 . \quad (152)$$

A equação (148a) não é exatamente satisfeita, já que correções ao potencial coulombiano MT só são introduzidas fora das esferas; como correções nas esferas são menos importantes, podemos supor que as Ψ_i obedecem

$$[-\nabla^2 + c'(\vec{r}) + \bar{\mu}_x - E_i] \Psi_i = 0 , \quad (153)$$

onde

$$\begin{aligned} c'(\vec{r}) &= \bar{c}(\vec{r}) \text{ dentro das esferas, e} \\ c'(\vec{r}) &= c(\vec{r}) \text{ fora.} \end{aligned} \quad (154)$$

Pela equação (154), temos então

$$\sum_i \int_{\Omega} \nabla \Psi_i^* \cdot \nabla \Psi_i \, d\vec{r} = \sum_i E_i - \int_{\Omega} (c' + \bar{\mu}_x) \rho \, d\vec{r} , \quad (155)$$

e o funcional U fica

$$\begin{aligned} U[\Psi_i, \Psi_i^*, n, c] &= \sum_i E_i + \int_{\Omega} (c - c') \rho \, d\vec{r} + E_x[\bar{\rho}] - \\ &- \int_{\Omega} \bar{\mu}_x \rho \, d\vec{r} - 1/2 \int_{\Omega} c[n] n \, d\vec{r} . \end{aligned} \quad (156)$$

Seja P um parâmetro de $\tilde{n}(\vec{r})$; U é extremos em relação a P, se

$$dU/dP = 0 . \quad (157)$$

Mas

$$(d/dP) \sum_i E_i = \int_{\Omega} \rho (dc'/dP) \, d\vec{r} \text{ pela equação (156);}$$

$$(d/dP) \int_{\Omega} (c - c') \rho \, d\vec{r} = \int_{\Omega} (dc/dP - dc'/dP) \, d\vec{r} ;$$

$$1/2 (d/dP) \int_{\Omega} c[n] n \, d\vec{r} = \int_{\Omega} c[dn/dP] n \, d\vec{r} , \text{ pela eq. (147a);}$$

$$dc/dP = dc[n]/dP = c[dn/dP] , \text{ pelas eqs. (147a) e (149a);}$$

$$dn/dP = d\tilde{n}/dP , \text{ pela equação (151) ,}$$

e a equação (157) fica sendo

$$\int_{\Omega} c[d\tilde{n}/dP] (\rho - n) \, d\vec{r} = 0 . \quad (158)$$

Finalmente, reduzimos bastante o cálculo limitando as cor

reções não MT à densidade eletrônica na região interesférica, onde o desvio $\rho(\vec{r}) - \bar{\rho}(\vec{r})$ é substancial:

$$\tilde{n}(\vec{r}) = 0 \text{ dentro das esferas;} \quad (159)$$

então a integral (158) nas regiões esféricas pode ser desprezada, já que nessas regiões $\bar{n} = \bar{\rho}$ e $V[d\tilde{n}/dP]$ é aproximadamente constante (descartadas as combinações de harmônicas esféricas com $l \geq 4$ presentes na solução da equação de Laplace em cristais de simetria cúbica); P fica sendo determinado pela condição

$$\int_{\Omega_0} c[d\tilde{n}/dP] (\rho - n) d\vec{r} = 0. \quad (160)$$

III.3 UM MODELO PARA AS CORREÇÕES AUTOCONSISTENTES À CARGA MUFFIN-TIN

Conforme discutido na seção II.3, a carga na região interesférica deve-se basicamente aos elétrons de valência, cuja densidade $\bar{\rho}_v$ foi estabelecida autoconsistentemente no capítulo anterior. Se uma correção não MT $\tilde{n}_v(\vec{r})$ é adicionada a essa densidade, o potencial resultante daquele cálculo iterativo deixa de ser autoconsistente; o cálculo precisa então ser reencetado, e conduzido até que um novo potencial seja convergido para uma (nova) densidade corrigida $\bar{\rho}_v + \tilde{n}_v$.

Com os parâmetros de \tilde{n}_v vinculados variacionalmente à densidade $\bar{\rho}_v$ de chegada em cada iteração, e como esta é sensível ao deslocamento criado no potencial coulombiano por $\tilde{n}(\vec{r})$, isso é feito redeterminando aqueles parâmetros a cada iteração, pela equação (160). Em suma, a determinação dos parâmetros de \tilde{n}_v é autoconsistente.

Na figura 13b, apresentamos o comportamento de $\rho(\vec{r})$ no GaAs (obtida superpondo funções atômicas de Herman) num segmento em Ω_0 da linha que liga um átomo de Ga em $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ a um átomo de As em $(1 \ 1 \ 1)$ (veja figura 13a). A linha tracejada, na figura 13b, registra a função $n(\vec{r})$ calculada pelo esquema da seção III.1, e indicamos também a média MT $\bar{n}_0 = \bar{\rho}_0$ (a horizontal tracejada $\bar{\rho}[111]$ é a média de $\rho(\vec{r})$ ao longo daquele segmento).

De um ponto de vista geométrico, pode-se afirmar que o principal fator de erro na aproximação MT consiste em eliminar a concentração de carga próxima à superfície das esferas, lá evidenciada, distribuindo-a em Ω_0 .

Isso sugere que o efeito da introdução de correções não MT seja pesquisado em primeira aproximação via um modelo $\tilde{n}(\vec{r})$ mais simples do que as exponenciais apresentadas na seção III.1 (para as quais a aplicação da condição variacional da equação (160) envolve o cálculo de expressões longas e complicadas), e que se proponha a responder apenas pela citada concentração de cargas envolvendo as esferas.

A versão mais simples dessa função, esquematizada na figura 14, consiste em deslocar $D_1 + D_2$ elétrons da região interestérica e distribuí-los uniformemente sobre a superfície das esferas dos átomos 1 e 2, respectivamente; a densidade constante na região Ω_0 fica, portanto, reduzida de uma constante d estabelecida pela condição de neutralidade da célula,

$$d = (D_1 + D_2)/\Omega_0 \quad (161)$$

Os deslocamentos no potencial coulombiano produzidos por essa redistribuição de carga são facilmente calculados, e os parâmetros D_1 e D_2 de $\tilde{n}(\vec{r})$ são estabelecidos impondo a condição (160) autoconsistentemente, como detalhamos a seguir.

Fixamo-nos inicialmente no potencial. Num ponto qualquer situado em Ω_0 , o potencial produzido pela configuração \tilde{n}_V é e-

