

Universidade Federal de Santa Catarina

Programa de Pós-Graduação em Física

**CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E
MAGNÉTICA DE IMPUREZAS 3d NA MATRIZ
DO Fe HCP.**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Fernando França

Florianópolis, Fevereiro 1995

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E MAGNÉTICA DE IMPUREZAS 3d NA MATRIZ DO Fe HCP.

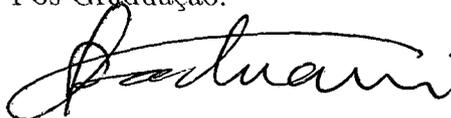
Fernando França

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

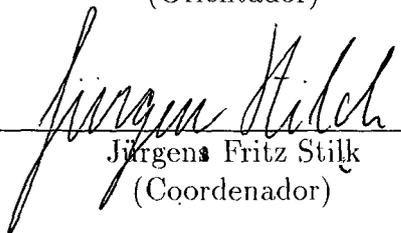
MESTRE EM FÍSICA

especialidade Estado Sólido e aprovada em sua forma final pelo Programa de

Pós-Graduação.

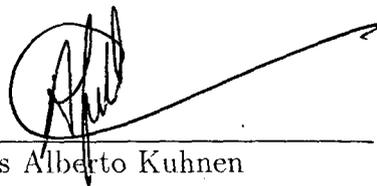


Cleudson Paduani
(Orientador)



Jürgen Fritz Stilk
(Coordenador)

Banca examinadora



Carlos Alberto Kuhnen



Osvaldo Frederico Schilling Neto



André Avelino Pasa

À minha esposa Márcia e aos meus pais Nilson e Zenir.

Parte desta tese foi publicada em revista internacional

- **ELETRONIC STRUCTURE OF HCP IRON**
C. Paduani and F. França
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 145 (1995) 147-151.

ÍNDICE

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
2 A Teoria do Funcional Densidade e a Aproximação da Densidade Local.	3
2.1 Formulação Geral	6
2.1.1 A Densidade Eletrônica como Variável Básica	7
2.1.2 O Princípio Variacional	8
2.1.3 Transformação do Funcional $F[\rho]$	10
2.2 O Estado Fundamental	11
2.2.1 O Potencial Efetivo Local	11
2.2.2 Potencial Efetivo Não-Local	13
2.3 A teoria da Densidade Local com Polarização de Spin	15
2.3.1 Generalização da Teoria de Kohn e Sham	18

2.4	A Parametrização da Energia de Correlação e Troca de Von Barth e Hedin	19
3	O Método Variacional Discreto	23
3.1	O Modelo de Hartree-Fock-Slater	24
3.2	O Método Variacional Discreto	25
3.3	A Aproximação LCAO-SSO-SCC	31
3.4	Análise Populacional dos Orbitais Moleculares	34
3.5	A Aproximação Imposta à Densidade de Carga Molecular	37
3.6	O Potencial do Cristal	40
3.7	Densidade de Estados	42
4	A Fase de Agrupamento Hexagonal Compacto (HCP) do Ferro	44
4.1	Introdução	44
5	Cálculo da Estrutura Eletrônica e das Propriedades Magnéticas Locais do Fe HCP	49
5.1	Procedimentos do Cálculo	50
5.1.1	Densidade de Estados, Momento Magnético, Campo Hiperfino, e Desvio Isomérico	51
5.2	Resultados e Discussão	54
6	Cálculo da Estrutura Eletrônica e das Propriedades Magnéticas Locais de Impurezas 3d na Matriz do Fe HCP.	62
6.1	Procedimentos do Cálculo	63

6.2 Resultados e Discussão	64
7 Conclusão	74
Referências Bibliográficas	78

Agradecimentos

Ao departamento de física da UFSC, em especial ao Professor Clederson Paduani por sua excelente orientação.

Ao NPD da UFSC, pelo suporte técnico.

À minha esposa Márcia R. N. França, por sua paciência, compreensão e apoio.

Aos meus pais Nilson e Zenir França, pelos exemplos de luta e perseverança.

Aos meus irmãos e parentes, pelo apoio e incentivo.

Ao meu sogro e minha sogra, Pedro e Neseli Nascimento, pelo apoio e amizade.

A Diana Guenzburger e Donald E. Ellis pelo uso do programa DVM.

A todos os colegas da pós-graduação e graduação, pela camaradagem e convivência.

Por fim, agradeço à CAPES, pelo suporte financeiro sem o qual não seria possível realizar este trabalho.

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades magnéticas locais e a estrutura eletrônica do Fe HCP, bem como de impurezas de átomos dos metais de transição $3d$ (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) na matriz do ferro HCP. Para isso utilizamos o método variacional discreto (DVM), que é um método de orbital molecular que incorpora a teoria de Hartree-Fock-Slater e a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), na aproximação de carga autoconsistente e a aproximação da densidade local de von Barth e Hedin para o potencial de correlação e troca. Empregamos o modelo do aglomerado embebido para investigarmos a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas locais do átomo central de um aglomerado de 27 átomos imerso num microcristal representando o Fe HCP.

Abstract

In this work we investigate the local magnetic properties and the electronic structure of HCP Fe, as well introducing transition metals atoms $3d$ (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) in HCP iron matrix. We employed the discrete variational method (DVM), which is an orbital molecular method which incorporate the Hartree-Fock-Slater theory and the linear combination of atomic orbitals (LCAO), in the self-consistent charge approximation and the local density approximation of Von Barth and Hedin to the exchange-correlation potential. We used the embedded cluster model to investigate the electronic structure and the local magnetic properties for the central atom of a cluster of 27 atoms immersed in the microcrystal representing the HCP Fe.

CAPÍTULO 1

Introdução

A evolução dos recursos computacionais de nossos dias nos deu a possibilidade de atacarmos problemas com grande dispêndio de cálculos numéricos. Desta forma, foi possível complementar resultados obtidos com técnicas experimentais de medidas com cálculos teóricos para descrever o comportamento de novos materiais.

Neste trabalho utilizamos o método variacional discreto de primeiros princípios (DVM) para atacarmos o problema do cálculo da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas locais do Fe na fase HCP, juntamente com o cálculo para impurezas substitucionais localizadas $3d$ (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) nesta matriz.

Na sequência dos capítulos seguintes, faremos uma introdução teórica da teoria do funcional densidade e da aproximação da densidade local no capítulo 2.

No capítulo 3 fazemos uma ligeira descrição do método usado, o DVM.

No capítulo 4 é feita uma revisão generalizada dos trabalhos realizados e

alguns resultados importantes obtidos para o Fe HCP nos últimos anos.

A seguir, no capítulo 5, apresentamos os procedimentos de cálculo e os resultados obtidos para o Fe HCP puro.

No capítulo 6 apresentamos os resultados obtidos para as impurezas substitucionais localizadas $3d$ na matriz do Fe HCP.

Finalizando, fazemos uma conclusão deste trabalho no capítulo 7.

CAPÍTULO 2

A Teoria do Funcional Densidade e a Aproximação da Densidade Local.

Desde o nascimento da física quântica, a determinação de um observável físico para sistemas multieletrônicos tem sido objeto de estudo da física e da química.

O Hamiltoniano não-relativístico para um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial de núcleos atômicos fixos, na aproximação de Bohr-Oppenheimer (que ignora a dependência do estado eletrônico com a posição nuclear, considerando que a amplitude do movimento relativo entre os núcleos é pequena comparada com a distância de equilíbrio entre eles), pode ser escrito (em Hartrees) como:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_c(\vec{r}) \quad , \quad (2.1)$$

onde $V_c(\vec{r})$ é o potencial coulombiano resultante, que inclui os termos nucleares atrativos e eletrônicos repulsivos.

A maneira mais usual para a resolução da equação de autovalores para o Hamiltoniano (2.1) tem sido a utilização do procedimentos variacionais, isto é, pela obtenção dos extremos da energia total $\langle \psi | H | \psi \rangle$, dado um espaço de funções tentativas ψ . Dentre estes procedimentos, o mais simples é a conhecida aproximação de Hartree, em que ψ é suposta como o produto de funções um-elétron,

$$\psi_i(\vec{r}, s) = \prod_{j=1}^N u_j(\vec{r}_j, s) , \quad (2.2)$$

onde \vec{r} e s representam a dependência de ψ com a posição e o spin do elétron. Como resultado deste procedimento variacional obtemos um sistema de equações monoelétrônicas acopladas por um potencial efetivo local, ou seja

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) , \quad (2.3)$$

onde

$$U^{ion} = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} , \quad (2.4)$$

onde (2.3) é a conhecida equação de Hartree.

Uma aproximação melhor, conhecida como aproximação de Hartree-Fock (HF), foi obtida simetrizando-se as funções da forma (2.2) com relação a troca das coordenadas, cumprindo o princípio da exclusão de Pauli para os elétrons; assim

$$\psi(\vec{r}, s) = u_1(\vec{r}_1, s_1) u_2(\vec{r}_2, s_2) \dots u_N(\vec{r}_N, s_N) - u_1(\vec{r}_1, s_2) u_2(\vec{r}_1, s_1) \dots u_N(\vec{r}_N, s_N) + \dots , \quad (2.5)$$

que também pode ser expressa compactamente na forma da função determinantal de Slater

$$\psi(\vec{r}, s) = (N)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} u_1(\vec{r}_1, s_1)u_1(\vec{r}_2, s_2)\dots u_1(\vec{r}_N, s_N) \\ u_2(\vec{r}_1, s_1)u_2(\vec{r}_2, s_2)\dots u_2(\vec{r}_N, s_N) \\ \vdots \\ u_N(\vec{r}_1, s_1)u_N(\vec{r}_2, s_2)\dots u_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Obtém-se do procedimento variacional um sistema de equações monoelétrônicas acopladas por um potencial efetivo não local (que depende de $u_j(\vec{r}_j, s_j)$ em todo o espaço), expressa como

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \\ - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\delta_{s_i, s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}) , \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} , \quad (2.8)$$

e

$$\rho(\vec{r}') = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r}')|^2 . \quad (2.9)$$

A eq. (2.7) é chamada equação de Hartree-Fock (HF).

Uma única função determinantal naturalmente não representa a solução exata da equação de Schrödinger; determinando os spins-orbitais de acordo com as equações de Hartree-Fock, obtemos a melhor solução aproximada possível na forma de um único determinante, mas essa ainda está longe do caso perfeito. Para melhorá-la, devemos estabelecer muitas funções determinantis, formadas dos diferentes spins-orbitais, e usar uma função

aproximada a qual é a uma combinação linear dessas funções determinantis, com coeficientes a serem determinados pela minimização da energia. Esse é o procedimento do método de interação de configurações. Usando um conjunto completo infinito de spins-orbitais, e fazendo uma combinação linear de todas as funções determinantis possíveis, pode-se montar uma série infinita de funções determinantis, a qual será uma solução precisa para a equação de Schrödinger. No entanto, isso é impraticável devido ao enorme esforço computacional requerido no processo de cálculo de sistemas eletrônicos extensos (de mais de 10 elétrons, digamos).

Uma maneira alternativa de resolver o problema para a Hamiltoniana (2.1) é por intermédio de um método variacional que emprega a teoria do funcional densidade eletrônica e a aproximação da densidade local, em que o parâmetro variacional é a densidade de elétrons.

Nas seções seguintes apresentaremos um esboço geral da teoria.

2.1 Formulação Geral

Primeiramente desenvolveremos o princípio variacional exato para a energia do estado fundamental, na qual a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é a função variável, seguindo o procedimento de Hohenberg e Kohn [1]. Dentro deste princípio, descreveremos um funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$, o qual se aplica a todos os sistemas eletrônicos no seu estado fundamental não importando qual seja o potencial externo.

2.1.1 A Densidade Eletrônica como Variável Básica

Para um gás de elétrons contidos em uma enorme caixa e movendo-se sob influência de um potencial externo $v(\vec{r})$ e da repulsão coulombiana mútua, o Hamiltoniano (em unidades atômicas de Hartree) assume a seguinte forma:

$$H = T + V + U , \quad (2.10)$$

onde

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.11)$$

$$V \equiv \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.12)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (2.13)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental Ψ (não degenerado), é

$$\rho(\vec{r}) \equiv \langle \Psi | \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) | \Psi \rangle , \quad (2.14)$$

que é um funcional de $v(\vec{r})$.

Pode-se mostrar por redução ao absurdo que $v(\vec{r})$ é um funcional único de $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva [1]. Para isso, considere que outro potencial $v(\vec{r}')$, com estado fundamental Ψ' , dê a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Assim, a menos que $v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) = \text{const.}$, Ψ' não pode ser igual a Ψ , haja visto que eles satisfazem diferentes equações de Schrödinger. Portanto, se denotarmos o Hamiltoniano e a energia do estado

fundamental associado com Ψ e Ψ' por H , H' e E e E' , teremos por intermédio da propriedade de mínimo do estado fundamental

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle , \quad (2.15)$$

a fim de que

$$E < E' + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (2.16)$$

Trocando as quantidades “linhas” pelas “sem linhas” obtém-se:

$$E' < E + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (2.17)$$

Adicionando-se as expressões (2.16) e (2.17) obtém-se a inconsistência

$$E + E' < E + E' . \quad (2.18)$$

Logo $v(\vec{r})$ é (a menos de uma constante) um funcional único de $\rho(\vec{r})$; desde que $v(\vec{r})$ fixa H , vemos que o estado fundamental completo para muitas partículas é um funcional de $\rho(\vec{r})$.

2.1.2 O Princípio Variacional

Pode-se definir um funcional universal da densidade eletrônica [1] como

$$F[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle , \quad (2.19)$$

válido para qualquer número de partículas (N) e para qualquer potencial externo.

Utilizando-se da definição (2.17), para um dado potencial $v(\vec{r})$, pode-se definir um funcional para a energia dado por [1]

$$E_v[\rho] \equiv \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] . \quad (2.20)$$

onde para o valor exato de $\rho(\vec{r})$, $E_v[\rho]$ é igual a energia do estado fundamental E .

Hohenberg e Kohn demonstraram isso assumindo que as funções admissíveis são restritas pela condição

$$N[\rho] \equiv \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N , \quad (2.21)$$

N é o número de partículas do sistema. O funcional de energia para o estado Ψ' é dado por

$$\epsilon_v[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle , \quad (2.22)$$

e tem um mínimo no estado fundamental correto Ψ , relativo as variações arbitrárias de Ψ' na qual o número de partículas é mantido constante. Em particular toma-se Ψ' como sendo o estado fundamental associado com um potencial externo $v(\vec{r}')$. Então, através das equações (2.22) e (2.19)

$$\epsilon_v[\Psi'] = \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho'] > \epsilon_v[\Psi] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] . \quad (2.23)$$

Assim a propriedade de mínimo da eq. (2.20) está estabelecida com relação a todas as funções densidades $\rho'(\vec{r})$ associadas com algum outro potencial externo $v(\vec{r}')$.

A maior parte dos problemas de muitos elétrons está associada com a determinação do funcional universal $F[\rho]$.

2.1.3 Transformação do Funcional $F[\rho]$

Devido ao longo alcance da interação coulombiana, é conveniente separar a energia coulombiana em $F[\rho]$ e escrever:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] . \quad (2.24)$$

Portanto a eq. (2.20) pode ser reescrita como

$$E_v[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] , \quad (2.25)$$

onde $G[\rho]$ define um funcional universal como $F[\rho]$.