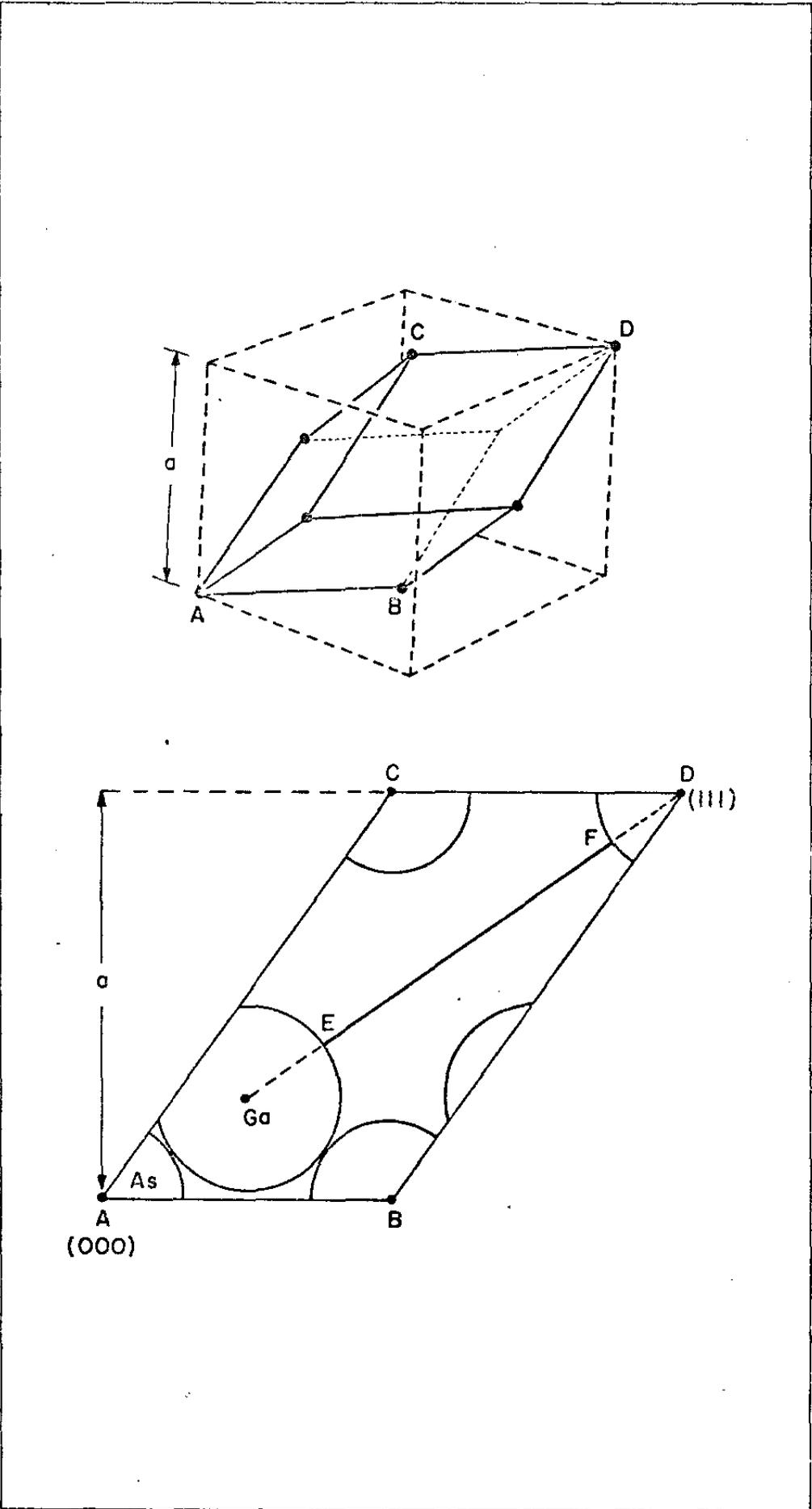


Fig. 13A

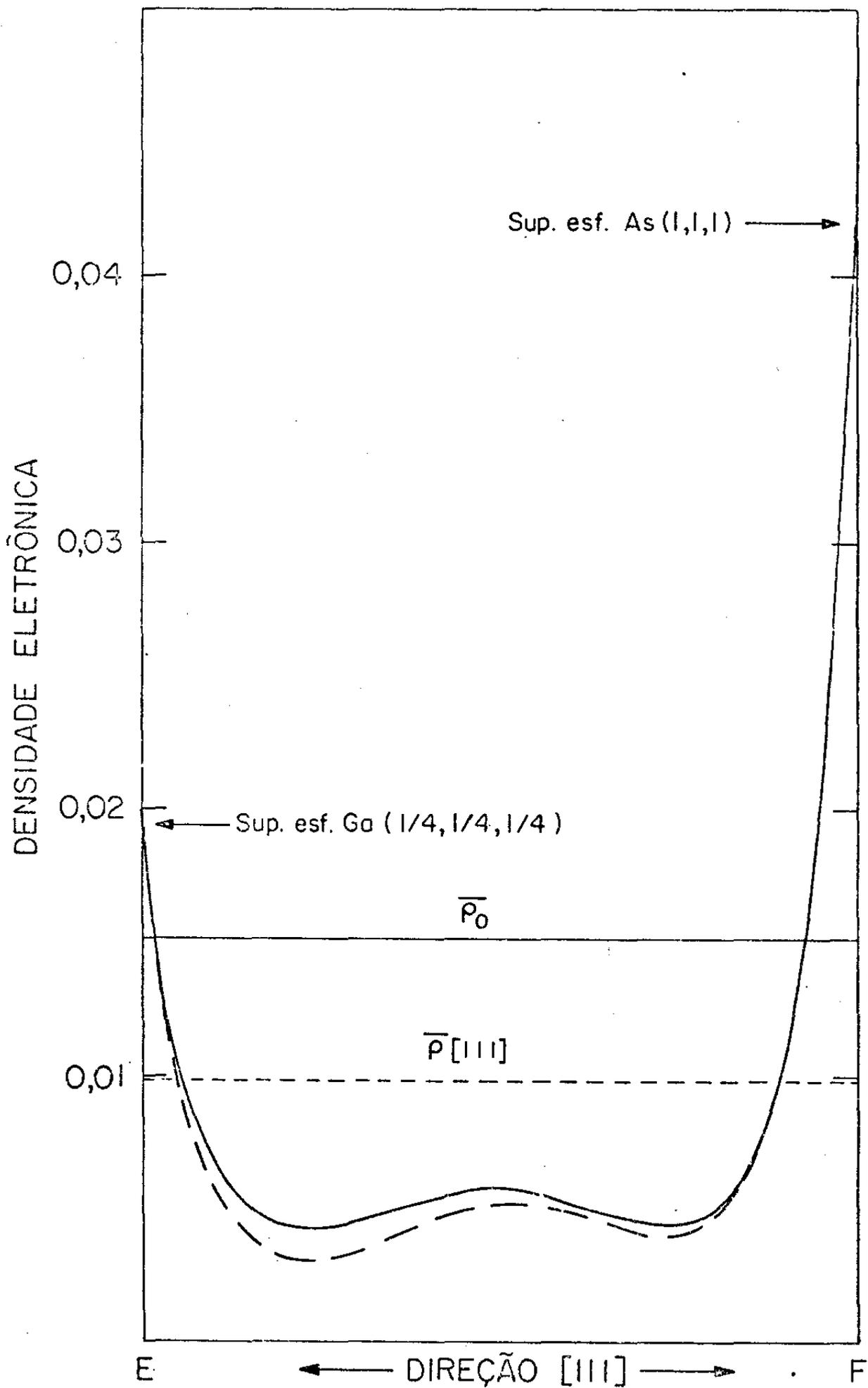


Fig. 13B

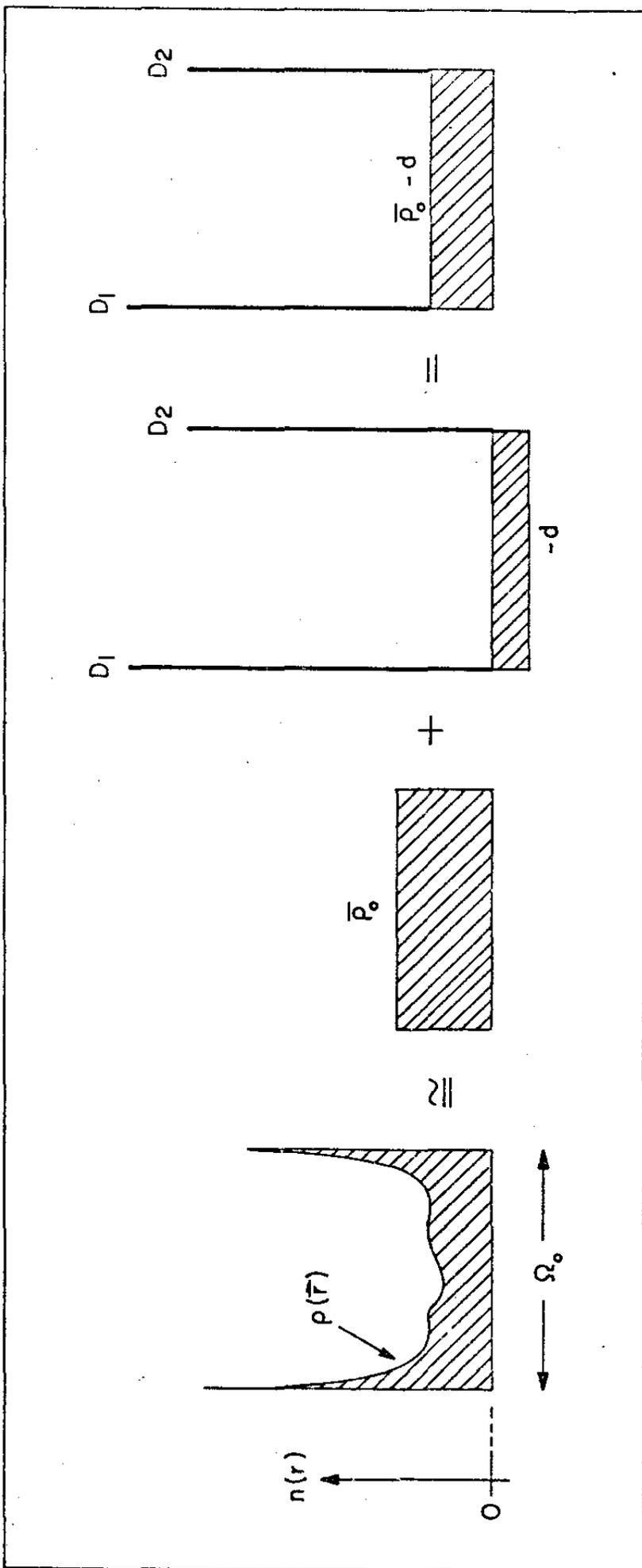


Fig. 14

quivalente àquele criado por D_p elétrons no centro de esferas vazias imersas numa geléia de prótons de densidade d , ou ainda ao potencial de uma rede de cargas puntiformes constituídas por $D_p + 4\pi R_p^3 d/3$ elétrons, imersa numa geléia protônica uniforme de densidade d (veja figura abaixo).