Utilizando-se das eq. (2.19) e (2.24) pode-se escrever

$$G[\rho] = \frac{1}{2} \int \nabla_{\vec{r}} \nabla_{\vec{r}'} \rho_1(\vec{r}, \vec{r}') |_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{C_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' , \quad (2.26)$$

onde $\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')$ é a matriz densidade para uma partícula; e $C_2(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função correlação definida em termos da matriz para uma e duas partículas [1]

$$C_2(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_2(\vec{r}, \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}') - \rho_1(\vec{r}, \vec{r}')\rho_2(\vec{r}, \vec{r}') . \quad (2.27)$$

Naturalmente que

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}) = \rho(\vec{r}) . \quad (2.28)$$

Da eq. (2.26) pode-se definir um funcional densidade de energia [1]

$$g_v[\rho] = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \nabla_{\vec{r}'} \rho_1(\vec{r}, \vec{r}') |_{\vec{r}=\vec{r}'} + \frac{1}{2} \int \frac{C_2((\vec{r} - \vec{r}')/2; (\vec{r} + \vec{r}')/2)}{|\vec{r}'|} d\vec{r}' , \quad (2.29)$$

tal que

$$G[\rho] = \int g_r[\rho] d\vec{r} . \quad (2.30)$$

De fato $G[\rho]$ é um funcional de ρ seguido naturalmente do fato que Ψ e ρ_1, ρ_2 também são .

2.2 O Estado Fundamental

Nesta seção apresentamos a derivação de Kohn e Sham para dois conjuntos alternativos de equações [eqs. (2.37) e (2.41)] (também conhecidas com *equações de Kohn e Sham*) análogas respectivamente as equações convencionais de Hartree e de Hartree-Fock. Embora elas também incluam efeitos de correlação, não apresentam maiores dificuldades para resolução.

2.2.1 O Potencial Efetivo Local

Como mostramos na seção anterior a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo em um potencial estático $v(\vec{r})$ era descrita na forma da eq. (2.25). Essa expressão, além do mais, é um mínimo para a função densidade correta $\rho(\vec{r})$. Uma aproximação para $G[\rho]$ a qual nos leva a um esquema análogo ao método de Hartree, que contém a maior parte dos efeitos de correlação e troca, pode ser escrita como [2]

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] , \quad (2.31)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$, e $E_{xc}[\rho]$ é por definição a energia de correlação e troca de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Naturalmente que para um $\rho(\vec{r})$ arbitrário pode-se dar uma expressão exata nada simples para $E_{xc}[\rho]$. Contudo, se $\rho(\vec{r})$ está variando lentamente, pode-se expressar [2]

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} , \quad (2.32)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de correlação e troca por elétron, de um gás de elétrons de densidade ρ . Essa aproximação consiste em assumir que (2.32) constitui uma representação adequada dos efeitos de correlação e troca. Consideramos $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ já conhecido das teorias do gás de elétrons homogêneo [2].

Das propriedades estacionárias da eq. (2.25), sujeita a condição

$$\int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 , \quad (2.33)$$

obtem-se a equação

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0 , \quad (2.34)$$

aqui

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' , \quad (2.35)$$

e

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho \epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} , \quad (2.36)$$

é a contribuição da correlação e troca para o potencial químico de um gás de densidade ρ .

As eqs. (2.33) e (2.34) são obtidas quando se aplica a teoria da seção 1 para um sistema de elétrons não interagentes, movendo-se em um dado potencial $\rho(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))$. Portanto para um dado φ e μ , temos $\rho(\vec{r})$ que satisfaz essas equações simplesmente resolvendo-se a equação de Schrödinger para uma partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) , \quad (2.37)$$

tomando

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 , \quad (2.38)$$

onde N é o número de elétrons.

É fisicamente satisfatório que μ_{xc} apareça na eq. (2.37) como um potencial efetivo adicional pois seu gradiente leva às forças sobre o fluido de elétrons de uma maneira familiar da Termodinâmica.

As eqs. (2.35)-(2.38) têm soluções autoconsistentes: Primeiramente assumindo um $\rho(\vec{r})$, em seguida constroem-se $\varphi(\vec{r})$ com a (2.35) e μ_{xc} da (2.36) e encontra-se um novo $\rho(\vec{r})$ da eq. (2.37) e (2.38). A energia é dada por [2]

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} . \quad (2.39)$$

2.2.2 Potencial Efetivo Não-Local

Ao invés do procedimento tipo Hartree discutido acima é também possível obter-se um esquema que inclua exatamente efeitos de troca. Podemos escrever no lugar da

eq. (2.32)

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c(\rho(\vec{r})) d\vec{r} , \quad (2.40)$$

onde $E_x[\rho]$ é a energia de troca de um sistema Hartree-Fock de densidade $\rho(\vec{r})$, e $\epsilon_c(\rho)$ é a energia de correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo. Aplicando-se essa condição inicial em conjunção com a eq. (2.31) chega-se ao seguinte sistema de equações [2]

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \varphi(\vec{r}) + \mu_c(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) - \int \frac{\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) , \quad (2.41)$$

onde

$$\mu_c = \frac{d(\rho \epsilon_c)}{d\rho} , \quad (2.42)$$

e

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_j^N \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') , \quad (2.43)$$

e $\varphi(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r})$ são definidos como antes, eqs. (2.35) e (2.38). A energia agora é

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') \rho_1(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_c(\rho(\vec{r})) - \mu_c(\rho(\vec{r})) \} d\vec{r} . \quad (2.44)$$

Esse procedimento pode ser considerado como um método de Hartree-Fock corrigido para efeitos de correlação. Ele não é mais complicado do que o método de Hartree-Fock não corrigido, mas por causa do operador não local aparecendo na eq. (2.41) é muito mais complicado do que o método descrito na subseção anterior. Visto que no mínimo os efeitos de troca são agora tratados exatamente, nós devemos esperar, em geral, resultados mais

precisos do que aqueles obtidos pelo método descrito na subseção anterior. Em particular, próximo da superfície de um átomo o potencial efetivo agora é corretamente $(-1/r)$ enquanto no método descrito na subseção anterior, ele se aproxima de zero muito rapidamente. Mesmo aqui, contudo, os efeitos de correlação não são corretamente descritos próximo da superfície.

2.3 A teoria da Densidade Local com Polarização de Spin

Como vimos nas seções anteriores, Hohenberg e Kohn desenvolveram sua teoria para a densidade local para um estado fundamental não degenerado, baseado em dois teoremas fundamentais: *i*) a função de onda do estado fundamental é um funcional único da densidade de carga; *ii*) na existência de um funcional energia do estado fundamental que é estacionário com respeito a variação na densidade de carga.

Esses resultados foram generalizados por Barth-Hedin para o caso dependente de spin trocando o potencial escalar externo $v(\vec{r})$ por um potencial dependente do spin $v_{\alpha\beta}(\vec{r})$ e trocando a densidade de de carga $\rho(\vec{r})$ pela matriz $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ (os índices α e β representam uma notação das matrizes de Pauli 2×2). Contudo não é óbvio a correspondência entre $v_{\alpha\beta}(\vec{r})$ e $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ e isso modifica ligeiramente a prova para mostrar a relação unívoca entre o estado fundamental $|\Psi\rangle$ e $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$.

Considerando um Hamiltoniano escrito na segunda quantização

$$H = \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) \left[\frac{p^2}{2m} \right] \psi_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\beta}^{\dagger}(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\beta}(\vec{r}') \psi_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' + \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) v_{\alpha\beta}(\vec{r}) \psi_{\beta}(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.45)$$

onde

$$u(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} , \quad (2.46)$$

é o potencial coulombiano e $v_{\alpha\beta}(\vec{r})$ é uma matriz hermitiana 2 x 2, o valor esperado de H no estado fundamental é

$$E = T + V + \sum_{\alpha, \beta} \int v_{\alpha\beta}(\vec{r}) \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.47)$$

onde T e V são os valores esperados da energia cinética e potencial, respectivamente [3].

$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ é definido como a matriz densidade

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \langle \Psi | \psi_{\beta}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\alpha}(\vec{r}) | \Psi \rangle , \quad (2.48)$$

que é uma matriz hermitiana como $v_{\alpha\beta}(\vec{r})$.

Supomos agora que existam dois estados fundamentais diferentes $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$, correspondendo aos hamiltonianos H e H' e os potenciais v e v' na eq. (2.45), na qual ambos dão a mesma matriz densidade $\rho_{\alpha\beta}$ [3]. Devido a não degenerescência assumida do estado fundamental e a propriedade de mínimo do valor esperado do Hamiltoniano com relação as variações das autofunções, temos a desigualdade rigorosa

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle , \quad (2.49)$$

ou

$$E < E' + \sum_{\alpha,\beta} \int \{v_{\alpha\beta}(\vec{r}) - v'_{\alpha\beta}(\vec{r})\} \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.50)$$

e trocando as quantidades “linhas” e “sem linhas” (lembrando que $\rho'_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta}$)

$$E' < E + \sum_{\alpha,\beta} \int \{v'_{\alpha\beta}(\vec{r}) - v_{\alpha\beta}(\vec{r})\} \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.51)$$

e adicionando, temos

$$E + E' < E + E' . \quad (2.52)$$

Isso é impossível e assim a suposição inicial de que $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$ são diferentes é falsa. Mostra-se assim que o estado fundamental e portanto todas as suas propriedades como a energia total e a função de onda para uma partícula são funcionais da matriz densidade $\rho_{\alpha\beta}$ [3].

A prova de que E dado pela equação (2.47) é estacionário com relação a variação em $\rho_{\alpha\beta}$ sobre a condição que o número de elétrons é conservado

$$N = \sum_{\alpha} \int \rho_{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (2.53)$$

segue precisamente como na seção anterior; uma mudança em $\rho_{\alpha\beta}$ da matriz densidade correta corresponde a uma mudança na autofunção da função estado correta, e assim, pelo princípio variacional, a uma energia mais alta.

2.3.1 Generalização da Teoria de Kohn e Sham

Seguindo o desenvolvimento de Kohn e Sham [3], Barth-Hedin usaram a propriedade de mínimo do funcional (2.47) com a condição subsidiária (2.53) para determinar a matriz densidade $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ correspondendo ao potencial $v_{\alpha\beta}(\vec{r})$. Isso dá as equações

$$v_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \sum_{\gamma} \int \rho_{\gamma\gamma}(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta T_0}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} = \lambda \delta_{\alpha\beta} . \quad (2.54)$$

Aqui T_0 é o funcional energia cinética para um sistema de fermions não interagentes e E_{xc} é definido da relação $T + V = T_0 + V_c + E_{xc}$, onde V_c é a energia de Coulomb clássica. A constante λ é o parâmetro associado de Lagrange. Notando-se a similaridade entre a eq. (2.54) e a correspondente equação para o caso não interagente pode-se obter a matriz densidade resolvendo o sistema acoplado de equações de Schrödinger para uma partícula

$$\sum_{\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \int \rho_{\gamma\gamma}(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \delta_{\alpha\beta} + v_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} \right) \phi_{\beta}^{(i)}(\vec{r}) = E^{(i)} \phi_{\alpha}^{(i)}(\vec{r}) , \quad (2.55)$$

e somando até o nível de Fermi, temos que

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \sum_{E^{(i)} < E_F} \phi_{\alpha}^{(i)}(\vec{r}) \phi_{\beta}^{(i)*}(\vec{r}) . \quad (2.56)$$

Temos agora perfeitamente bem definido um procedimento exato para calcular a matriz se conhecemos apenas o funcional $E_{xc}[\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})]$ ou o potencial de correlação e troca $v_{xc}^{\alpha\beta}(\vec{r})$ definido por

$$v_{xc}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} . \quad (2.57)$$

Para obter uma aproximação razoável para E_{xc} pode-se considerar o potencial externo como variando lentamente e dividimos o sistema eletrônico em pequenas caixas [3]. Em cada caixa os elétrons podem então ser considerados como um gás de elétrons homogêneo de spins polarizados com densidades spin-up e spin-down, $\rho^{(+)}(\vec{r})$ e $\rho^{(-)}(\vec{r})$, dadas pelos autovalores da matriz densidade $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$. Se $\epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})$ é a energia de correlação e troca por partícula de um gás de elétrons de spin polarizado, temos para o sistema eletrônico (no limite da densidade variando lentamente)

$$E_{xc}[\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})] = \int \{\rho^{(+)}(\vec{r}) + \rho^{(-)}(\vec{r})\} \epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)}) d\vec{r} . \quad (2.58)$$

Escolhendo um sistema de coordenadas local com o eixo- z ao longo da direção de spin local $\sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$, obtemos por uso das eqs. (2.57) e (2.58)

$$v_{xc}^{(\alpha)}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho^{(\alpha)}} \{(\rho^{(+)}(\vec{r}) + \rho^{(-)}(\vec{r})) \epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})\} . \quad (2.59)$$

2.4 A Parametrização da Energia de Correlação e Troca de von Barth e Hedin

Diferentes formas para o potencial de correlação e troca, $V_{xc}(\vec{r})$ podem ser obtidas, por este formalismo, de acordo com as diferentes formas tomadas para a aproximação da energia ϵ_{xc} . Em nosso trabalho empregamos a forma do potencial de Barth-Hedin, que apresentamos a seguir.

Começamos pela definições de μ_c e μ_x (obtidas através da parametrização

de resultados obtidos por Barth e Hedin para a energia de correlação ϵ_c para diferentes r_s e polarizações de spins x), como sendo a contribuição do potencial químico de correlação e troca respectivamente

$$\mu_c = \epsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} , \quad (2.60)$$

$$\mu_x = \epsilon_x - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_x}{\partial r_s} ,$$

onde ϵ_x é a contribuição ordinária de Hartree-Fock dada por

$$\epsilon_x = -6 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{\rho} (\rho^{(+)}{}^{4/3} + \rho^{(-)}{}^{4/3}) \quad (Ryd) , \quad (2.61)$$

onde ρ é a densidade total ($\rho = \rho^{(+)} + \rho^{(-)}$). Portanto com auxílio das eqs. (2.60) e (2.61), podemos reescrever

$$\mu_x^P = \gamma (\epsilon_x^F - \epsilon_x^P) , \quad (2.62)$$

onde $\gamma = \frac{4}{3}a/(1-a)$ e $a = 2^{-1/3}$. Os índices P significam estado paramagnético, $x = 1/2$, e os índices F significam estado ferromagnético, $x = 0$. Se definirmos a função $f(x)$ por

$$f(x) = (1-a)^{-1} \{ x^{4/3} + (1-x^{4/3}) - a \} , \quad (2.63)$$

podemos escrever a energia de troca ϵ_x dada eq. (2.61), na forma

$$\epsilon_x = \epsilon_x^P + \gamma^{-1} \mu_x^P f(x) . \quad (2.64)$$

De maneira análoga podemos expressar a energia de correlação [3]

$$\epsilon_c = \epsilon_c^P + \gamma^{-1} \nu_c f(x) . \quad (2.65)$$

onde a quantidade ν_c é definida por

$$\nu_c = \gamma (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P) . \quad (2.66)$$

De acordo com a eq. (2.61) e (2.60) a dependência em r_s das quantidades ϵ_x^P e μ_x^P é dada por

$$\epsilon_x^P(r_s) = -\frac{\epsilon_x^0}{r_s}, \quad (2.67)$$

e

$$\mu_x^P(r_s) = \frac{4}{3}\epsilon_x^P(r_s), \quad (2.68)$$

onde

$$\epsilon_x^0 = \frac{3}{2\pi\alpha_0} \approx 0,9163 \quad (Ryd) \quad ; \quad \alpha_0 = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.69)$$

Já a dependência das quantidades ϵ_c^P e ϵ_c^F em r_s , pode ser representada por meio das mesmas expressões analíticas usadas por Hedin e Lundqvist (1971),

$$\begin{aligned} \epsilon_c^P(r_s) &= -c^P F\left(\frac{r_s}{r^P}\right), \\ \epsilon_c^F(r_s) &= -c^F F\left(\frac{r_s}{r^F}\right), \end{aligned} \quad (2.70)$$

onde

$$F(z) = (1 + z^3) \ln\left(1 + \frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}, \quad (2.71)$$

e

$$\begin{aligned} c^P &= 0,0504 & c^F &= 0,0254 \\ r^P &= 30 & r^F &= 75. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Nota-se que, de acordo com as eqs. (2.60) e (2.70)

$$\begin{aligned} \mu_c^P(r_s) &= -c^P \ln\left(1 + \frac{r^P}{r_s}\right), \\ \mu_c^F(r_s) &= -c^F \ln\left(1 + \frac{r^F}{r_s}\right), \end{aligned} \quad (2.73)$$

Os parâmetros c^P, c^F, r^P, r^F ; obedecem dentro de uma precisão de 1% as relações de escalonamento

$$\begin{aligned} c^F &= \frac{1}{2}c^P, \\ r^F &= 2^{\frac{4}{3}}r^P, \end{aligned} \quad (2.74)$$

apropriadas a aproximação de fase aleatória (Hedin, 1965 [3]).