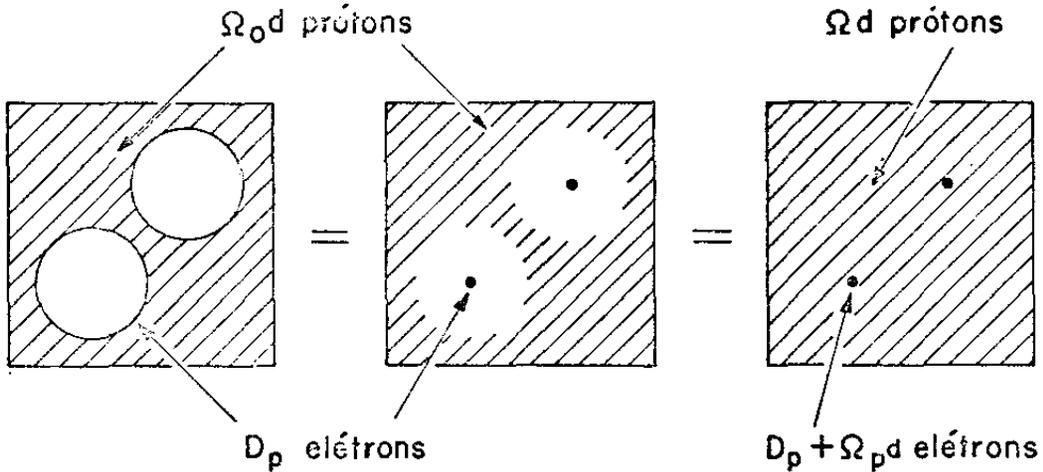


Fig. 15

O potencial em Ω_0 é computado na matriz secular através de suas componentes de Fourier. Ora, na seção II.2 o potencial coulombiano correspondente a $n = \bar{\rho}$ foi computado pela superposição de duas configurações de carga, das quais a primeira é análoga à descrita acima; então as componentes $c_{ij}^0[\bar{\rho} + \tilde{n}_v]$ são aquelas escritas nas equações (44), mediante a troca

$$B_p \longrightarrow B'_p = B_p + \Delta B_p, \quad (162)$$

onde

$$B_p = -D_p - \Omega_p d \quad (162a)$$

e

$$\Omega_p = 4\pi R_p^3/3$$

Observe-se que, então

$$\rho_0 = \Omega^{-1}(B_1 + B_2) \longrightarrow n_0 = \Omega^{-1}(B'_1 + B'_2) = \rho_0 - d \quad (162b)$$

O deslocamento no potencial coulombiano na esfera p devido à correção \tilde{n}_v é calculado também aproveitando os resultados da seção II.2 : num ponto interno a essa esfera, $\bar{C}[\tilde{n}_v]$ é a superposição dos potenciais coulombianos das configurações indicadas na figura 16, respectivamente,

$$\bar{C}_p^A(r) = - 2 \Delta B_p / r - 2 \sum_q \Delta B_q M(\vec{r}_{pq}) + 4 \pi d r^2 / 3 ;$$

$$\bar{C}_p^B(r) = - 2 \Delta B_p / r - 4 \pi d R_p^2 + 4 \pi d r^2 / 3 ;$$

$$\bar{C}_p^C(r) = 2 D_p / R_p .$$

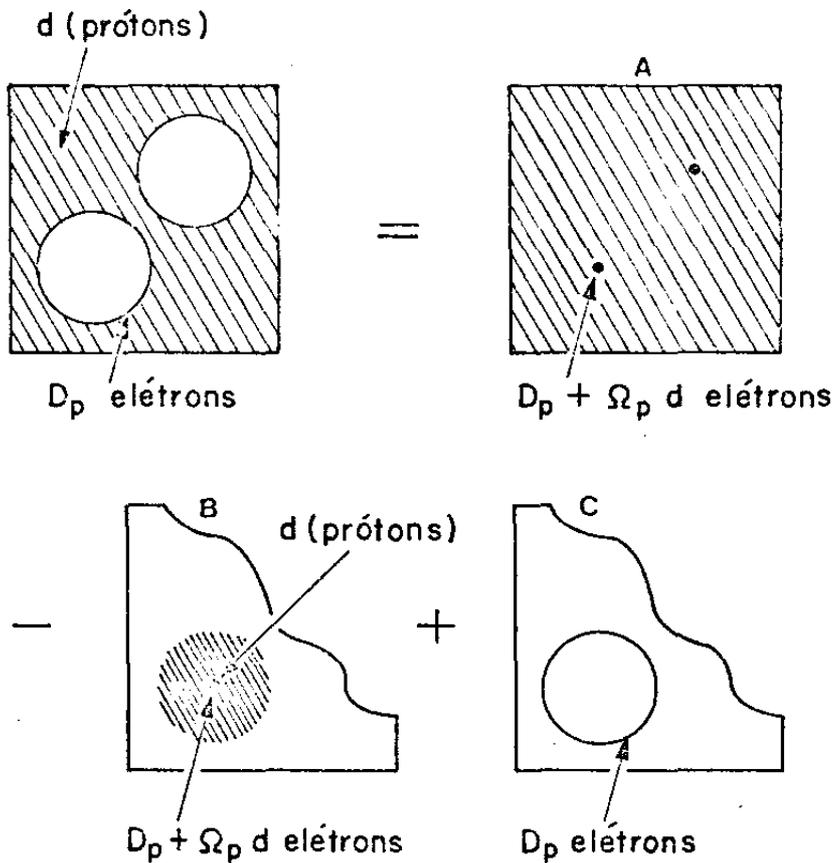


Fig. 16

Então

$$\bar{c}_p[\tilde{n}_v] = \Delta \bar{c}_p(r) = 2D_p/R_p - 2 \sum_q \Delta B_q M(\vec{r}_{pq}) + 4\pi dr_p^2. \quad (163)$$

Finalmente, explicitamos os termos da equação (160) para o modelo $\tilde{n}_v(D_1, D_2)$,

$$\int_{\Omega_0} dC/dD_p (\rho_v - \bar{\rho}_v - \tilde{n}_v) d\vec{r} = 0, \quad p = 1, 2 \quad (164)$$

onde $C[\tilde{n}_v]$ passa a ser representado simplesmente por C , não devendo, nas próximas equações, ser confundido com $C[\bar{\rho}]$ ou $C[\bar{\rho} + \tilde{n}]$.