Neste estágio, pode-se dizer, que é bastante fácil aplicar estes resultados para tratamentos mais sofisticados se assumirmos a dependência da polarização da forma da eq. (2.65) para os caso de correlação . Devemos para isso inserir os valores corretos para ϵ_c^P e ϵ_c^F na eq. (2.65). Desde que a dependência em x de ϵ_c seja bastante fraca, tal procedimento deverá dar uma interpolação razoável entre os resultados ferromagnéticos e paramagnéticos.

No capítulo seguinte apresentaremos o desenvolvimento formal do método variacional discreto o (DVM) e onde veremos que esta notável teoria do funcional densidade e da aproximação da densidade local, é utilizada no DVM.

CAPÍTULO 3

O Método Variacional Discreto

O método variacional discreto de primeiros princípios (DVM), foi proposto originalmente por Ellis e Painter em 1970 para o estudo de bandas de energia e densidades de carga em sólidos [4] e modificado posteriormente para cálculos em aglomerados moleculares.

No DVM não há restrição quanto à forma do conjunto de base, e esta é uma das suas vantagens. Este método incorpora a teoria de Hartree-Fock-Slater [5, 6, 7] e a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) na construção dos orbitais moleculares e utiliza a aproximação de carga autoconsistente (SCC).

A seguir, faremos uma breve exposição dos aspectos principais do método.

3.1 O Modelo de Hartree-Fock-Slater

A Hamiltoniana monoelétrica não relativística para uma molécula é (em unidades atômicas de Hartree)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) , \quad (3.1)$$

onde $V(r)$ é o potencial molecular, que é uma soma do potencial das contribuições nucleares e eletrônicas mais os termos de correlação e troca

$$V(\vec{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|r - R_i|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')dr'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) . \quad (3.2)$$

As autofunções moleculares são expandidas em termos das funções de base $\chi_j^n(\vec{r})$ (orbitais de simetria) como no método LCAO-MO [5, 6, 7],

$$\psi_i^n(\vec{r}) = \sum_j \chi_j^n(\vec{r})C_{ji}^n , \quad (3.3)$$

onde os coeficientes C_{ji}^n são parâmetros determinados variacionalmente, e os orbitais de simetria $\chi_j^n(\vec{r})$ são combinações lineares de orbitais atômicos localizados nos diferentes átomos da molécula:

$$\chi_j^n(\vec{r}) = \sum_{\mu m} P_{\mu m}^{nj} R_{nl}(\vec{r}_\mu) Y_{lm}(\vec{r}_\mu) , \quad (3.4)$$

sendo $R_{nl}(\vec{r}_\mu)$ as funções de onda atômicas radiais, obtidas numericamente num procedimento autoconsistente (SCF). O produto destas funções com os harmônicos esféricos $Y_{lm}(\vec{r}_\mu)$ constitui o chamado orbital um-sítio (SSO-Single Site Orbital), centrado no μ -ésimo núcleo. Os $P_{\mu m}^{nj}$ são coeficientes de simetrização obtidos através dos operadores de projeção da teoria de grupos.

Em geral, encontra-se o espectro de autovalores ϵ_i e as funções de onda aproximadas ψ_i pela resolução da equação secular que resulta da aplicação do procedimento variacional de Rayleigh-Ritz (RR), obtendo assim limites superiores aos autovalores exatos de $H\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ ao minimizar o valor esperado do operador $(H - \epsilon_i)$ com relação aos coeficientes C_{ij} . A propriedade de limite superior é obtida definindo os valores esperados $\langle\psi_i|H - \epsilon_i|\psi_j\rangle$ como integrais no domínio espacial. As equações variacionais lineares são obtidas de

$$\langle\psi_i|H - \epsilon|\psi_j\rangle = \sum_{m,n} C_{mi}^* \langle\psi_m|H - \epsilon|\psi_n\rangle C_{mj} , \quad (3.5)$$

e exigindo que

$$\frac{\partial\langle\psi_i|H - \epsilon|\psi_j\rangle}{\partial C_{pq}} = 0 . \quad (3.6)$$

A resolução das integrais que surgem deste procedimento é algo impraticável considerando-se sistemas com muitos átomos. Para contornar este tipo de problema, Ellis e Painter desenvolveram um procedimento variacional discreto, ligeiramente diferente do procedimento de Rayleigh-Ritz, chamado método variacional discreto.

3.2 O Método Variacional Discreto

Ellis e Painter, para tornar solúveis as integrais de multivalentes surgidas da resolução da equação matricial secular, adotaram uma outra aproximação que consiste em modificar o procedimento variacional de Rayleigh-Ritz numa variante que redefine o valor esperado $\langle\chi_i|O|\chi_j\rangle$ como uma soma ponderada dos valores do integrando determinada por

uma regra de amostragem discreta

$$\langle \chi_i | O | \chi_j \rangle = \sum_{m=1}^n \omega(\vec{r}_m) \chi_i^*(\vec{r}_m) O(\vec{r}_m) \chi_j(\vec{r}_m) . \quad (3.7)$$

Escolhendo adequadamente as funções peso $\omega(\vec{r}_m)$ a soma converge para uma integral aumentando o número de pontos; tal procedimento assemelha-se à uma regra de integração numérica internamente consistente. Perdemos assim o limite superior de antes (RR) mas ficamos livres dos erros introduzidos na avaliação aproximada dos elementos de matriz das integrais de multicentros.

O erro para o problema do autovalor é definido a partir da eq. (3.2), para qualquer ponto \vec{r} do espaço, como

$$d_i(\vec{r}) = (H - \epsilon_i) \psi_i(\vec{r}) , \quad (3.8)$$

e assim se estabelecem critérios para a exatidão da expansão (3.3) definindo e minimizando funcionais-erro apropriados. Ellis e Painter, para a minimização do erro médio ponderado, definiram funcionais-erro de uma forma análoga ao método de Rayleigh-Ritz, minimizando o erro médio ponderado e obtendo funcionais de erro na forma de uma soma discreta ponderada por uma função peso $\omega(\vec{r}) > 0$ sobre um conjunto de pontos discretos $\{\vec{r}_k\}$, ou seja,

$$\Delta_{ij} = \langle \psi_i | H - E | \psi_j \rangle = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \psi_i^*(\vec{r}_k) (H - E) \psi_j(\vec{r}_k) . \quad (3.9)$$

Assim, minimizando-se os funcionais de erro com relação as autofunções ψ_i , impondo que

$$\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{pq}} = 0 . \quad (3.10)$$

conduz-nos a equação da matriz secular

$$\tilde{H}\tilde{C} = \tilde{E}\tilde{S}\tilde{C} . \quad (3.11)$$

da qual se calcula os espectros de autovalores E_i e os coeficientes das autofunções associadas a cada autovalor.

Portanto os elementos das matrizes H e S são

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | H | \chi_\nu \rangle = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_\mu H(\vec{r}_k) \chi_\nu(\vec{r}_k) , \quad (3.12)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_\mu^*(\vec{r}_k) \chi_\nu(\vec{r}_k) , \quad (3.13)$$

que é na verdade a característica marcante do DVM, em contraste com o método convencional de Rayleigh-Ritz, pois os elementos de matrizes deixam de ser integrais laboriosas, transformando-se em somatórias pesos dos valores dos integrandos, determinados sobre um conjunto de pontos discretos $\{\vec{r}_k\}$ distribuídos de acordo com uma dada função amostral.

Muito embora o DVM não requeira que a soma pontual seja uma aproximação a integração contínua, existe uma estreita relação deste com as técnicas de integração numéricas, mais precisamente, com o método de integração Diophantine, desenvolvido por Haselgrove para o cálculo de integrais multidimensionais com uma distribuição de pontos gerada em cada átomo [8], e mais tarde utilizado para a solução da eq. de Schrödinger por Ellis e Conroy [9].

Portanto, apresentamos as principais características funcionais do método de integração Diophantine.

Seja $F(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = F(\vec{r})$ uma função vetorial periódica de período

2π para cada n variáveis. A soma

$$S = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N F(\vec{r}_m) , \quad (3.14)$$

é tomada como uma estimativa para integral de $F(\vec{r})$ que converge com N^{-k} , $k \geq 0$ para um determinado conjunto de pontos $\{\vec{r}_m\}$. Conforme o trabalho de Haselgrove [8], estes pontos são obtidos por

$$\vec{r}_m = m\vec{\alpha} - \text{int}(m\vec{\alpha}) , \quad (3.15)$$

onde $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ é um vetor cuja as suas componentes são números irracionais linearmente independentes. O método é chamado Diophantine “aberto” pois N pode ser incrementado infinitamente (Haselgrove mostrou que $k = 1$ neste caso). O método também pode ser “fechado”, como mostra Conroy em seu trabalho [10], neste caso N é limitado. No DVM utiliza-se o método Diophantine aberto.

Estas regras aplicam-se diretamente na rede cristalina periódica. Para tanto, escolhe-se as coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) para integração. Pode-se então, encontrar transformações adequadas, tais quais

$$\begin{aligned} \xi(r) &= \int_0^r r^2 D(r) dr , \\ \nu(\theta) &= \frac{(1 - \cos \theta)}{2} , \\ \omega(\phi) &= \frac{\phi}{2\pi} , \end{aligned} \quad (3.16)$$

que fazem os seguintes mapeamentos:

$$\begin{aligned} 0 \leq r < \infty &\implies 0 \leq \xi < 1 , \\ 0 \leq \theta < \pi &\implies 0 \leq \nu < 1 , \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$0 \leq \phi < 2\pi \implies 0 \leq \omega < 1 ,$$

sendo utilizadas como condições de contorno periódicas. Os pontos são gerados com sistema de referência centrado em cada átomo.

As integrais de interesse expressam a seguinte forma

$$I = \int F(\vec{r}) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi , \quad (3.18)$$

reescrevendo-a

$$I = \int \frac{F(\vec{r})}{D(\vec{r})} D(\vec{r}) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi , \quad (3.19)$$

onde escolhe-se $D(\vec{r})$ de tal maneira que

$$I = \int G(\xi, \nu, \omega) d\xi d\nu d\omega , \quad (3.20)$$

onde

$$G = \frac{F(\vec{r})}{D(\vec{r})} . \quad (3.21)$$

Pode-se agora reescrever a eq. (3.14)

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G(\xi_i, \nu_i, \omega_i) = \sum_{i=1}^N \frac{F(\vec{r}_i)}{ND(\vec{r}_i)} , \quad (3.22)$$

fazendo

$$\frac{1}{ND(\vec{r}_i)} = \omega(\vec{r}_i) , \quad (3.23)$$

temos por fim

$$S = \sum_{i=1}^N \omega(\vec{r}_i) F(\vec{r}_i) . \quad (3.24)$$

$\omega(\vec{r}_i)$ é na verdade a função peso que representa o volume local por pontos em torno de \vec{r} , ou seja, o inverso da densidade de pontos que converge para os elementos de matriz de Rayleigh-Ritz no limite de um número infinito de pontos ($N \rightarrow \infty$). $D(\vec{r}_i)$ é uma função distribuição de pontos que deve possuir a qualidade de ser grande perto dos núcleos moleculares e decair a zero a grandes distâncias do sistema físico. Um aspecto que é muito bem satisfeito por uma soma linear de funções tipo Fermi centrada no núcleo da molécula,

$$D(\vec{r}_i) = \sum_q t_q d_q(\vec{r}_i) , \quad (3.25)$$

onde

$$d_q(\vec{r}_i) = \frac{A_q}{4\pi r_q^2 [1 + \exp \beta_q (r_q - R_0^q)]} , \quad (3.26)$$

A_q é uma constante de normalização escolhida tal que:

$$\int d_q(\vec{r}_i) d^3 \vec{r}_i = 1 , \quad (3.27)$$

β_q é uma variável arbitrária, geralmente igual a 1. R_0^q é uma variável aproximadamente igual a metade da distância entre os dois núcleos e t_q é uma constante peso para cada núcleo q , cuja soma sobre todos os núcleos é igual a 1.

Algumas qualidades importantes do DVM devem ser ressaltadas:

1. Quaisquer operadores ou funções podem ser incluídos na Hamiltoniana. Isso decorre do fato de os elementos de matrizes serem somatórias discretas o que exige apenas a avaliação de $H\chi_\nu$ em pontos específicos do espaço.
2. Não há uma restrição à forma das funções de base a serem utilizadas.
3. Pode-se realizar estudos preliminares utilizando poucos pontos de integração, inferindo desta maneira as propriedades do sistema físico em estudo, sem depender

grande esforço computacional.

3.3 A Aproximação LCAO-SSO-SCC

No método variacional discreto, podemos reescrever o conjunto de equações de Kohn-Sham monoelétrica para o potencial efetivo local eq. (2.37) (em Hartrees), como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) , \quad (3.28)$$

onde $V_c(\vec{r})$ é a energia de Coulomb e o potencial de correlação de Coulomb e troca adotado aqui é o de Von Barth-Hedin

$$V_{xc}^\pm = \{\mu_x^p(\rho) + \nu_c(r_s)\} \left(\frac{2\rho^\pm}{\rho}\right)^{1/3} + \{\mu_c^p(r_s) - \nu_c(r_s)\} , \quad (3.29)$$

com

$$\rho = \rho^+ + \rho^- ,$$

$$\mu_x^p(\rho) = -\left(\frac{3\rho}{\pi}\right)^{1/2} ,$$

$$\mu_c^p(r_s) = -C_p \ln\left(1 + \frac{r^p}{r_s}\right) ,$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} ,$$

$$\nu_c(r_s) = -\frac{4 \times 2^{-1/3}}{3(1 - 2^{-1/3})} (C_F F(r_s/r_F) - C_p F(r_s/r_p)) ,$$

e

$$F(z) = (1 + z^3) \ln\left(1 + \frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} , \quad (3.30)$$

onde

$$C_p = 0.225 \text{ u.a.} ,$$

$$C_F = C_P/2 ,$$

$$r_p = 21 ,$$

$$r_F = 2^{4/3} r_p .$$

A densidade de carga é expressa então como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) . \quad (3.31)$$

Como ressaltamos, uma das vantagens do DVM é que não há restrição à forma das funções de base utilizadas na solução da equação de autovalores, eq. (3.28). Essa versatilidade, permiti-nos usar o método convencional LCAO-MO na descrição dos orbitais moleculares (MO), como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), eq. (3.3) e (3.4), onde os orbitais atômicos usados na construção das bases são obtidos numericamente de um procedimento SCF para resolver a eq. de Schrödinger.

Vejamos, agora, como obter um conjunto de base SSO.