As equações (164) são ainda reescritas como

$$\int_{\Omega_0} (dC/dD_p - d\bar{C}/dD_p) \rho_v d\vec{r} = \int_{\Omega_0} dC/dD_p \tilde{n}_v d\vec{r}, \quad (165)$$

já que
$$\int_{\Omega_0} dC/dD_p \bar{\rho}_v d\vec{r} = \int_{\Omega_0} d\bar{C}/dD_p \rho_v d\vec{r}. \quad (166)$$

Mas

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} dC/dD_p \tilde{n}_v d\vec{r} &= \sum_q d\bar{C}_q(R_q)/dD_p D_q - d \int_{\Omega_0} dC/dD_p d\vec{r} = \\ &= \sum_q d\bar{C}_q(R_q)/dD_p D_q - \Omega_0 d d\bar{C}_0/dD_p. \end{aligned} \quad (167)$$

Por outro lado,

$$d/dD_p = \sum_q (\partial/\partial \Delta B_q) (\partial \Delta B_q / \partial D_p), \quad (168)$$

e
$$\partial \Delta B_q / \partial D_p = -\Omega_q / \Omega. \quad (169)$$

Se as equações (167 a 169) e (161) são substituídas na equação (165), ficamos com

$$S_p = \sum_q A_{pq} D_q, \quad (170)$$

onde

$$S_p = \int_{\Omega_0} \rho_v (\partial c / \partial \Delta B_p - \partial \bar{c} / \partial \Delta B_p) d\vec{r}, \quad (170a)$$

$$A_{pq} = \partial \bar{c}_q(R_q) / \partial \Delta B_p - \partial \bar{c}_o / \partial \Delta B_p. \quad (170b)$$

O termo $\partial \bar{c}_o / \partial \Delta B_p$ na equação (170) é imediato: uma vez que $C[\bar{p} + \tilde{n}_v]$ em Ω_0 é obtido pelas equações (44) apenas adicionando ΔB_p a B_p ,

$$\begin{aligned} \partial \bar{c}_o / \partial \Delta B_p = \partial \bar{c}_o[\bar{p} + \tilde{n}_v] / \partial \Delta B_p = 4\pi / \Omega_0 \left\{ R_p^2 - \right. \\ \left. - 2/3 \sum_q R_q^3 M(\vec{r}_{qp}) + 4\pi / (15\Omega) \sum_q R_q^5 \right\}. \end{aligned} \quad (171)$$

Também imediato é o cálculo de $\partial \bar{c}_q(R_q) / \partial \Delta B_p$: pelas equações (162a), (163) e (169),

$$\partial \bar{c}_q(R_q) / \partial \Delta B_p = -2/R_q \delta_{pq} - 2 M(\vec{r}_{qp}) - 4\pi R_q^2 / (3\Omega). \quad (172)$$

As equações (171) e (172) mostram que, no sistema (170), a partir do qual os parâmetros D_p são determinados a cada iteração, os coeficientes A_{pq} só dependem de estrutura, e portanto só são calculados uma vez.

Quanto a S_p na equação (170a),

$$S_p = \sum_{\vec{k}_c} w(\vec{k}_c) \sum_v \sum_{i,j} [a_i^v(\vec{k}_c)]^* a_j^v(\vec{k}_c) S_{ij}^{p,v}, \quad (173)$$

onde \vec{k}_c são os vetores representativos de Chadi e Cohen, v são índices para as bandas de valência, i e j são índices de SAPW (quadrivetor) na expansão de $\Psi^v(\vec{k}_c)$ e

$$s_{ij}^{p,v} = (G/n_\alpha) \sum_R [\Gamma_{LM}(R)]^* s^p(\vec{g}_{ij}) , \quad (173a)$$

onde α é a representação irredutível do grupo de \vec{k}_c segundo a qual se transforma $\Psi^v(\vec{k}_c)$, e G é a ordem desse grupo.

$$\begin{aligned} s^p(\vec{g}_{ij}) &= \int_{\Omega_0} [\phi^v(\vec{k}_i)]^* (\partial c / \partial \Delta_{B_p} - \partial \bar{c} / \partial \Delta_{B_p}) \phi^v(R\vec{k}_j) d\vec{r} = \\ &= \int_{\Omega_0} \exp(i\vec{g}_{ij} \cdot \vec{r}) (\partial c / \partial \Delta_{B_p} - \partial \bar{c} / \partial \Delta_{B_p}) d\vec{r} , \end{aligned} \quad (173b)$$

onde $\vec{g}_{ij} = R\vec{k}_j - \vec{k}_i$ e $\vec{k}_i = \vec{k}_c + \vec{g}_i$.

Mas

$$\int_{\Omega_0} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \partial \bar{c} / \partial \Delta_{B_p} d\vec{r} = \partial \bar{c}_0 / \partial \Delta_{B_p} \int_{\Omega_0} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} , \quad (174)$$

com $\partial \bar{c}_0 / \partial \Delta_{B_p}$ já calculado na equação (171), e

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r} &= \Omega \delta(\vec{g}, \vec{0}) - 4\pi/g^3 \sum_q \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_q) \cdot \\ &\cdot [\text{sen}(gR_q) - gR_q \cos(gR_q)] . \end{aligned} \quad (175)$$

Finalmente, pelo mesmo argumento empregado ao obter a equação (171),

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \partial c / \partial \Delta_{B_p} d\vec{r} &= \partial / \partial \Delta_{B_p} \int_{\Omega_0} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) c[\bar{\rho} + \tilde{n}_v] d\vec{r} = \\ &= \partial c_0(\vec{g}) / \partial B_p , \text{ onde } c_0(\vec{g}) \text{ está calculado na equação (44a):} \end{aligned} \quad (176)$$

$$\begin{aligned}
\partial c_o(\vec{g} \neq \vec{0}) / \partial B_p &= - 8\pi/g^2 \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_p) \cos(gR_p) + \\
+ 8\pi/g^3 \sum_q \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}_q) &\left\{ M(\vec{r}_{qp}) \left[\text{sen}(gR_q) - gR_q \cos(gR_q) \right] + \right. \\
&\left. + 2\pi/(3\Omega g^2) \left[(6gR_q - g^3 R_q^3) \cos(gR_q) + (3g^2 R_q^2 - 6) \text{sen}(gR_q) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{177a}$$

$$s^P(\vec{g} = \vec{0}) = 0, \tag{177b}$$

pois $\partial / \partial \Delta B_p \int_{\Omega_o} c \, d\vec{r} = \partial \bar{c}_o / \partial \Delta B_p = \partial / \partial \Delta B_p \int_{\Omega_o} \bar{c} \, d\vec{r}$.

Como no cálculo dos elementos de matriz V_{ij}^α da equação (70e), em cada iteração é tabelado um conjunto de funções de $|\vec{g}|$ dependentes do potencial. Então, quando a matriz secular H_{ij} da equação (5) é montada para pesquisar um particular autoestado $\Psi_v(\vec{k}_c)$, os $s^P(\vec{g}_{ij})$ são estabelecidos a partir das funções tabeladas, multiplicando-lhes fatores como $\exp(i\vec{g}_{ij} \cdot \vec{r}_p)$, e somados como na equação (173a) para o elemento de matriz $S_{ij}^{P,v}$. Finalmente, determinado o autoestado, os produtos $[a_i^v(\vec{k}_c)]^* a_j^v(\vec{k}_c)$ são conhecidos (equações 63 e 64), e pode-se calcular

$$\sum_{i,j} [a_i^v(\vec{k}_c)]^* a_j^v(\vec{k}_c) s_{ij}^{P,v} = N_v^{-1} \sum_{i,j} H_{ji}^{-1} s_{ij}^{P,v}, \tag{178}$$

de sorte que, para cada iteração,

$$s_p = \sum_{\vec{k}_c} w(\vec{k}_c) \sum_v N_v^{-1} \text{Tr}(H^{-1} s^{P,v}), \quad p = 1, 2. \tag{179}$$

Vale observar que os 2550 complexos que compõem a matriz $s^{P,v}$ ($p = 1, 2$) vão somar-se àqueles a armazenar durante a determinação de cada autoestado de valência em \vec{k}_c (seção II.5.2).

O reinício do cálculo iterativo para incorporar correções

não MT à carga é feito calculando os termos independentes S_p do sistema (170) com o potencial autoconsistente do capítulo 2, $V^{AC}[\bar{\rho}]$. Os parâmetros D_p determinam \tilde{n}_v , e o novo potencial coulombiano em $V[\bar{\rho} + \tilde{n}_v] = C[\bar{\rho} + \tilde{n}_v] + \tilde{\mu}_x[\bar{\rho}]$; a partida da primeira iteração com carga não MT é

$$(1 - \alpha) V^{AC}[\bar{\rho}] + \alpha V[\bar{\rho} + \tilde{n}_v]$$

com α pequeno. Em cada iteração subsequente, simultaneamente à determinação de $\bar{\rho}_v^0$ (saída), são estabelecidos os S_p sobre o potencial de entrada da iteração, e deles calculada a correção \tilde{n}_v ; essa correção é então adicionada a $\bar{\rho}_v^0$, e não a $\bar{\rho}_v^I$ (entrada), à qual se refere. Para evitar que esse procedimento destabilize o cálculo iterativo (pois implica em "forçar" o processo na direção de $\bar{\rho}_v^0$), os potenciais devem ser misturados com α 's pequenos até que uma nítida convergência seja observada.