Para tanto, expressamos a equação de Schrödinger monoelétrica para o átomo na aproximação de troca local, como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_a(\vec{r})\right]\phi_{nlm}(\vec{r}) = E_{nlm}\phi(\vec{r}) , \quad (3.32)$$

onde

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r}) , \quad (3.33)$$

e tomando

$$V_a(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) , \quad (3.34)$$

onde $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é o potencial de troca de Slater (aproximação $X\alpha$), definido como

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} ; \quad \alpha = \frac{2}{3} . \quad (3.35)$$

$V_a(\vec{r})$ é um funcional do conjunto de orbitais atômicos ocupados cuja a solução autoconsistente desta igualdade é obtida através de um programa computacional atômico. Desta forma a Hamiltoniana monoelétrica da eq. (3.33) terá um número finito de estados ligados ocupados, que correspondem à configuração fundamental do átomo isolado. Este conjunto de orbitais atômicos ligados é usado como uma base mínima no cálculo LCAO dos orbitais moleculares. Utilizando-se o esquema SSO, superpõe-se aos potenciais autoconsistentes $V_a(\vec{r})$ um poço esférico com profundidade e tamanho suficientes para induzir um número apropriado de autofunções localizadas. O poço de potencial para a Hamiltoniana com o qual as SSO's centradas no q -ésimo átomo são autofunções de (3.33), tem a forma dada na fig. 3-1.

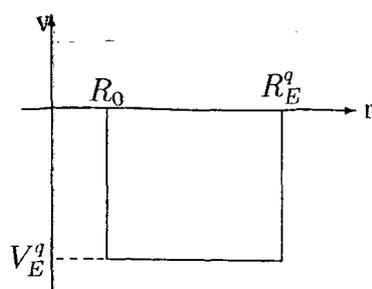


Figura 3-1. Poço de potencial.

Desta maneira o SSO fica definido por:

$$V_{ss0}^q = \begin{cases} V_a^q(\vec{r}) + V_E^q, & p/ r < R_E^q \text{ e } r > R_0 \\ V_a^q(\vec{r}), & p/ r < R_0 \text{ e } r > R_E^q . \end{cases} \quad (3.36)$$

3.4 Análise Populacional dos Orbitais Moleculares

Os orbitais moleculares expandidos em função dos orbitais de simetria, como já vimos, são escritos na forma

$$\psi_i^\eta(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^m \chi_\mu^\eta(\vec{r}) C_{\mu i}^\eta , \quad (3.37)$$

onde m é o número de funções de base e η indica que χ_μ^η é um orbital de simetria que se transforma segundo a coluna λ da representação k do grupo de ponto local da rede, associado a um certo (nl) .

O procedimento do DVM resolve a equação matricial secular

$$\check{H}\check{C} = \check{E}\check{S}\check{C} , \quad (3.38)$$

cuja solução fornece o espectro monoelétrônico e os coeficientes de expansão da eq. (3.37):

Define-se a densidade de carga para o i -ésimo orbital, ψ_i^η , como

$$\rho_{i\eta}(\vec{r}) = f_{i\eta} |\psi_i^\eta(\vec{r})|^2 . \quad (3.39)$$

Fazendo uso da eq. (3.37), $\rho_{i\eta}(\vec{r})$ fica descrito em função dos orbitais de simetria:

$$\rho_{i\eta}(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu} \chi_\mu^{\eta*}(\vec{r}) \chi_\nu^\eta(\vec{r}) t_{\mu\nu}^{i\eta} , \quad (3.40)$$

onde

$$t_{\mu\nu}^{i\eta} = f_{i\eta} C_{\mu i}^{\eta*} C_{\nu i}^\eta . \quad (3.41)$$

Integrando a eq. (3.40), considerando a eq. (3.39), obtém-se:

$$f_{i\eta} = \int \rho_{i\eta}(\vec{r}) d\tau = \sum_{\mu,\nu} S_{\mu\nu}^\eta t_{\mu\nu}^{i\eta} , \quad (3.42)$$

$$f_{i\eta} = \sum_{\mu,\nu} q_{\mu\nu}^{i\eta} , \quad (3.43)$$

onde $[S_{\mu\nu}^\eta] = [\int \chi_\mu^{\eta*}(\vec{r}) \chi_\nu^\eta(\vec{r}) d\tau]$ é a matriz de recobrimento (*overlap*) necessária à construção da equação secular;

$$q_{\mu\nu}^{i\eta} = S_{\mu,\nu}^\eta t_{\mu\nu}^{i\eta} , \quad (3.44)$$

é a matriz de carga associada ao orbital ψ_i^η .

Das eqs. (3.41) e (3.42), pode-se escrever:

$$f_{i\eta} = \sum_{\mu,\nu} S_{\mu\nu}^\eta f_{i\eta} C_{\mu i}^{\eta*} C_{\nu i}^\eta , \quad (3.45)$$

$$1 = \sum_{\mu,\nu} S_{\mu\nu}^\eta C_{\mu i}^{\eta*} C_{\nu i}^\eta . \quad (3.46)$$

De (3.46) define-se:

$$1 = \sum_{\mu, \nu} f_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (3.47)$$

onde $[f_{\mu\nu}^{i\eta}]$ é uma matriz que informa a contribuição percentual dos orbitais de simetria para o orbital ψ_i^η .

No esquema padrão da análise populacional de Mulliken [11] os elementos de matriz fora da diagonal da matriz percentual são divididos igualmente entre os dois elementos diagonais correspondentes, isto é, a contribuição populacional do μ -ésimo orbital de simetria ao i -ésimo orbital molecular, ψ_i^η , denotada por $f_\mu^{i\eta}$, é dada por

$$f_\mu^{i\eta} = \sum_{\nu} f_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (3.48)$$

Já no DVM, usa-se um esquema em que as porcentagens fora da diagonal são divididas proporcionalmente aos elementos diagonais [12], de forma que

$$f_\mu^{i\eta} = \sum_{\nu} \frac{2f_{\mu\mu}^{i\eta}}{(f_{\mu\mu}^{i\eta} + f_{\nu\nu}^{i\eta})} f_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (3.49)$$

O orbital de simetria χ_μ^η que contribui para o orbital molecular ψ_i^η com a fração $f_\mu^{i\eta}$ é uma combinação linear de funções atômicas centradas em núcleos equivalentes por simetria. Isto permite considerar a contribuição populacional percentual do orbital nl do q -ésimo orbital ψ_i^η , denotada por $f_{nl,i}^q$, como sendo

$$f_{nl,i}^q = f_\mu^{i\eta} \quad (3.50)$$

onde nl é aquele associado ao orbital χ_μ^η .

3.5 A Aproximação Imposta à Densidade de Carga Molecular

Ao utilizarmos o DVM para obtermos a solução do problema de autovalores, $H\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})$, não há dificuldades em trabalhar com os termos da energia cinética e de correlação e troca para a Hamiltoniana monoeletônica em cada ponto de integração \vec{r} . Porém exige-se, o conhecimento do potencial Coulombiano

$$V_c(\vec{r}) = - \sum_q \frac{Z_q}{|\vec{r}_k - \vec{R}_q|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}_k - \vec{r}'|} , \quad (3.51)$$

no ponto \vec{r} .

$\rho(\vec{r})$, assim como na eq. (3.40) deve ser expresso em função dos orbitais de simetria,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu}^{\eta} \chi_{\mu}^{\eta*}(\vec{r})\chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r})T_{\mu\nu}^{\eta} , \quad (3.52)$$

onde

$$T_{\mu\nu}^{\eta} = \sum_{i=1}^m f_i C_{\mu i}^{\eta} C_{\nu i}^{\eta} , \quad (3.53)$$

e o índice η na somatória designa todas as representações do grupo de simetria local de sistema físico.

Nos deparamos agora com o cálculo de um grande número das chamadas integrais de três centros. Estes cálculos requerem um gasto de tempo computacional muito grande, principalmente quando se aumenta o número de pontos de integração . Para contornar este problema procura-se uma aproximação aceitável para a densidade de carga.

Com o auxílio das eq. (3.4) e (3.52), podemos expressar a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\eta, \mu, \nu} \left[\sum_{q_1, m_1} W_{q_1, m_1}^{\eta \mu l_1} R_{n_1, l_1}^*(r_{q_1}) Y_{l_1, m_1}^*(\hat{r}_{q_1}) \sum_{q_2, m_2} W_{q_2, m_2}^{\eta \mu l_2} R_{n_2, l_2}(r_{q_2}) Y_{l_2, m_2}(\hat{r}_{q_2}) T_{\mu\nu}^\eta \right] . \quad (3.54)$$

Para simplificar esta expressão, reparte-se a carga de dois centros em contribuições de um centro, de maneira análoga à da eq. (3.49), ou seja,

$$f_\mu^\eta = \sum_\nu \frac{2Q_{\mu\mu}^\eta}{(Q_{\mu\mu}^\nu + Q_{\nu\nu}^\eta)} Q_{\mu\nu}^\eta , \quad (3.55)$$

onde f_μ^η é a carga eletrônica no orbital de simetria χ_μ^η , que por vez é a combinação linear de orbitais de atômicos centrados em cada núcleo equivalentes por simetria e de mesmo nl . Ao assumirmos esta forma de repartição de carga, a expressão resultante de $\rho(\vec{r})$ será uma aproximação para a densidade $\rho(\vec{r})$ fornecida pela expressão (3.48).

Obtidos os f_μ^η , pode-se calcular a carga eletrônica no orbital nl de q -ésimo átomo. Para isto, soma-se todos os f_μ^η de mesmo nl e divide-se o resultado pelo número de átomos equivalentes por simetria ao q -ésimo átomo. Se f_{nl}^q é a carga eletrônica no orbital nl do q -ésimo átomo então

$$f_{nl}^q = \sum_{\eta, \text{mesmo}(nl)} \frac{f_\mu^\eta}{(Neq)_q} , \quad (3.56)$$

onde $(Neq)_q$ é o número de átomos equivalentes por simetria ao q -ésimo átomo.

Voltando à eq. (3.54), podemos escrevê-la

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{q_1 \equiv q_2}(\vec{r}) + \rho_{q_1 \neq q_2}(\vec{r}) , \quad (3.57)$$

separando as contribuições associadas a dois centros que aparecem em $\rho(\vec{r})$. Podemos, após repartir estas contribuições de dois centros entre densidades de cargas de um centro, conforme

a eq. (3.49), adotar a aproximação

$$\rho(\vec{r}) \approx \rho'_{q_1 \equiv q_2}(\vec{r}) , \quad (3.58)$$

tal que $\int \rho'_{q_1 \equiv q_2}(\vec{r}) = N$, com a redistribuição de cargas sendo formalmente incorporada por $T_{\mu\nu}^{\eta}$, já que todos os outros fatores presentes na eq. (3.54) são fixos pelo conjunto de funções de base.

Referindo-se agora à distribuição de carga eletrônica no q -ésimo centro, sejam u_{nlm}^q as autofunções atômicas associadas a este centro. Define-se a densidade de carga associada a este centro por

$$\rho^q(r) = \sum_{n,l,m} f_{nlm}^q |u_{nlm}^q|^2 , \quad (3.59)$$

onde f_{nlm}^q é a ocupação de u_{nlm}^q . Escrevendo a eq. (3.59) na forma

$$\rho^q(r) = \sum_{n,l} |R_{nl}(r_q)|^2 \left[\sum_m f_{nlm}^q |Y_{lm}|^2 \right] , \quad (3.60)$$

e integrando-se as coordenadas angulares, obtém-se

$$\rho'^q(r) = \sum_{n,l} |R_{nl}(r_q)|^2 \int \sum_m f_{nlm}^q |Y_{lm}|^2 d\Omega , \quad (3.61)$$

um outro funcional para a densidade de carga associada ao q -ésimo centro, onde

$$f_{nl}^q = \int \sum_m f_{nlm}^q |Y_{lm}|^2 d\Omega , \quad (3.62)$$

é a ocupação associada à camada nl deste centro.

A eq. (3.61) fica

$$\rho'^q(r) = \sum_{n,l} f_{nl}^q |R_{nl}(r_q)|^2 , \quad (3.63)$$

da qual, somando-se em q , resulta a expressão $\rho(\vec{r})$ molecular [13]:

$$\rho(\vec{r}) \approx \sum_{q,n,l} f_{nl}^q |R_{nl}(r_q)|^2 , \quad (3.64)$$

com f_{nl}^q sendo calculado pela expressão (3.56). É esta a aproximação para a densidade de carga molecular, utilizada nas eqs. (3.51) e (3.35), que contorna o problema de avaliar integrais de três centros, transformando-as em soma de integrais unidimensionais.

3.6 O Potencial do Cristal

As condições de contorno externas impostas no modelo de aglomerado tem efeitos significativos por causa da natureza difusa das funções de onda em geral. Assim as cargas pontuais ou aproximações de contorno esféricas comumente usadas para cálculos de aglomerados em sólidos iônicos ou covalentes pode ser inadequada. Deste modo, constroeu-se o potencial do cristal de um aglomerado autoconsistente usando a estatística de Fermi-Dirac para determinar os números de ocupação f_i para os orbitais moleculares (MO), e assim obtém-se a densidade de carga do aglomerado

$$\rho_{agl} = \sum f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 , \quad (3.65)$$

desmembrado em populações de Mülliken [11] como

$$\rho_{agl} \approx \rho_{scc} = \sum_{\nu nl} f_{nl}^{\nu} |R_{nl}(r_{\nu})|^2 , \quad (3.66)$$

onde f_{nl}^{ν} é a população da camada atômica nl , para o átomo ν .

Desta forma pode-se construir a densidade de carga do cristal para o próximo ciclo de iteração, e avaliando resultados de ciclos anteriores no modo usual (veja fig. 3-2). O ciclo autoconsistente para a densidade de carga pode ser esquematizado como a seguir

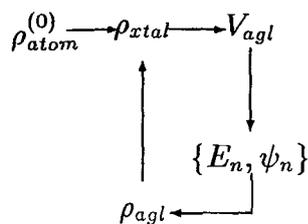


Figura 3-2. Esquema de ciclo autoconsistente para o aglomerado embebido no sólido.

A densidade de carga autoconsistente ρ_{scc} é completamente análoga à desenvolvida para moléculas livres e modelos de aglomerados iônicos.

Os poços de potencial localizados nos átomos do cristal são truncados na energia V_F (usualmente na energia de Fermi) para prevenir a ocupação de estados nos átomos do cristal pelos elétrons do aglomerado. Isto simula os efeitos repulsivos do princípio de exclusão de Pauli. As variações das propriedades calculadas na presença deste potencial V_F são muito pequenas.

Constroe-se o microcristal, englobando algumas dezenas de átomos, em torno do aglomerado. Alguns elétrons do aglomerado que eventualmente viessem a ocupar os poços de potencial do cristal, causariam uma diminuição da energia dos orbitais de valência. Entretanto as funções de onda dos elétrons do aglomerado devem permanecer ortogonais aos estados ocupados dos átomos na região do cristal. Este efeito repulsivo é simulado pelo

truncamento dos potenciais externos mencionados acima. Na fig. 3-3 apresentamos um esquema representativo de um aglomerado AB.

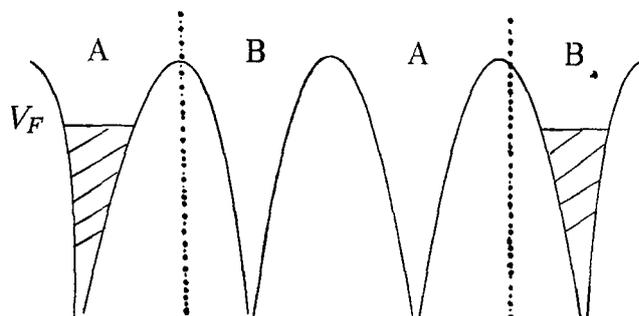


Figura 3-3. Esquema de truncagem do potencial do cristal usado em cálculos de aglomerados ABAB embebidos em sólidos periódicos.

3.7 Densidade de Estados

O espectro de energia das autofunções de valência é melhor exibido como uma densidade parcial de estados (PDOS). A contribuição do estado nl do átomo q para a PDOS é representada por

$$D_{nl}^q(E) = \sum_i f_{nl,i}^q \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_i)^2 + \sigma^2} \quad (3.67)$$

é a contribuição da população de Mülliken apropriada para o q -ésimo orbital molecular, onde $f_{nl,i}^q$ é dado pela eq. (3.50) e σ é a largura da lorentziana. Desta forma a densidade de estados discreta é transformada numa distribuição contínua e suave. A energia associada ao i -ésimo orbital molecular é definida como ϵ_i .