III.4 RESULTADOS AUTOCONSISTENTES

Quando o processo descrito na seção anterior é aplicado à densidade autoconsistente do capítulo 2, os seguintes parâmetros são obtidos para a função \tilde{n} :

$$D(\text{As}) = 0.4330$$

$$D(\text{Ga}) = 0.2218 ,$$

e portanto

$$d = 0.033$$

$$\Delta B(\text{As}) = - 0.5733$$

$$\Delta B(\text{Ga}) = - 0.4246 .$$

Se as correspondentes correções ao potencial coulombiano são integralmente adicionadas àquele potencial autoconsistente, os valores listados no quadro 16A para \bar{c}_o e $\Delta\bar{c}_p(R_p)$ sofrem os seguintes deslocamentos (em Ry):

$$\begin{aligned}\bar{c}_o^{AC} &= 0.4113 \quad \text{-----} \quad \bar{c}'_o = 0.3761 \\ \Delta\bar{c}^{AC}(As) &= -0.548 \quad \text{-----} \quad \Delta\bar{c}'(As) = -0.476 \\ \Delta\bar{c}^{AC}(Ga) &= -0.328 \quad \text{-----} \quad \Delta\bar{c}'(Ga) = -0.315\end{aligned}$$

(As correções da seção III.3 não se estendem ao exchange, e portanto deslocamentos equivalentes são determinados no potencial cristalino). Ao novo potencial (não mais autoconsistente) correspondem no ponto Γ os níveis de energia indicados no quadro abaixo.

Quadro 22 - Níveis no Ponto Γ (eV) para $V' = V [\bar{P}_{13}^{AC} + \tilde{n}]$

nível	energia	Q_{As}	Q_{Ga}	Q_o
As 3d	-42.98	1.00	0.00	0.00
Ga 3d	-19.99	0.00	0.99	0.01
Γ_{1v}	-12.50	0.47	0.21	0.32
Γ_{15v}	0.0	0.51	0.18	0.31
Γ_{1c}	0.16	0.35	0.46	0.19
Γ_{15c}	4.12	0.12	0.44	0.44
$\Gamma_{1,3}$	7.98	0.04	0.22	0.74
$\Gamma_{15,3}$	12.47	0.06	0.12	0.82

Apenas 20% desse potencial foi, porém, misturado ao potencial convergido na primeira fase, para reiniciar o cálculo iterativo. Ao cabo de 12 iterações, desenvolvidas empregando as

taxas de mistura indicadas na última coluna do quadro 23, o potencial achava-se novamente convergido, com os parâmetros mostrados no quadro 24A. O comportamento de U_p , Q_p , D_p e da densidade eletrônica em Ω_o , se acham mostrados, respectivamente, nas figuras 17a, 17b, 17c e 17d.

Quadro 23 - Taxas de Realimentação Calculadas e Usadas

$$V_{n+1}^I = (1 - \alpha) V_n^I + \alpha V_n^O$$

n	α 's da equação (128)		usado
13	--	--	0.2
14	--	--	0.2
15	--	--	0.2
16	6.64	0.31	0.2
17	5.30	0.33	0.2
18	5.76	0.20	0.2
19	-0.29	5.85	0.3
20	2.16	0.02	0.4
21	*	*	0.5
22	*	*	0.6
23	*	*	0.8
24	1.10	0.72	1.0
25	-8.77	1.13	-

$$^{**} V_{14}^I = (1 - \alpha) V_{13}^{AC}[\bar{p}] + \alpha V_{13}[\bar{p} + \bar{n}]$$

No quadro 24B, as energias de valência e da primeira banda de condução do novo potencial autoconsistente (AUTO II) em pontos de simetria da ZB estão comparadas a seus valores na partida da primeira autoconsistência (sem correções à carga MT) e aos resultados autoconsistentes intermediários (V_{13}^{AC} = partida da segunda autoconsistência). As bandas calculadas a partir de V_{25}^{AC} estão na figura 18.

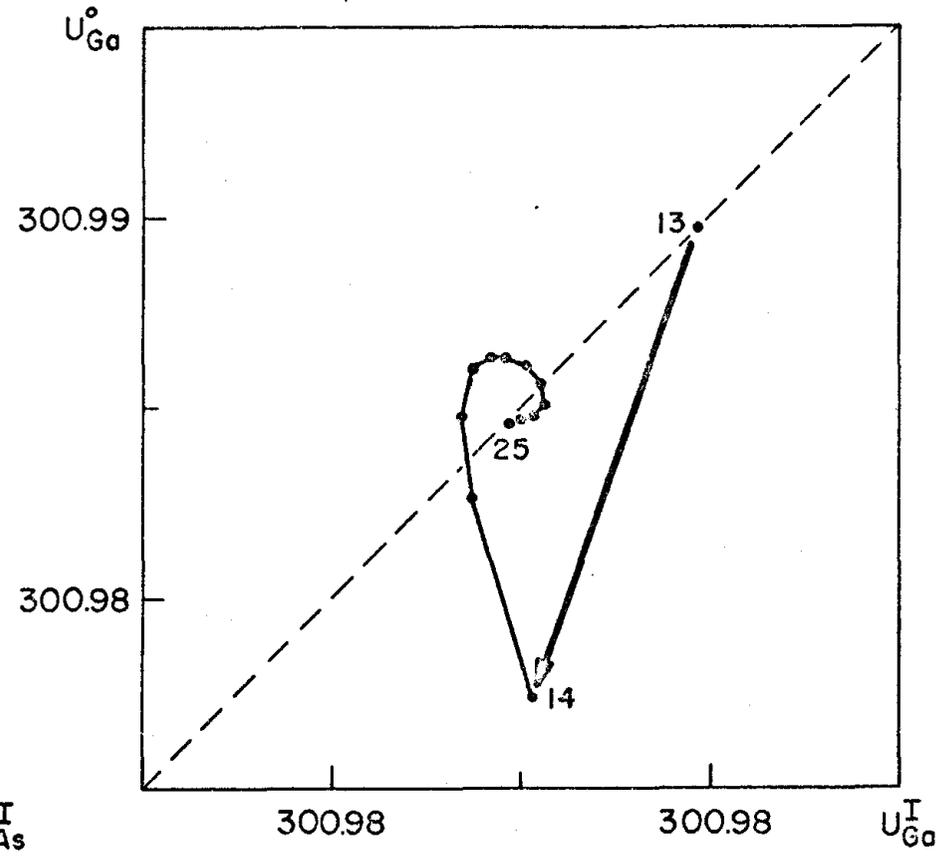
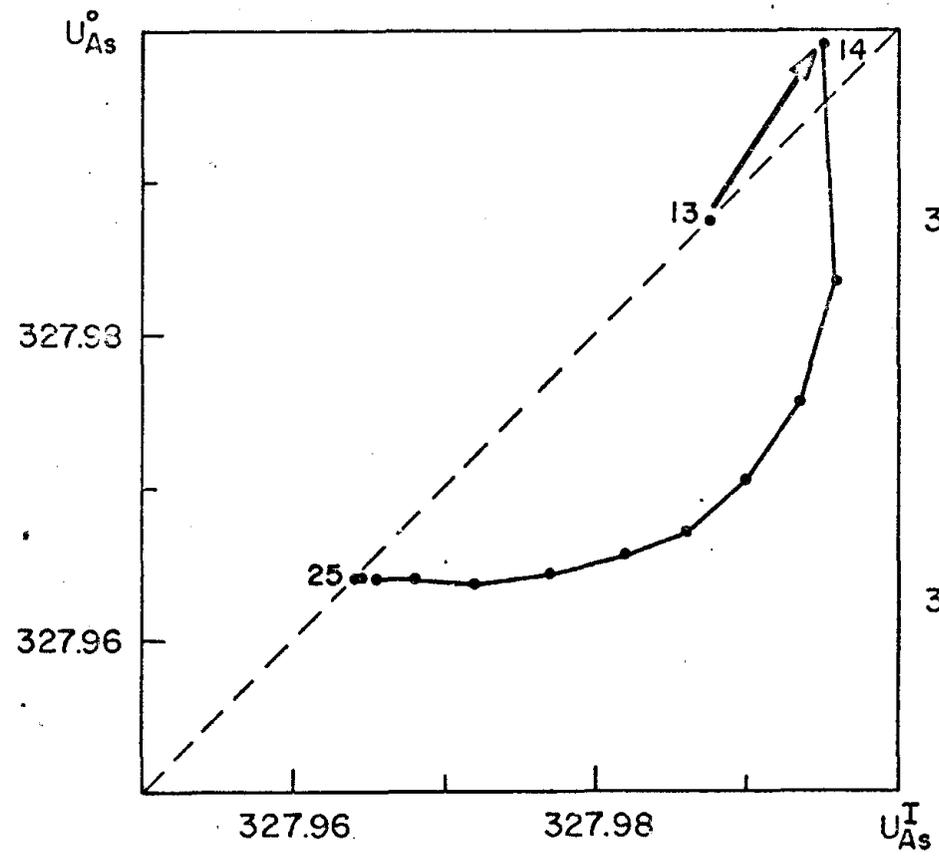