Levando em consideração todas as PDOS obtém-se então a densidade total de estados (DOS), dada por

$$D(E) = \sum_{qnl} D_{nl}^q = \sum_i \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_i)^2 + \sigma^2}. \quad (3.68)$$

No próximo capítulo faremos uma explanação geral das principais características inerentes ao Fe HCP, de modo a dar familiaridade ao problema tratado nesta tese.

CAPÍTULO 4

A Fase de Agrupamento Hexagonal Compacto (HCP) do Ferro

4.1 Introdução

O ferro é um material de grande interesse prático e teórico e o Fe^{57} é um dos melhores isótopos para estudo do efeito Mössbauer. Na pressão atmosférica e temperatura ambiente, o ferro tem a estrutura cúbica de corpo centrado (BCC, $\text{Fe-}\alpha$) com um campo magnético hiperfino de 330 kOe e momento magnético em torno de $2,217 \mu_B$, com parâmetro de rede de 2,866 Å. Ele é ferromagnético até a temperatura de Curie de 1043,15

K. Em 1183,15 K ele passa para a fase cúbica de face centrada (FCC, Fe- γ). É antiferromagnética abaixo de cerca de 67 K e possui um momento magnético em torno de $0,7 \mu_B$ [14, 15, 16]. Em 1663,15 K sofre nova mudança para a fase cúbica de corpo centrado (BCC, Fe- α), passando para a fase líquida em 1812,15 K.

A transição de fase $\alpha \rightarrow \epsilon$ (HCP) foi observada em função da pressão à 773,15 K em 95 kbar [17]. Posteriormente, medidas com ondas de choque e resistência elétrica revelaram uma transição em 130 kbar e a uma temperatura de 298,15 K. Medidas com difração de raios-X em alta pressão por Jamieson e Lawson [18] sugeriram que a fase em alta pressão é a fase de agrupamento hexagonal compacto (HCP) ou fase ϵ . Mais tarde, medidas realizadas por Clendenen e Drickamer [30] confirmaram a previsão mostrando que a fase era na verdade HCP.

As propriedades magnéticas de uma fase instável tal como a do Fe HCP (fase ϵ) ainda não foram completamente investigadas. Tais propriedades são usualmente estudadas sob condições nas quais esta fase é estável ou por meio de ligas substitucionais ou intersticiais com a mesma estrutura. A transição polimórfica do ferro BCC em alta pressão para a fase HCP foi primeiramente observada por Bancroft e colaboradores [19]. Posteriormente, o mecanismo da transição de fase de BCC para HCP no ferro, foi estudado por intermédio de uma célula de pressão de diamante com radiação síncrotron [20], que indicou um mecanismo tipo martensítico para essa transição, na qual as distorções da rede foram causadas por um relacionamento epitaxial entre as fases.

As medidas de efeito Mössbauer realizadas por Pipkorn e colaboradores [21] revelaram a ausência de um campo magnético interno na temperatura ambiente para o

Fe HCP em altas pressões, juntamente com um desvio isomérico de $-0,017$ cm/s relativo ao ferro α . Observou-se também que a dependência com a pressão do desvio isomérico é muito pequena e não é consistente com o escalonamento da função de onda $4s$.

O espectro Mössbauer do Fe^{57} no metal ferro foi medido a uma pressão acima de 240 kbar na temperatura ambiente. Abaixo de 130 kbar o espectro consiste de seis linhas normais características do ferromagneto Fe- α (BCC). O campo magnético interno HF no núcleo decresce linearmente com o volume como $\partial(H/H_0)/\partial(V/V_0) = 0,34 \pm 0,01$, onde H_0 e V_0 são o campo magnético e o volume na pressão atmosférica, respectivamente. O centro de gravidade do espectro muda com a pressão, indicando um aumento na densidade de elétrons- s no núcleo. A variação inicial, $-8,3 \times 10^{-5}$ cm/s kbar, é consistente com o escalonamento da função de onda $4s$ com o volume, enquanto em altas pressões esta variação é pequena. Em torno de 130 kbar uma sétima linha aparece próximo do centro do espectro devido a transformação de parte do ferro para a fase de alta pressão do aglomerado hexagonal compacto (ϵ). Com o aumento da pressão essa linha fica mais intensa e o desdobramento no espectro desaparece. Da ausência de desdobramento e da largura de linha observados concluiu-se que o campo magnético interno na fase hexagonal é 0 ± 3 kG. Há talvez um pequeno alargamento devido as interações de quadrupolo elétrico na rede hexagonal. O desvio isomérico da fase hexagonal relativo a fase cúbica é $-0,017$ cm/s, indicando que a densidade de elétrons- s é grande na fase hexagonal. A dependência com a pressão do desvio isomérico na fase hexagonal é muito pequena.

Na transição BCC \rightarrow HCP do ferro a fase de alta pressão aparece rapidamente com o aumento da pressão. Contudo, se o aumento de pressão é mantido, a razão

da fase HCP para BCC mantem-se essencialmente constante. Quando a pressão diminui, a fase HCP volta para a fase BCC. Assim, uma transformação tipo martensítica na transição de fase BCC \rightarrow HCP é confirmada de acordo com Giles e colaboradores [22].

A transformação tipo martensítica é chamada de *sem difusão* por que não envolve movimento dos átomos sobre distâncias maiores que as dimensões da rede [23]. Foi mostrada também por Mao e colaboradores [24] que a estrutura HCP pode ser derivada da estrutura BCC através de uma distorção da estrutura de rede.

Entre as ligas substitucionais de Fe com estrutura HCP, o sistema de ligas Fe-Mn na fase ϵ é um candidato promissor para o estudo do Fe HCP. Estas ligas tem parâmetros de rede quase os mesmos do Fe HCP e os dois elementos constituintes são adjacentes da tabela periódica. Daí, espera-se que suas propriedades magnéticas reflitam as do ferro HCP. As ligas Fe-Mn na fase ϵ (antiferromagnéticas abaixo de 230 K) foram investigadas por meio do efeito Mössbauer e difração de nêutrons por Ohno e Mekata [25]. A extrapolação da temperatura de Néel, o momento magnético, o campo magnético interno e o desvio isomérico para o Fe HCP puro são respectivamente, 230 K, $0,25 \mu_B$, 16 kG e $-0,20$ mm/s à 0 K. Uma das características marcantes apontadas por esses autores para o Fe HCP é uma alta densidade de estados em torno da energia de Fermi.

Experimentalmente é bem conhecido que, à baixas temperaturas e a pressão atmosférica, o Fe BCC é ordenado ferromagneticamente, com um momento de $2,2 \mu_B/\text{átomo}$. O raio atômico é $S_0 = 2,662R_0$, e com aplicação de pressão, o momento magnético μ e o raio atômico S_0 são ambos reduzidos numa taxa com uma inclinação inicial de $\partial \ln \mu / \partial P = -2,5 \times 10^{-4} / \text{kbar}$ e $\partial \ln S / \partial P = -2,0 \times 10^{-4} / \text{kbar}$. Em torno de 100

kbar, quando essas quantidades são reduzidas de apenas alguns porcentos, há uma transição para a estrutura HCP acompanhada por uma perda completa do momento magnético sem mudar o volume atômico. Em alta pressão, o Fe é portanto similar aos metais de transição isoeletrônicos $4d$ e $5d$, Ru e Os, com 8 elétrons.

O momento ferromagnético a 0 K do Fe BCC, HCP e FCC foram obtidos em função do volume por Madsen e colaboradores [26] através dos cálculos de banda de spin-polarizados autoconsistentes no método KKR, empregando a aproximação de esferas atômicas (ASA) e a aproximação da densidade local para a correlação e troca. Seus resultados indicaram uma forte dependência com o volume do momento magnético do Fe HCP e FCC próximo do volume atômico normal, e revelam que a pressão induzida (BCC, ferromagnético) \rightarrow (HCP, paramagnético) da transição está em torno de 100 kbar. Esse resultados tem uma interpretação simples em termos do critério de Stoner.

Ainda é pequena a quantidade de trabalhos realizados sobre o Fe HCP. Esperamos que os resultados que apresentaremos nas duas próximas seções possam dar um contribuição importante no entendimento científico desta fase instável do ferro.

CAPÍTULO 5

Cálculo da Estrutura Eletrônica e das Propriedades Magnéticas Locais do Fe HCP

Neste capítulo investigaremos a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas locais do Fe HCP, com o método variacional discreto na aproximação de carga autoconsistente (DVM-SCC), descrito no capítulo 3. Calculamos a densidade de estados, o momento magnético (μ), o campo magnético hiperfino (HF) e o desvio isomérico (IS) com o modelo do aglomerado embebido, simulando microcristais de Fe HCP. Investigamos ainda a dependência destas propriedades com os parâmetros de rede.

5.1 Procedimentos do Cálculo

O Cálculo foi realizado sobre um aglomerado de 27 átomos representando a primeira e a segunda camadas de vizinhos em torno do átomo central (fig. 5-1), estabelecendo uma perfeita simetria do cristal (simetria D_{6h}). Os parâmetros de rede adotados para o Fe HCP são $a = 4,6273 \text{ u.a.}$ e $c = 7,4268 \text{ u.a.}$ resultados experimentais, correspondendo a uma pressão em torno de 17 GPa [27].

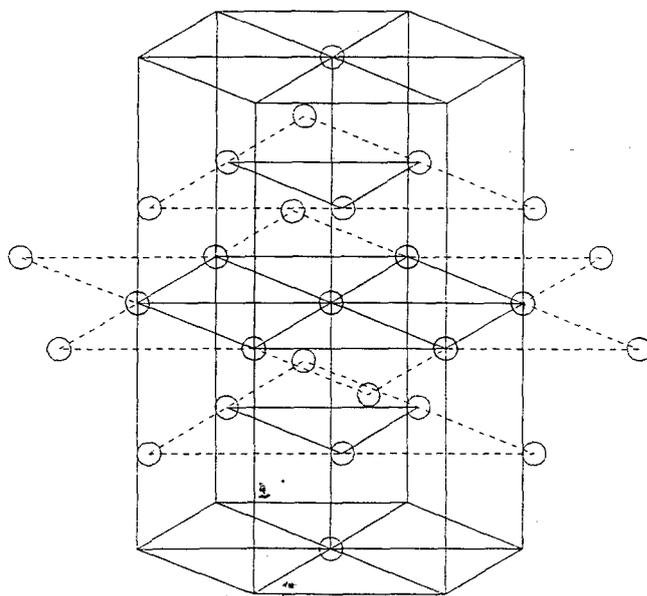


Figura 5-1. Aglomerado de 27 átomos representando os primeiros e segundos vizinhos para o sítio do átomo central do Fe HCP onde se localiza a origem do sistema.

As bases numéricas incluem os orbitais $1s$ a $4p$. Poços de potenciais localizados em cada sítio são usados para obter orbitais de valência mais contraídos, em nossa base numérica convergida. A integração numérica foi realizada usando 250 pontos por átomos na rede de integração Diophantine e para calcularmos o HF nós distribuimos 6000 pontos em torno do átomo central.

O cristal foi estendido até 15 *u.a.* ao longo das três direções ortogonais, contendo 162 átomos. O átomo central de cada aglomerado foi escolhido como amostra para calcular o HF e a DOS. Acreditamos que essa escolha é a que melhor representa os átomos de volume, considerando que outros átomos exibem comportamento de superfície.

5.1.1 Densidade de Estados, Momento Magnético, Campo Hiperfino, e Desvio Isomérico

Vimos no capítulo 3 que é possível definir uma densidade parcial de estados (PDOS) como

$$D_{nl}^q(E) = \sum_i f_{nl,i}^q \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_i)^2 + \sigma^2}, \quad (5.1)$$

onde $f_{nl,i}^q$ é dado pela eq. (3.44) e σ é a largura da lorentziana. Esta definição é escolhida tal que a densidade de estados discreta seja transformada numa distribuição contínua e suave. ϵ_i é a energia associada ao i -ésimo orbital molecular.

A densidade total de estados (DOS) é então dada por

$$D(E) = \sum_{q,n,l} D_{nl}^q = \sum_i \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_i)^2 + \sigma^2}. \quad (5.2)$$

O momento magnético é convenientemente definido como as diferenças entre as populações de Mülliken de spin-up e spin-down para o átomo.

A densidade de spin de elétrons desacoplados das camadas $3d$ perturbam a densidade de spin dos elétrons- s no núcleo por polarização de caroço, o que corresponde à interação de contato de Fermi, a qual tem um papel importante nos metais e ligas de transição. Outra contribuição surge da polarização dos elétrons de condução, haja visto que há um pequeno desequilíbrio na densidade de spin dos elétrons na banda de condução devido aos elétrons d .

A contribuição da interação de contato de Fermi para o campo magnético hiperfino é

$$HF_c = \frac{8}{3} \pi g \mu_B \frac{\langle S \rangle}{S'} [|\psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}(0)|^2] , \quad (5.3)$$

ou

$$HF_c \approx 524,3 \Delta\rho(0) \text{ (kG)} , \quad (5.4)$$

onde

S é o spin iônico com S' elétrons desacoplados,

g é o fator giromagnético,

μ_B é o magneton de Bohr e

$|\psi_{\uparrow}(0)|^2$ é a densidade de spin eletrônico no núcleo.

O campo magnético hiperfino (HF) é calculado como descrito:

-a contribuição dos elétrons de condução é obtida diretamente do cálculo

variacional, incluindo todos as funções orbitais ocupadas pertencentes a representação totalmente simétrica do grupo de ponto do aglomerado;

-a contribuição de caroço é obtida por meios indiretos; a configuração eletrônica obtida de uma análise populacional de Mülliken é usada nos cálculos atômicos autoconsistentes na aproximação $X\alpha$ para os orbitais $1s$, $2s$ e $3s$, onde usamos o potencial de Slater

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} ; \quad \alpha = \frac{2}{3} . \quad (5.5)$$

Essa contribuição para o HF é escrita como

$$HF_c = \frac{8}{6} \pi g \mu_B [n_{is\uparrow} |\psi_{is\uparrow}(0)|^2 - n_{is\downarrow} |\psi_{is\downarrow}(0)|^2] , \quad (5.6)$$

onde ψ_{is} são as funções- s dos átomos. Essa aproximação é aconselhável desde que a contribuição de caroço envolve pequenas diferenças entre grandes números para spins up e down, e aqui não há precisão numérica suficiente e liberdade variacional (usamos a base mínima) para obter a densidade de spin no núcleo com alta precisão para os orbitais moleculares.

O desvio isomérico (IS) é definido como

$$\delta_{IS} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\Delta \langle r^2 \rangle) S(Z) [|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2] , \quad (5.7)$$

onde

Z é a carga nuclear,

$\Delta \langle r^2 \rangle$ é a diferença no raio nuclear quadrático médio entre o estado excitado e o estado fundamental da transição nuclear envolvida,

$S(Z)$ é o termo de correção para efeitos relativísticos,

a e f indicam absorvedor e fonte respectivamente.

Podemos escrever daí

$$DI = A[d_a(0) - d_f(0)] , \quad (5.8)$$

onde $A = -0,25 (mm^3/s)a_0$, e $d(0)$ é a densidade de carga total no núcleo Mössbauer, para o absorvedor e a fonte, respectivamente.