Fig. 17A

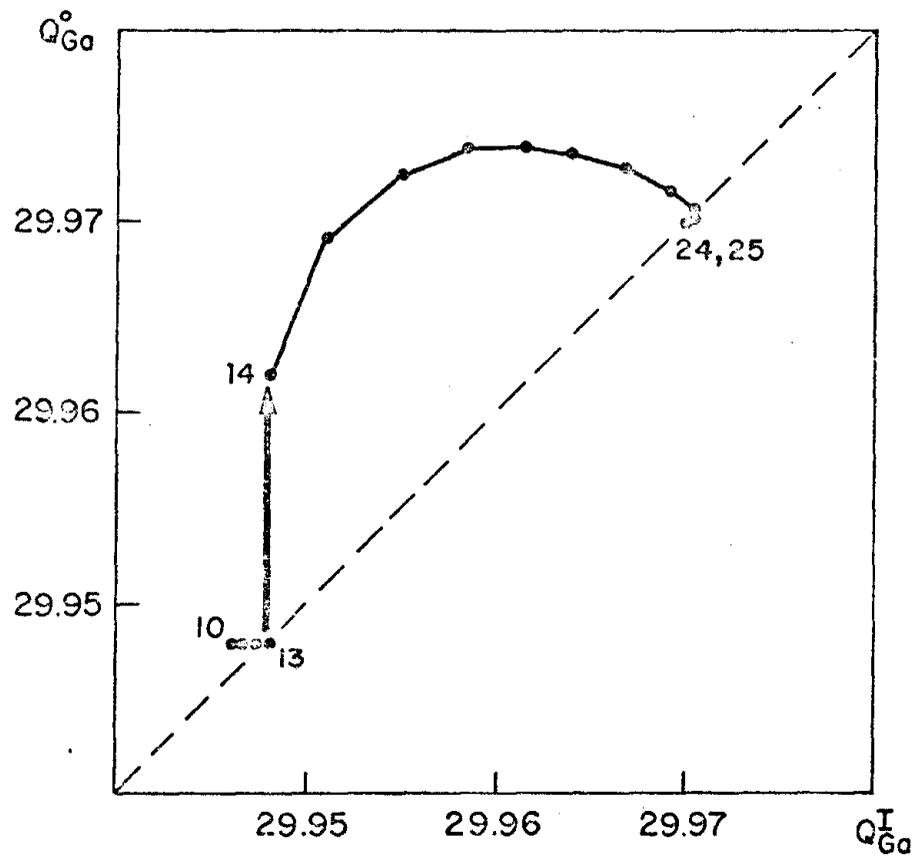
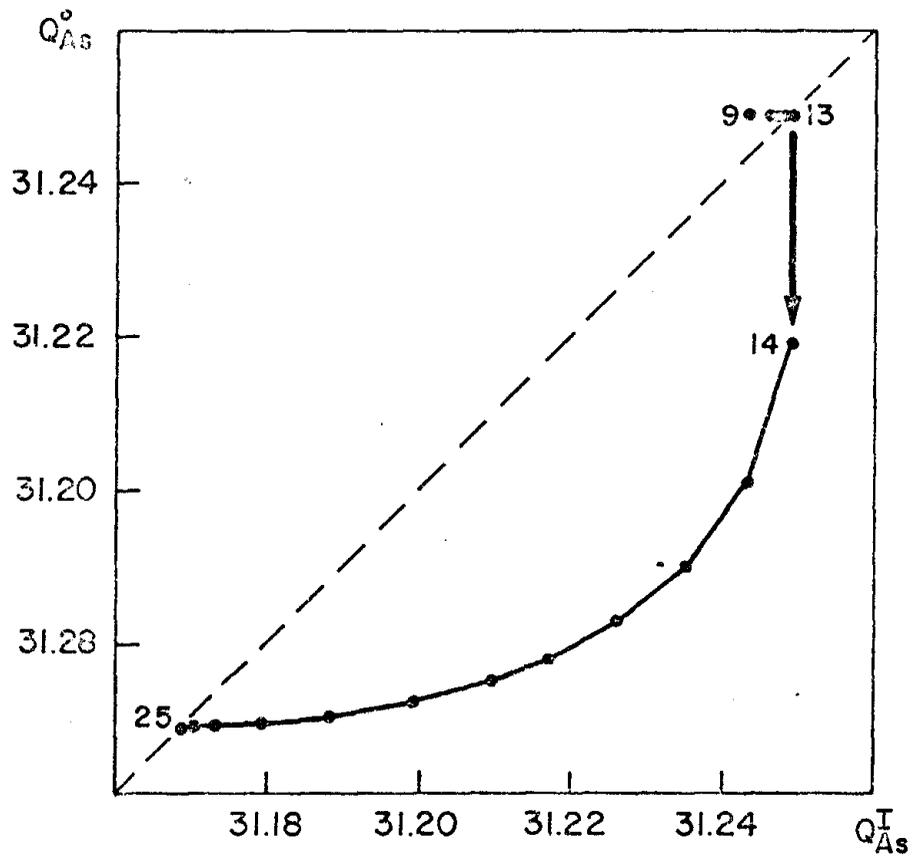