5.2 Resultados e Discussão

A fig. 5-2 mostra a densidade parcial de estados (PDOS) para as bandas $3d$ e $4p$, respectivamente, do Fe HCP. O nível $4s$ mostrou não ter estrutura. Observe na fig. 5-2a a alta densidade dos estados (DOS) na superfície de Fermi, como esperado por Ohno e Mekata [25], a qual mostra que a contribuição para o coeficiente do calor específico eletrônico (γ) surge principalmente dos elétrons de spin-up $3d$. Na fig. 5-2b podemos ver como os estados se acumulam em torno de -5 eV acima da energia de Fermi para os elétrons de condução, e tem um carácter mais localizado em energia dentro desta faixa. Esse diagrama indica um pequeno acoplamento de troca entre os átomos de ferro nesta fase, e conseqüentemente, uma temperatura crítica pequena. Além do mais nossos resultados mostram que o Fe HCP também satisfaz o critério de Stoner [31, 32], de acordo com os resultados de Madsen e colaboradores [26]. Uma forte ressonância é observada para os estados vazios $3d$ logo acima da superfície de Fermi na banda de spin-down. Junto ao acoplamento ferromagnético entre os elétrons $3d$ e os de condução (usual nos compostos antiferromagnéticos), observa-se neste

diagrama de PDOS que ambos os elétrons de spin-up $4p$ e $3d$ são responsáveis pelo momento-magnético observado do Fe HCP. A fig. 5-2a mostra também que os estados de spin-up são quase todos ocupados por elétrons $3d$.

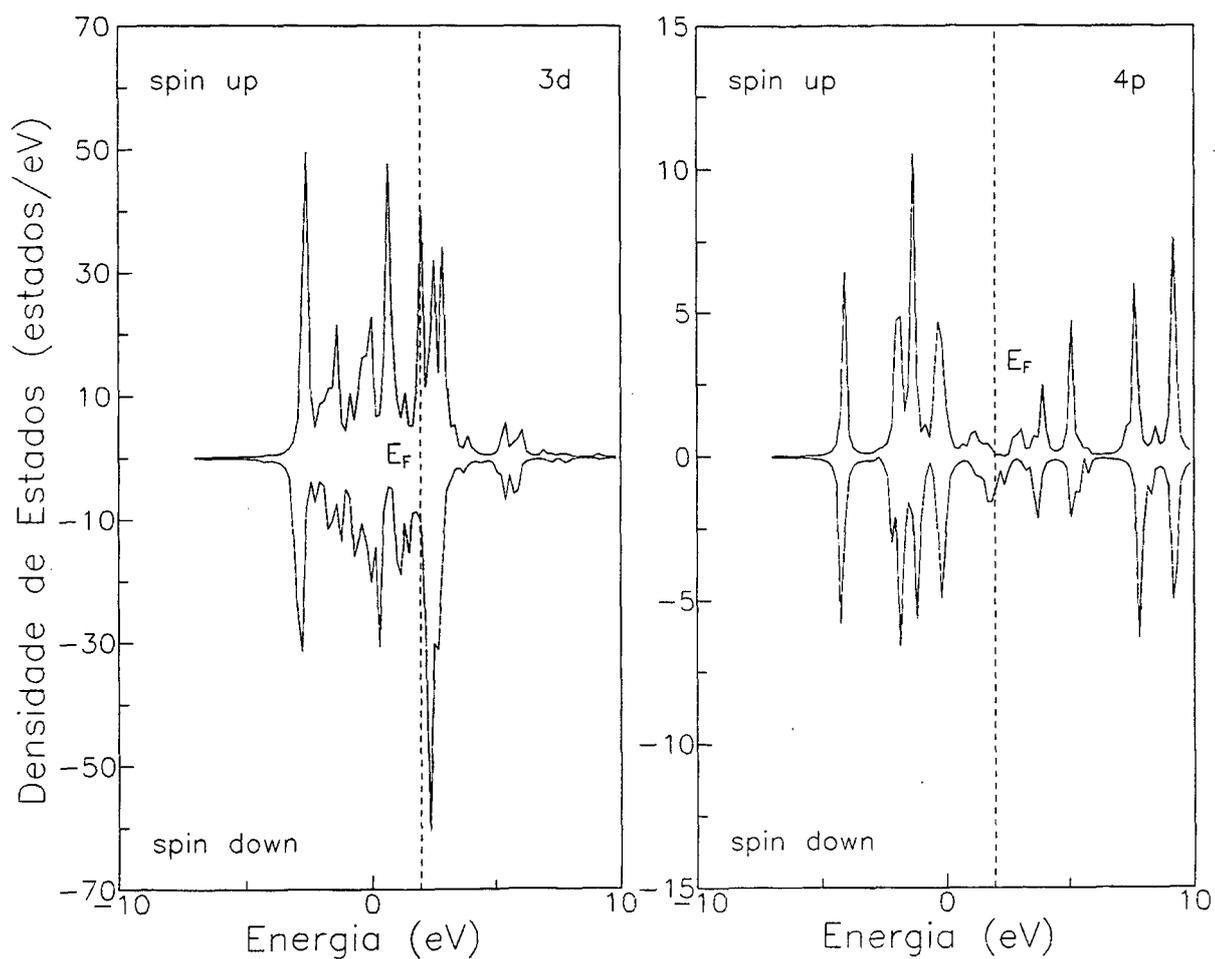


figura 5-2. Gráficos das densidades parciais de estados (PDOS) do Fe HCP para as bandas $3d$ (a) e $4p$ (b) respectivamente. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

A fig. 5-3 mostra as densidades parciais de estados (PDOS) do orbital $3d$ próximo ao colapso observado do momento magnético para uma contração na rede, a qual ocorre abaixo de 10% da contração de ambos os parâmetros a e c . É claro na figura o carácter localizado dos elétrons $3d$ na fase paramagnética que mostrou não haver estrutura para os elétrons itinerantes.

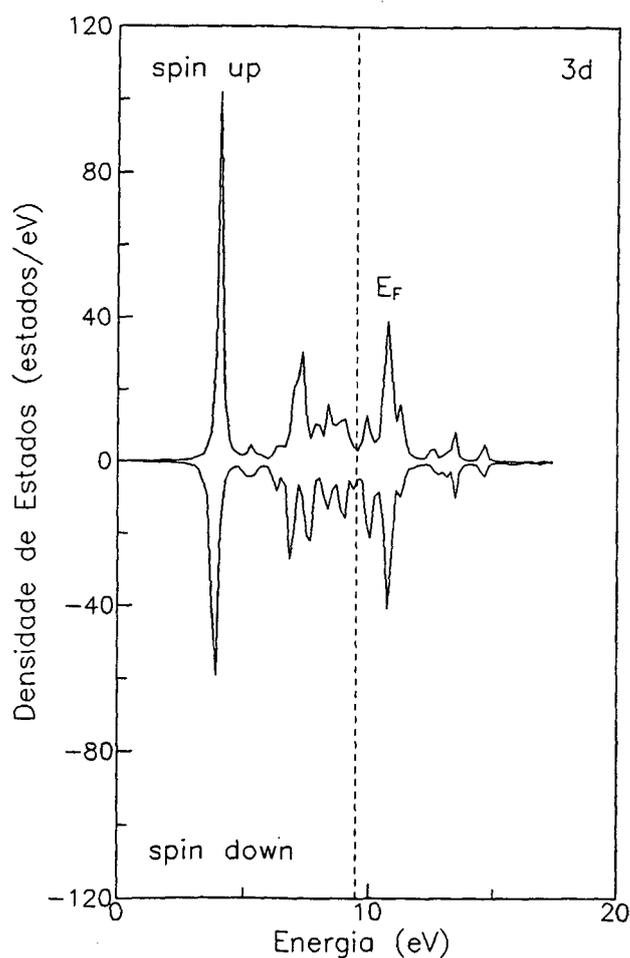


figura 5-3. Gráfico da densidade parcial de estados (PDOS) para a bandas $3d$ do Fe HCP com 10% de contração no espaçamento da rede. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

O colapso do momento magnético foi obtido com uma contração de 10%

ou uma expansão de 4% no espaçamento de rede, com uma razão constante $c/a = 1,605$, como pode ser visto na fig. 5-4. Uma característica interessante na figura é o colapso abrupto do momento magnético para uma expansão na rede acima de 2%. Nos cálculos para o momento magnético do Fe HCP obtivemos $0,29 \pm 0,01 \mu_B$. A contribuição dos elétrons $4s$ e $4p$ são $0,012$ e $0,036 \mu_B$ respectivamente.

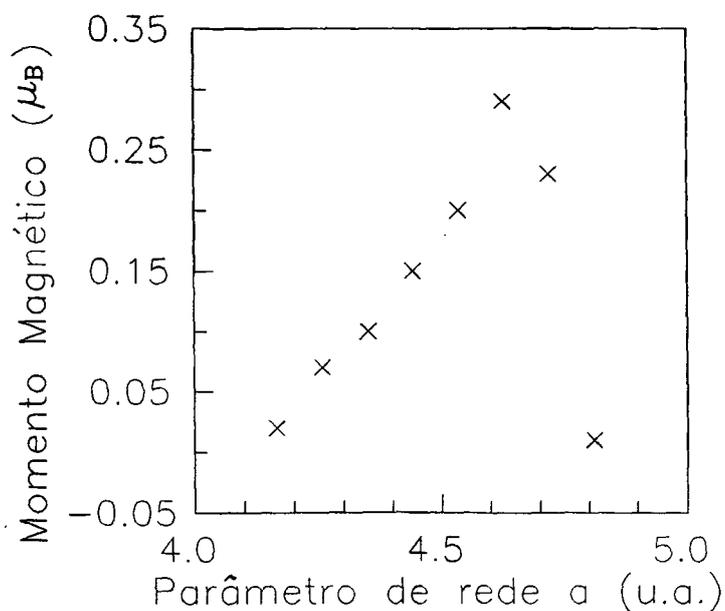


figura 5-4. Gráfico do momento magnético do Fe HCP em função do espaçamento da rede.

Pode-se notar na fig. 5-5, que o desvio isomérico diminui linearmente (em valor relativo) com a contração da rede, indicando um aumento da densidade eletrônica.

no núcleo, a qual surge de ambos os elétrons 3s e 4s. A transferência de carga entre o aglomerado e o cristal é pequena. A ionização do átomo de ferro central é +0,066 elétrons, que torna a ser negativa com a contração da rede (sendo -0,3 elétrons para 10% de contração).

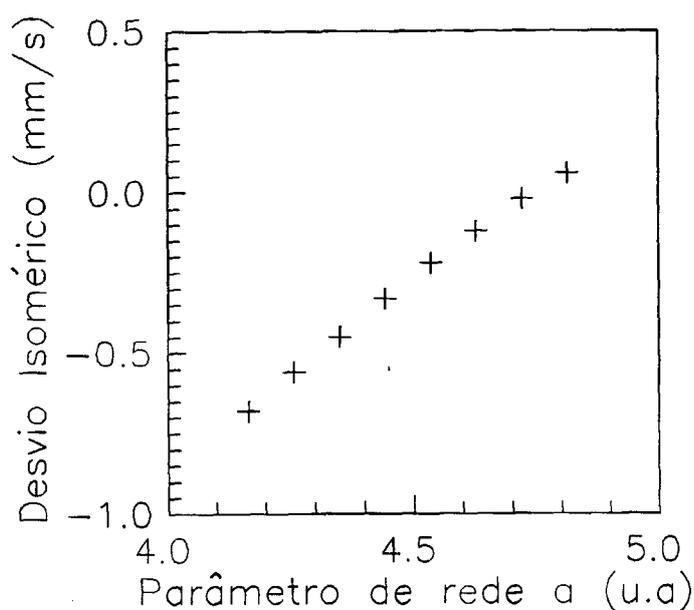


figura 5-5. Gráfico do desvio isomérico do Fe HCP em função do espaçamento da rede.

Um comportamento pouco característico foi observado para o campo magnético hiperfino (HF) em função dos parâmetros de rede (fig. 5-6). Esta contribuição é inteiramente devido a interação de contato de Fermi neste caso. O maior valor absoluto obtido para o HF na figura (correspondendo ao nosso valor “normal” para o parâmetro

de rede) é $-95 \pm 3kG$ em 0 K. Embora mostrando uma rápida diminuição (em valor absoluto) expandindo ou contraindo a rede, este diminui suavemente abaixo de 4% de contração. A figura também mostra a forte dependência do HF com o espaçamento de rede, que se mantém sempre negativo. A contribuição principal para o HF vem dos elétrons $3s$, enquanto a contribuição dos elétrons $4s$ tem sinal oposto. Diminuindo o espaçamento de rede, a contribuição dos elétrons $4s$ para a densidade de spin no núcleo de ferro diminui, e assim o decréscimo observado no HF vem quase inteiramente do decréscimo da contribuição dos elétrons $3s$.

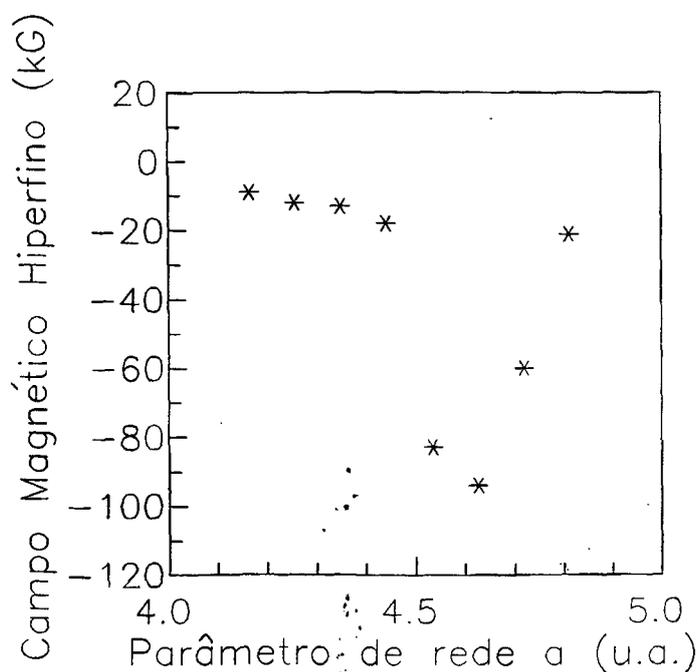


figura 5-6. Gráfico do campo magnético hiperfino do Fe HCP em função do espaçamento da rede.

Como podemos notar na fig. 5-7, a energia eletrônica total do aglomerado aumenta com o volume tendendo a uma estabilidade na direção de maior volume, ou equivalentemente, a pressões mais baixas. Embora apresentando um decréscimo razoavelmente rápido em valor absoluto para a energia a partir dos valores mais baixos de a e c , para os parâmetros de rede correspondendo aos valores iniciais de a e c vemos que o aglomerado adquire uma estabilidade algo maior. Estes resultados confirmam num certo sentido a nossa escolha inicial dos parâmetros de rede como sendo uma aproximação razoável para o ferro nesta fase.

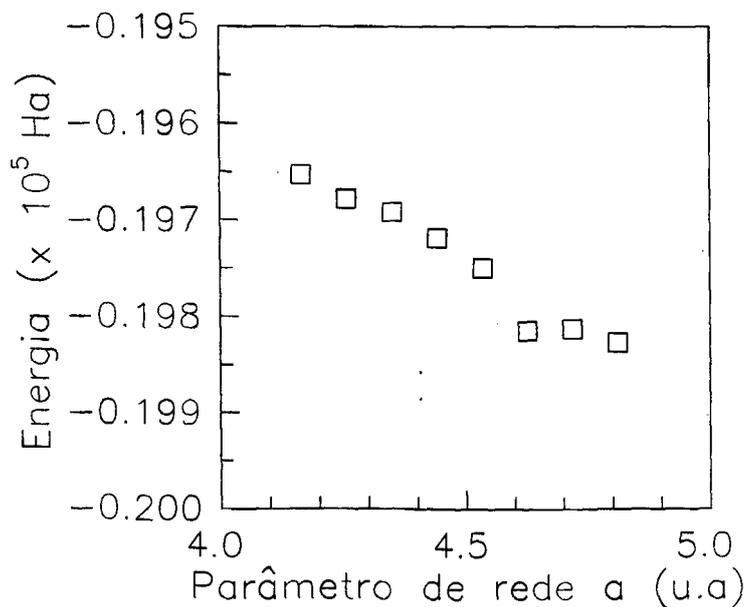


figura 5-7. Gráfico da energia eletrônica total para o aglomerado de 27 átomos representando o Fe HCP.

Abaixo, apresentamos também a tabela 5-1 onde são mostrados os valores obtidos para a população eletrônica e spin para cada nível atômico, o momento magnético total, a transferência de carga, energia de Fermi e campo hiperfino para cada contração em relação ao átomo central.

Tabela 5-1. Valores obtidos para o Fe HCP em função dos parâmetros de rede.

$\Delta a(\%)$	$(\uparrow + \downarrow)$			$(\uparrow - \downarrow)$			$\mu(\mu_B)$ ($\pm 0,01$)	$\Delta Q(e)$	$E_F(eV)$	$HF(kG)$
	$3d$	$4s$	$4p$	$3d$	$4s$	$4p$				
+4	6,647	0,651	0,735	-0,051	0,016	0,047	0,01	0,04	1,42	-22
+2	6,645	0,632	0,775	0,190	0,011	0,034	0,23	0,03	2,00	-61
0	6,665	0,589	0,779	0,246	0,012	0,036	0,29	0,07	1,96	-95
1-2	6,643	0,616	0,899	0,195	-0,002	0,005	0,19	-0,06	4,76	-83
-4	6,632	0,615	0,986	0,162	-0,007	0,000	0,15	-0,13	6,20	-18
-6	6,604	0,625	1,057	0,119	-0,008	-0,007	0,09	-0,18	7,47	-13
-8	6,572	0,657	1,099	0,102	-0,008	-0,013	0,07	-0,22	8,15	-12
-10	6,502	0,745	1,161	0,069	-0,008	-0,028	0,02	-0,30	9,48	-9

No próximo capítulo, utilizando-se do procedimento de cálculo análogo, veremos os resultados obtidos, para a matriz do Fe HCP com impurezas localizadas no centro de simetria do aglomerado.

CAPÍTULO 6

Cálculo da Estrutura Eletrônica e das Propriedades Magnéticas Locais de Impurezas $3d$ na Matriz do Fe HCP.

No presente capítulo apresentamos os resultados obtidos para o aglomerado de Fe HCP, contendo como átomo central as impurezas dos metais de transição $3d$: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, calculados através do método de primeiros princípios, o Método Variacional Discreto (DVM), na aproximação da carga autoconsistente (SCC), descrito no capítulo 3.

6.1 Procedimentos do Cálculo

O procedimento de cálculo adotado nesta parte do trabalho é análogo ao usado para o Fe HCP puro, com a diferença que agora introduzimos as impurezas 3d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) no ponto de máxima simetria da célula HCP (simetria D_{6h} , fig. 6-1).

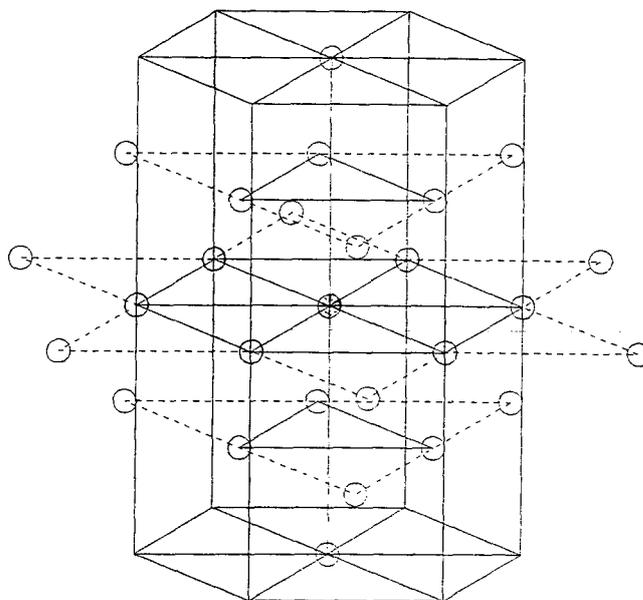


Figura 6-1. Aglomerado de 27 átomos representando os primeiros e segundos vizinhos do átomo central do Fe HCP. A origem localiza-se no centro do aglomerado.

6.2 Resultados e Discussão

Tabela 6-1. Valores obtidos para os átomos centrais em relação aos primeiros (NN) e segundos vizinhos (NNN).

Impureza	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
$s + p$	0,832	1,101	1,275	1,373	1,435	1,474	1,515	1,666	2,141
d	2,055	2,828	3,718	4,670	5,650	7,651	8,634	9,544	9,814
Q	0,42	0,29	0,18	0,10	0,03	-0,05	-0,08	-0,15	0,10
μ	0,05	0,07	0,17	0,24	0,32	0,08	-0,08	-0,04	0,02
μ_c	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01
HF	-4	-6	-75	-81	-90	-77	-69	-52	-76
E_F	4,70	4,36	4,01	3,71	3,46	3,13	2,93	2,59	3,67
$(s + p)_{NN}$	1,485	1,487	1,486	1,486	1,485	1,485	1,484	1,479	1,485
d_{NN}	6,610	6,615	6,620	6,625	6,628	6,634	6,638	6,652	6,624
μ_{NN}	0,07	0,02	0,06	0,05	0,09	0,13	0,14	0,15	0,12
μ_{cNN}	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
$(s + p)_{NNN}$	1,415	1,397	1,383	1,371	1,364	1,358	1,354	1,338	1,389
d_{NNN}	6,629	6,635	6,641	6,646	6,648	6,650	6,653	6,667	6,636
μ_{NNN}	-0,67	-0,59	-0,79	-0,79	-0,89	-1,08	-1,15	-1,23	-1,12
μ_{cNNN}	0,01	0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,04	-0,04	-0,04	-0,03

Na tabela 6-1 acima apresentamos os resultados para a população eletrônica e spin para cada nível atômico da impureza ($s + p$, d) e abaixo seguem os valores para transferência de carga (Q), o momento magnético total (μ), o momento magnético de spin (μ_c), o campo magnético hiperfino (HF) e a energia de Fermi (E_F), para cada átomo no centro do aglomerado. Mais abaixo mostramos também alguns resultados análogos para os primeiros e segundos vizinhos do átomo central.

Na tabela podemos ver que o momento magnético aumenta em valor absoluto do titânio ao manganês, após um rápido decréscimo do átomo de Sc ao Ti. Após o manganês, μ começa a diminuir na direção de um colapso quase total para ambos os átomos de cobre e Zinco. Nesta série dos elementos de transição, verificamos apenas para o Ni e Cu um momento magnético reverso relativo ao plano de átomos de ferro na primeira vizinhança. Para o átomo de manganês como impureza observamos o maior momento magnético ($0,32 \mu_B$), ferromagneticamente acoplado com os demais átomos de ferro no mesmo plano. Nosso valor para o momento magnético do ferro HCP puro conforme nosso trabalho anterior é de $0,29 \mu_B$ [28].

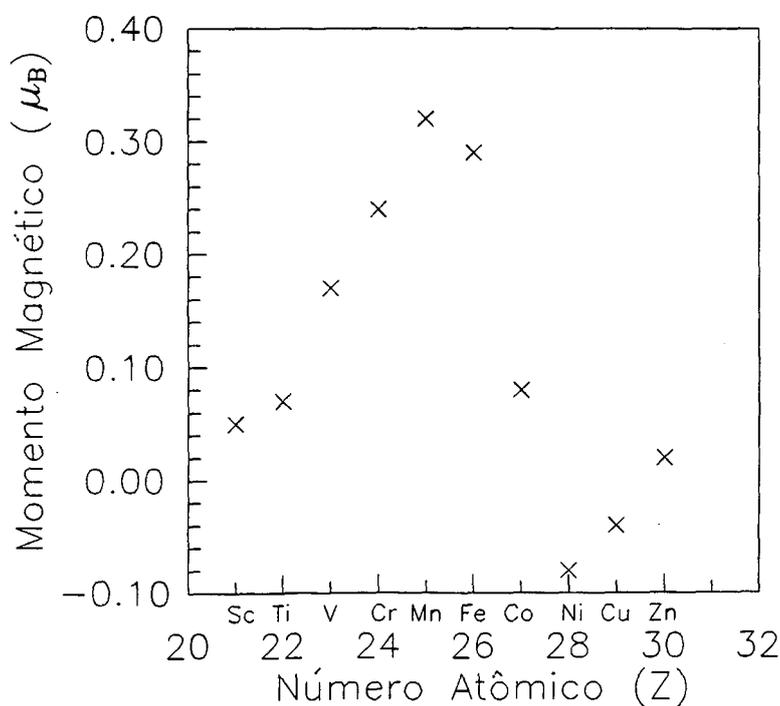


Figura 6-2. Gráfico do momento magnético em função do número atômico.

O comportamento da polarização da banda de condução μ_c nos dá uma informação interessante a respeito da interação de troca efetiva entre elétrons localizados e

de condução, que é conhecida nos materiais ferromagnéticos como sendo um acoplamento antiferromagnético [29]. O descréscimo desse acoplamento nos dá informação a respeito do comportamento da temperatura de ordenamento magnético. O valor mostrado na tabela 6-1 acima, permite-nos ter a a descrição quantitativa dos efeitos de substituição dos átomos de Fe ($\mu_c = 0,48$; de [28]) pelos átomos de impurezas 3d sobre a polarização magnética da banda de condução. Por exemplo, há um efeito competitivo sobre essa polarização surgindo da contribuição de μ_c dos átomos de ferro do aglomerado contra a contribuição da adição de mais átomos de impurezas na matriz, um problema interessante para se investigar em ligas. Cada átomo de impureza adicionado ao aglomerado de ferro deverá afetar com aquela quantidade a polarização magnética da banda de condução.

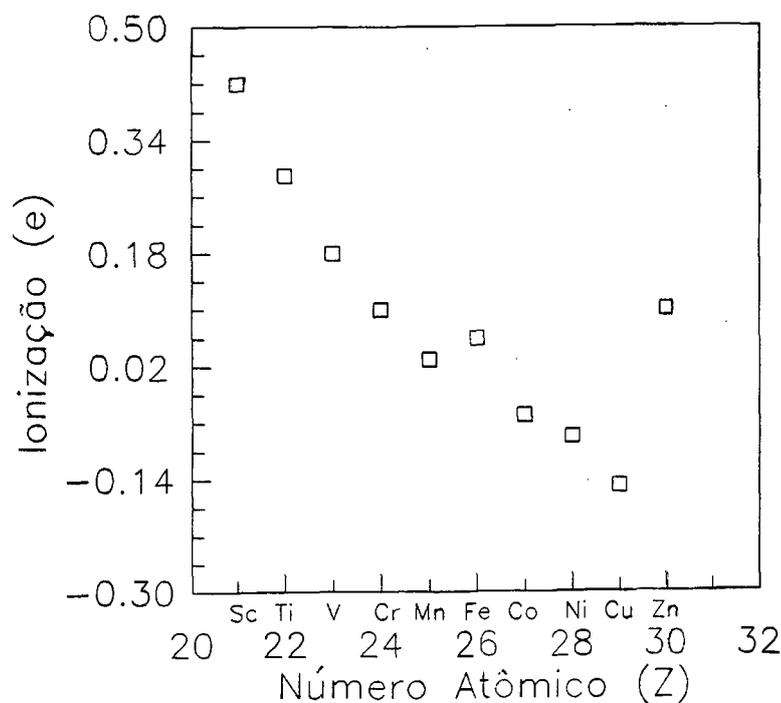


figura 6-3. Gráfico da ionização em função do número atômico.

Com respeito a ionização (Q), pode-se notar acima que os valores de

Q diminuem regularmente através desta série 3d até um valor mínimo em torno de -0,15 e para o impureza de cobre. Portanto, podemos dizer que essas impurezas estão bem imbutidas dentro do aglomerado. Esperamos assim que nossos cálculos possam dar informações precisas a respeito das propriedades locais nesta matriz.

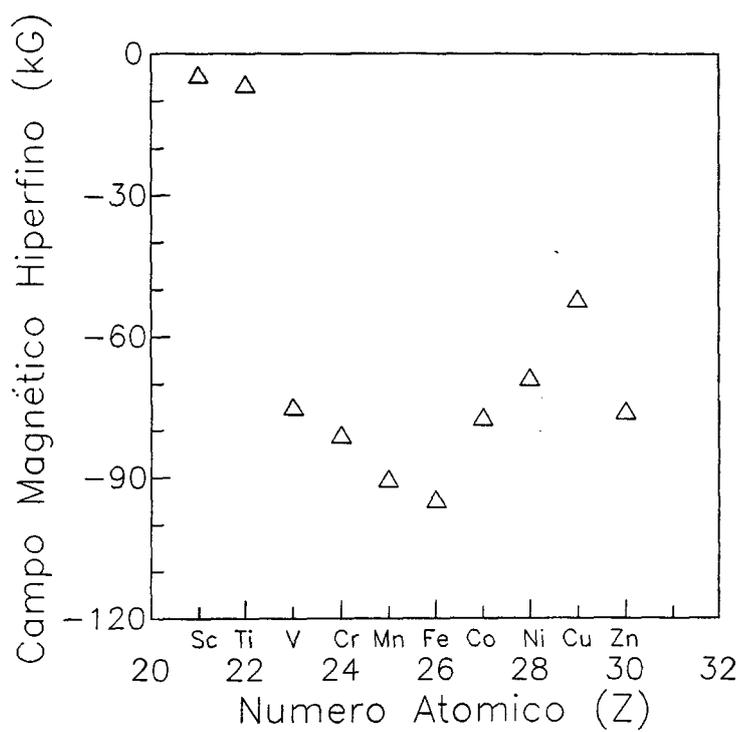


figura 6-4. Gráfico do campo magnético hiperfino em função do número atômico.

Os resultados calculados para o campo magnético hiperfino (HF) mostrados na tabela 6-1 (e ilustrado pelo gráfico acima) também atribui ao Mn (-90 kG), V (-75 kG) e Cr (-81 kG) os valores mais altos. O valor do HF para o ferro HCP puro é -95 kG [28]. O Ti tem o menor valor. Observe que todas essas impurezas tem valores negativos

para HF . Começando do ferro puro, por aumento ou redução do número atômico nesta série observamos um decréscimo nos valores de HF , com um ligeiro aumento em ambas as impurezas Sc e Zn. Esse comportamento um tanto complexo para o HF surge principalmente da contribuição dos elétrons de caroço, a qual é, com exceção para o Ni e Cu, sempre negativo, como também é para os elétrons de condução (e HF).

Nas fig. 6-5 a 6-9 são mostradas as PDOS $3d$ para todos os átomos de impurezas. Nenhuma estrutura topológica foi observado para ambos os níveis $4s$ e $4p$ em todos os casos. Como pode ser observado no diagrama de PDOS, quando progredimos nesta série $3d$, os valores das densidades de estados (DOS) são trocadas para energia mais baixa para ambos os estados de spins up e down, dentro desta região onde a DOS do aglomerado é máximo. Em benefício da comparação, recomendamos ver a fig. 5-2 e verificar as PDOS para o ferro HCP puro, obtido no trabalho anterior [28]. Note que para o ferro HCP há um pico a direita da energia de Fermi (E_F) e ao lado um pico bem pronunciado e muito próximo de E_F para os estados spin-down da banda d . O elétron- d adicionado ao Co (fig.6-7 (b)) prefere a banda de spin-down (observe na figura o pico pronunciado em E_F), e assim diminuindo o momento local. Neste procedimento além do Ni, vê-se na fig. 6-8 (a), que os elétrons- d , entram principalmente dentro da banda d de spin-down, desta forma o sinal do momento local é revertido. Nesta figura vemos que a DOS para a banda d de spins-down está praticamente preenchida enquanto ainda mantém elétrons de spin-up para estados vazios. Assim, os elétron- d adicionados ao Cu ocupam principalmente a banda d para spin-up, e o momento magnético diminui, quase colapsando. Além do mais, há ainda poucos estados vazios restantes em ambas bandas de spin-up e spin-down para o Cu. Para o Zn foi observado

um pequeno momento magnético ($0,02 \mu_B$), como pode se verificar pela fig. 6-9.