Fig. 17B

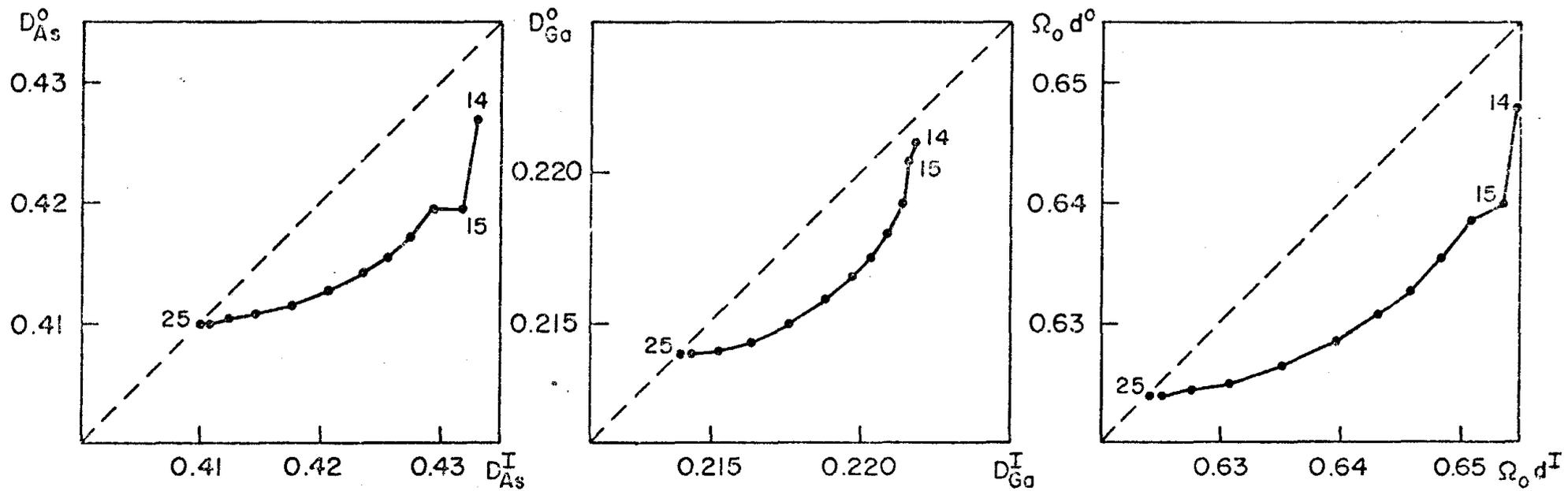


Fig. 17C

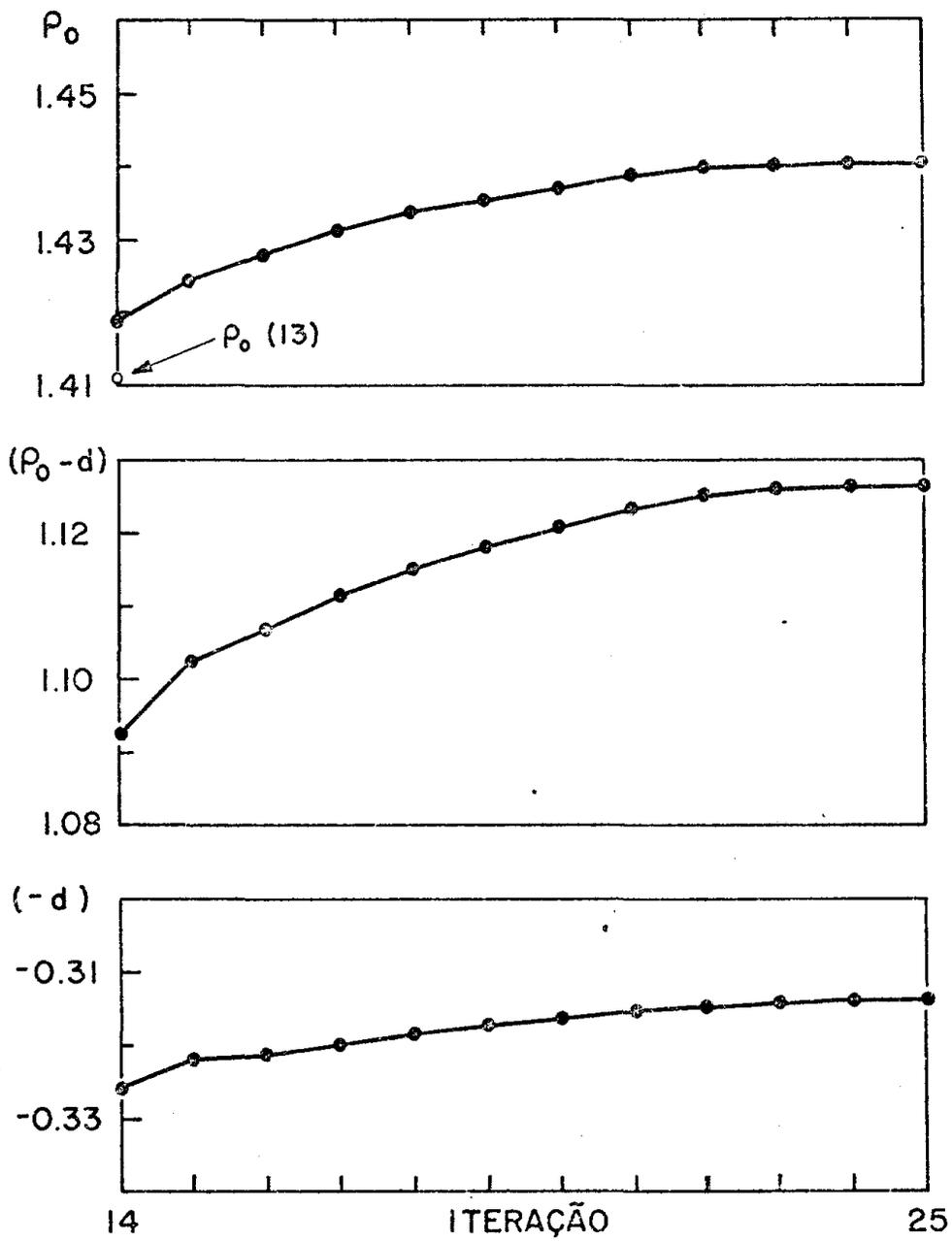


Fig. 17D

Quadro 24A - Configuração Autoconsistente II

AT	B_P	ΔB_P	Q_P	D_P	$\Delta \bar{C}_P (R_P)$	$\Delta \bar{E}_P (R_P)$
As	2.444	-0.544	31.17	0.410	- 0.499	- 0.374
Ga	1.917	-0.407	29.97	0.214	- 0.316	- 0.195

\bar{P}_0	d	\bar{C}_0	\bar{E}_0	\bar{V}_0
0.0144	0.0031	0.3846	-0.7188	-0.3342

Quadro 24B - Níveis de Valência e Condução em Pontos de Simetria da ZB (eV)

	PART.	AUTO I	AUTO II	EXP.
As 3d	-44.32	-43.08	-43.42	-40.76
Ga 3d	-18.56	-19.28	-19.61	-18.82
Γ_{1v}	-12.31	-12.35	-12.47	-13.8
L_{1v}	-11.02	-10.94	-10.98	-12.0
K_{1v}	-10.53	-10.38	-10.39	--
X_{1v}	-10.51	-10.35	-10.36	-10.7
W_{1v}	-10.49	-10.32	-10.33	--
X_{3v}	-5.73	-6.19	-6.39	-7.1
W_{4v}	-5.58	-6.05	-6.24	-6.6
K_{1v}	-5.54	-6.00	-6.20	--
L_{1v}	-5.50	-5.90	-6.13	-7.1
K_{1v}	-2.81	-3.04	-3.26	--
W_{3v}	-2.66	-2.86	-3.04	-4.0
W_{2v}	-2.39	-2.63	-2.81	--
X_{5v}	-2.00	-2.17	-2.28	-2.5
K_{2v}	-1.67	-1.82	-1.91	--
L_{3v}	-0.86	-0.95	-0.98	-1.4
Γ_{15v}	0.0	0.0	0.0	0.0
Γ_{1c}	1.04	0.64	0.30	1.5
L_{1c}	2.11	1.68	1.28	--
X_{3c}	3.08	2.66	2.23	--
K_{1c}	3.54	3.09	2.62	--
W_{4c}	5.09	4.90	4.71	--

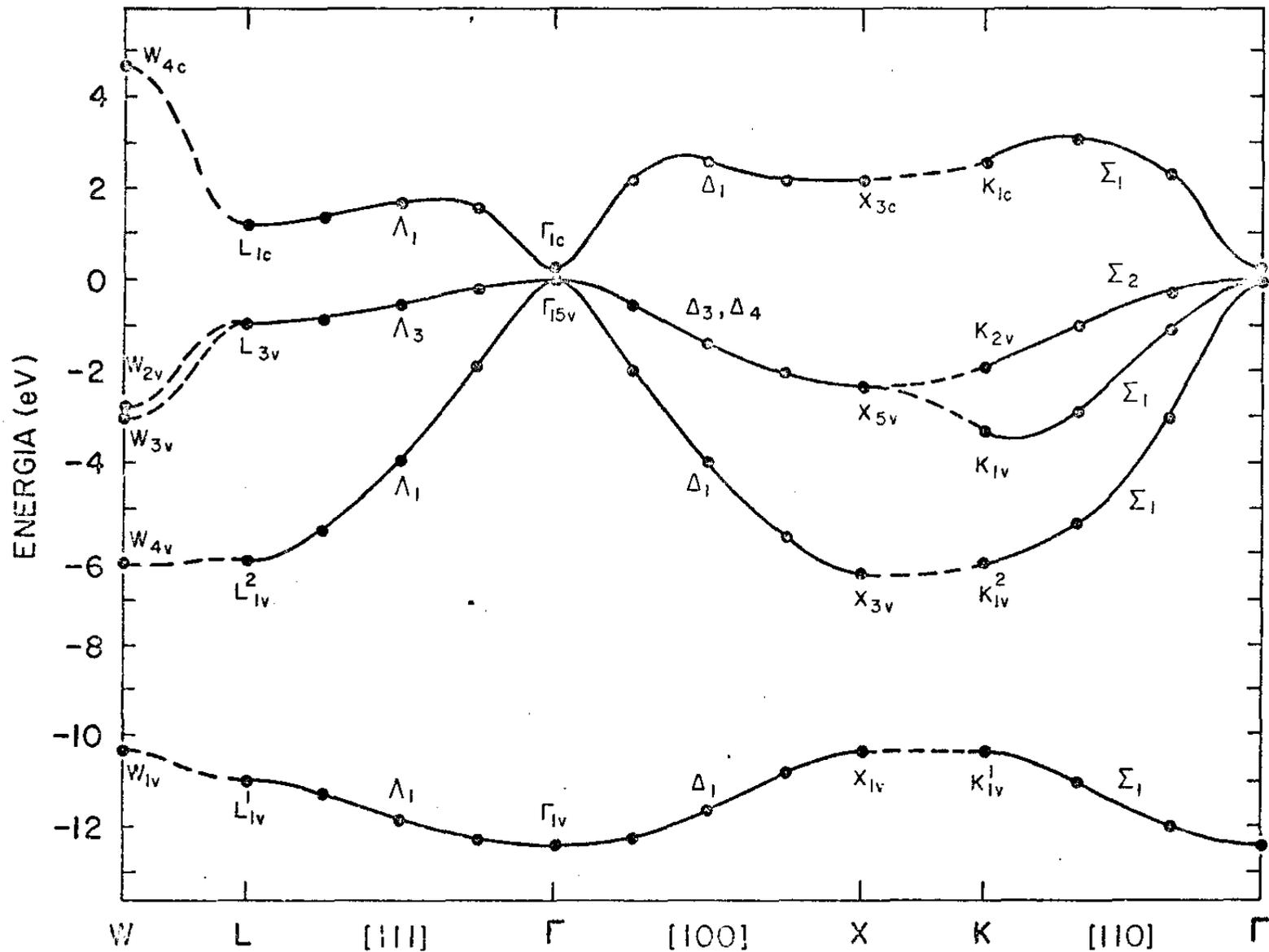


Fig. 18

Se as cargas Q_p dos quadros 16a (configuração autoconsistente I) e 24a (configuração autoconsistente II) são comparadas, verificamos que uma parcela da carga transferida para o As na primeira etapa de autoconsistência (carga MT) é devolvida à região Ω_0 , agora que diferenças $\Delta\bar{C}_p(r) = \bar{C}_p(r) - \bar{C}_0$ mais próximas à solução real da equação de Poisson são consideradas.

O efeito de correções à carga MT é mais importante no As, o que pode ser compreendido consultando a figura 13b (a citada aproximação provoca maiores descontinuidades em carga na superfície da esfera desse átomo), ou observando que $D(\text{As}) \sim 2 D(\text{Ga})$.

A inversão no sentido da transferência de carga ocorrida da primeira para a segunda etapa do cálculo iterativo mostra que essa transferência pode efetivamente sofrer influência de deslocamentos em $\Delta\bar{V}_p(r)$ criados artificialmente pela aproximação MT: a carga devolvida à região Ω_0 teria sido deslocada, na primeira fase, em função da aproximação MT da carga.

Segue-se então que a aproximação MT do exchange, mantida durante as duas etapas, deve influir substancialmente na evolução do processo iterativo, e é provavelmente responsável pelo estreitamento da banda proibida nessas duas fases.

CONCLUSÃO

Nosso objetivo ao encetar o presente trabalho foi o método APW em si: visamos a estabelecer a importância de aperfeiçoamentos como a inclusão autoconsistente de correções não-MT à carga e ao potencial coulombiano na aplicação do método a materiais, como o GaAs, sensíveis ao ajuste de parâmetros arbitrários da aproximação MT.

Termos não-MT do potencial e da carga foram incluídos em estágios diferentes, para que se pudesse avaliar separadamente sua relevância e o sentido das alterações por eles determinadas.

Uma vez que essas correções seriam calculadas autoconsistentemente, o processo iterativo em si foi objeto de estudo, no que se refere a integrações sobre a ZB e a critérios para acompanhar a evolução do processo e realimentá-lo.

Finalmente, procuramos aperfeiçoar a metodologia, explorando possibilidades como a linearização das derivadas logarítmicas das funções radiais, ou a pesquisa de zeros e determinação das autofunções pelo formalismo da matriz secular inversa.

O que se evidenciou foi a extraordinária importância do (mau) tratamento dado ao exchange, desde a localização das bandas d até a evolução do processo iterativo de autoconsistência. A aproximação do exchange por uma função de $\rho^{1/3}$ acarreta certa instabilidade das bandas frente a variações da constante α ; por outro lado, as descontinuidades de potencial na superfície das esferas, decorrentes do fato de o potencial de exchange ser tratado na aproximação MT, parecem determinantes na transferência de carga promovida ao longo do cálculo iterativo.

Nossa conclusão é de que, num material de estrutura vazia como o GaAs, cálculos em primeiros princípios só podem ser melhorados se o exchange for considerado com base em modelos mais apurados do que aquele empregado neste trabalho, cuja principal

deficiência consiste em estabelecer para aquele potencial na região interesférica uma constante que não reproduz sequer o valor médio de $E_0(\vec{r})$.

Nesse caso, a efetividade da autoconsistência poderá ser reavaliada, em função da manutenção ou não de instabilidades das bandas de energia frente a eventuais parâmetros do potencial de exchange. Vale observar que, já anteriormente, perfazendo cálculos APW do diamante com potenciais obtidos para o carbono nas configurações s^2p^2 e s^1p^3 , Rezende⁸ observou que diferentes tratamentos do exchange são de longe mais determinantes, no que se refere às bandas de energia desse material, do que o tipo de configuração atômica usado; isto estaria a indicar, pelo menos no caso de compostos homopolares, uma menor importância dos efeitos de autoconsistência, desde que o exchange seja melhorado.

REFERÊNCIAS

- 1 - J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- 2 - M.I. Chodorow, Phys. Rev. 55, 675 (1939)
- 3 - F. Herman and S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, New Jersey, 1963
- 4 - J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- 5 - W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965)
- 6 - K. Schwarz, Phys. Rev. 5B, 5 (1972)
- 7 - P.D. DeCicco, Phys. Rev. 153, 931 (1967)
- 8 - J. R. P. Neto and L.G. Ferreira, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 3430 (1973)
- 9 - L.M. Brescansin, F.G.B. Moreira, T. Sans, G. Menezes, N. Padial, teses de mestrado, IF UNICAMP.
- 10 - I.C. da Cunha Lima, tese de doutoramento, IF UNICAMP, 1975
- 11 - A. F. da Silva, tese de mestrado, IF UNICAMP, 1975
- 12 - L.G. Ferreira, A. Fazzio, H. Closs e L.M. Brescansin, aceito para publicação do Int. Journal of Quantum Chem.
- 13 - J.M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press, 1969
- 14 - C.C.-Tamondji, B. Din e F. Laloë, "Mécanique Quantique", Hermann, Paris, 1977
- 15 - L.F. Mattheiss, J.H. Wood and A.C. Switendick, "A Procedure for Calculating Electronic Energy Bands Using Symmetrized Augmented Plane Waves", in "Methods of Computational Physics", vol. 8, Acad. Press, NY, 1968
- 16 - A. Baldereschi, Phys. Rev. 7B, 5212 (1973)
- 17 - D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. 7B, 692 (1973)

- 18 - D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. 8, 5747 (1973)
- 19 - J.P. Walter and M.L. Cohen, Phys. Rev. 4B, 1877 (1971)
- 20 - D.L. Kinoshita, tese de doutoramento, IF USP, 1977.
- 21 - L.G. Ferreira and J.R. Leite, Phys. Rev. 18A, 335 (1978)
- 22 - L.M. Brescansin, tese de doutoramento, IF UNICAMP, 1978
- 23 - G.W. Pratt, Jr., Phys. Rev. 88, 1217 (1952)
- 24 - L.G. Ferreira, aceito para publicação no Journal of Computational Physics.
- 25 - S. Nan e L. Yi-Huan, Acta Physica Sinica 8, 704 (1964)
- 26 - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 2, McGraw-Hill, NY, 1965
- 27 - A. Fazzio, J.R. Leite and M.L. De Siqueira, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 513 (1979)
- 28 - L.Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk and D. A. Shirley, Phys. Rev. 9B, 600 (1974)
- 29 - D.E. Eastman, W.D. Grobman, J.L. Freeouf and M. Erbudak, Phys. Rev. 9B, 3473 (1974)
- 30 - D.J. Stukel, T.C. Collins and R.N. Euwema, "Electronic Density of States", NBS Special Publication 323, Washington, 1971