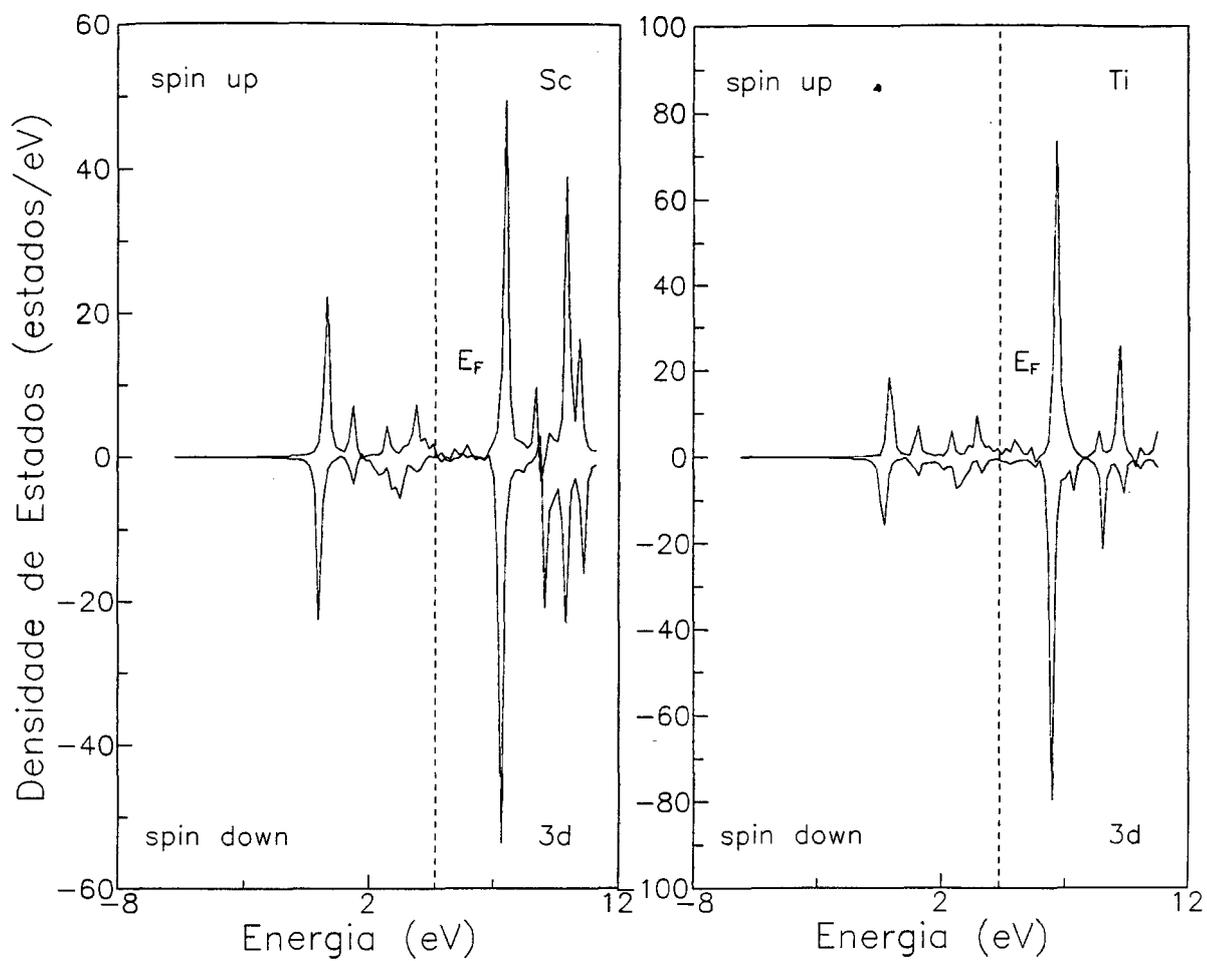


figura 6-5. Gráficos das densidades parciais de estados (PDOS) para os átomos de Sc (a) e Ti (b)

respectivamente. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

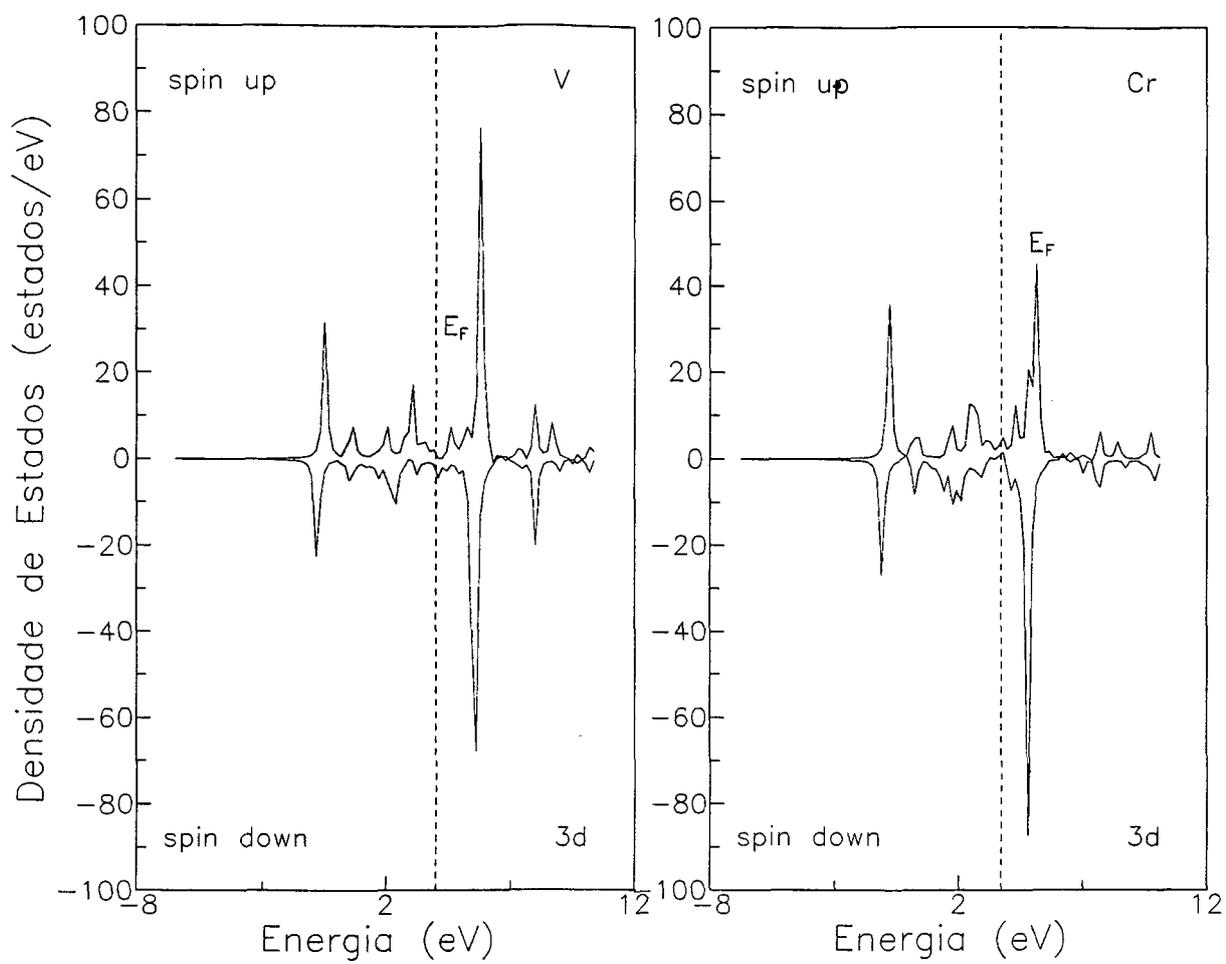


figura 6-6. Gráficos das densidades parciais de estados (PDOS) para os átomos de V (a) e Cr (b)

respectivamente. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

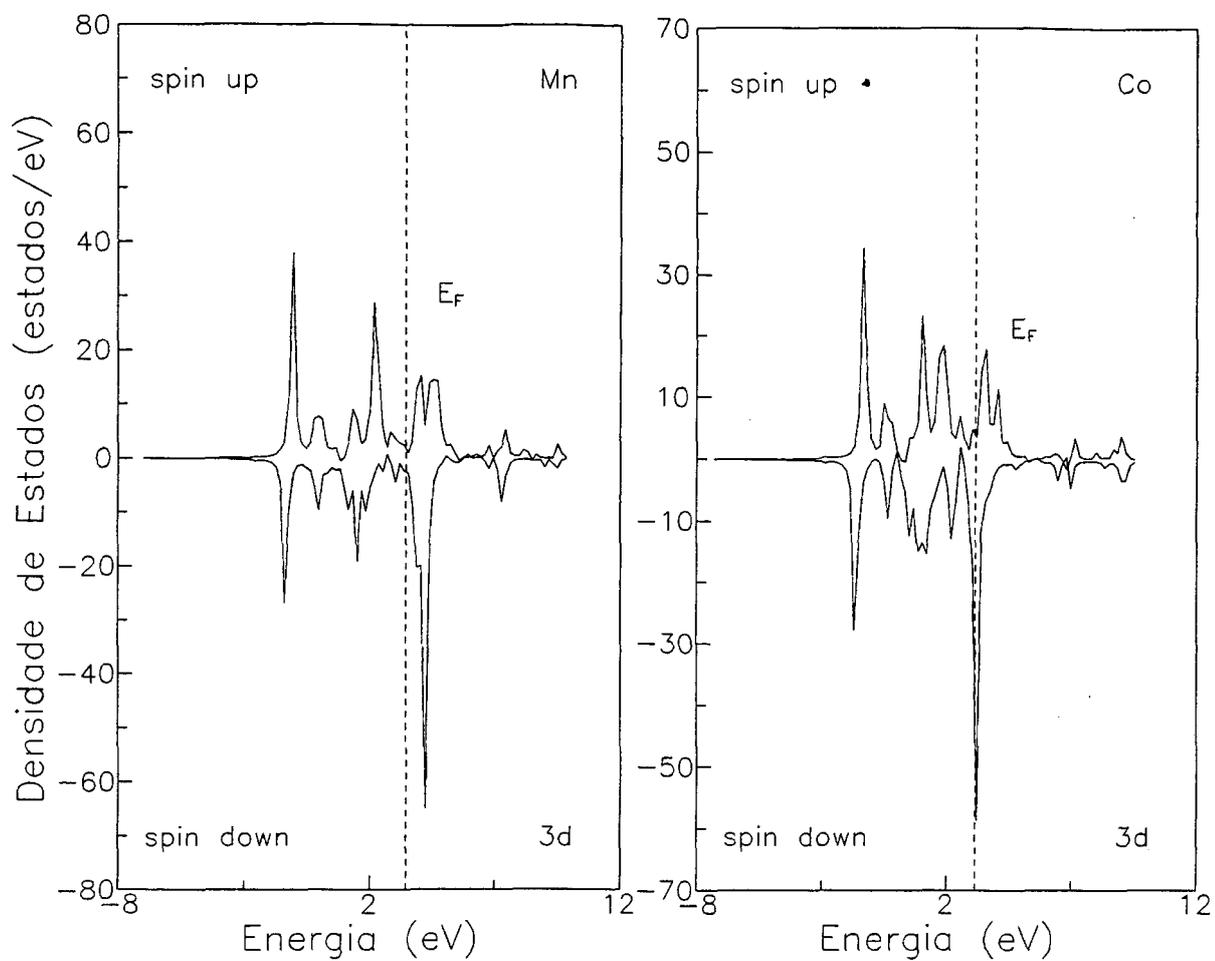


figura 6-7. Gráficos das densidades parciais de estados (PDOS) para os átomos de Mn (a) e Co (b)

respectivamente. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

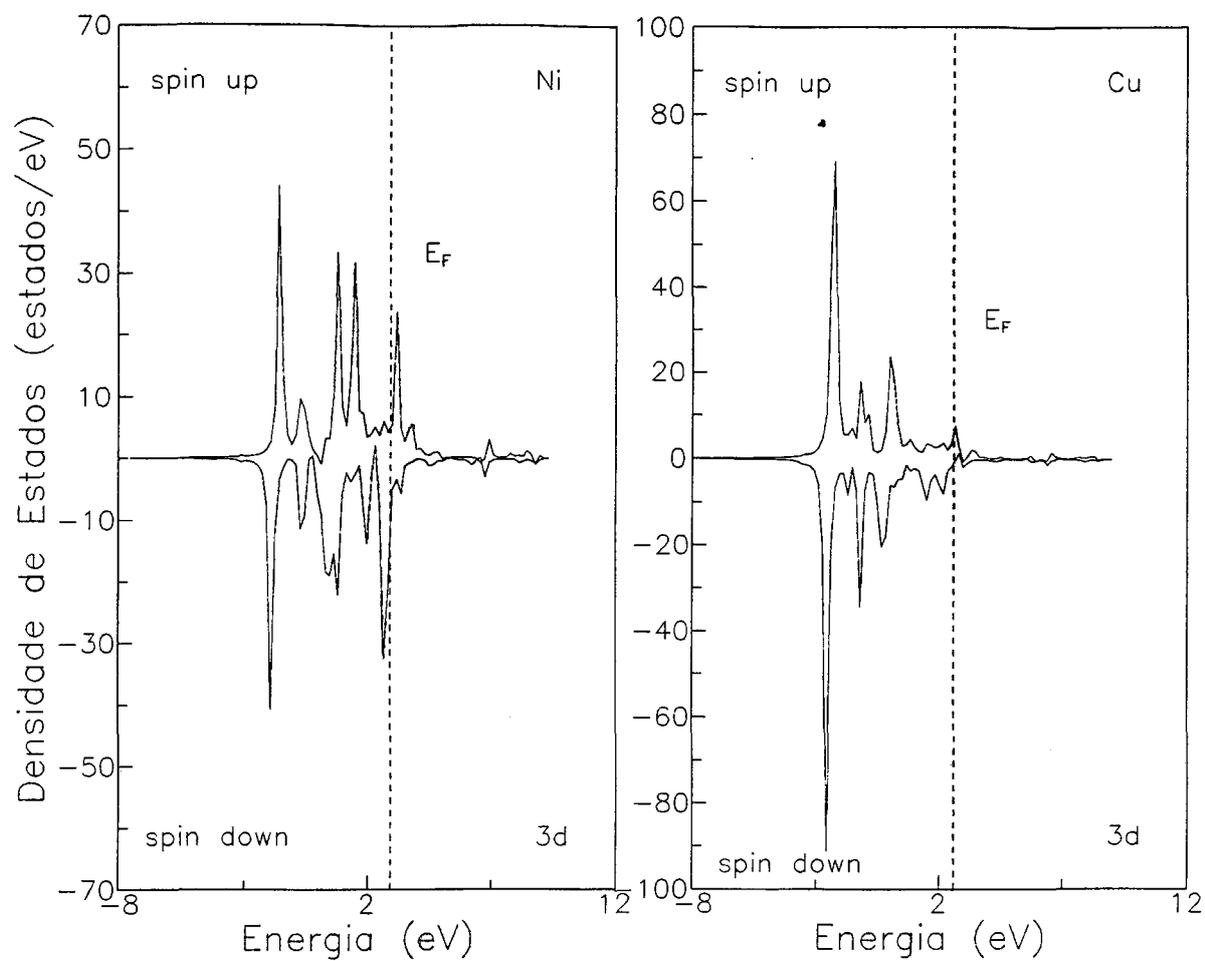


figura 6-8. Gráficos das densidades parciais de estados (PDOS) para os átomos de Ni (a) e Cu (b) respectivamente. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

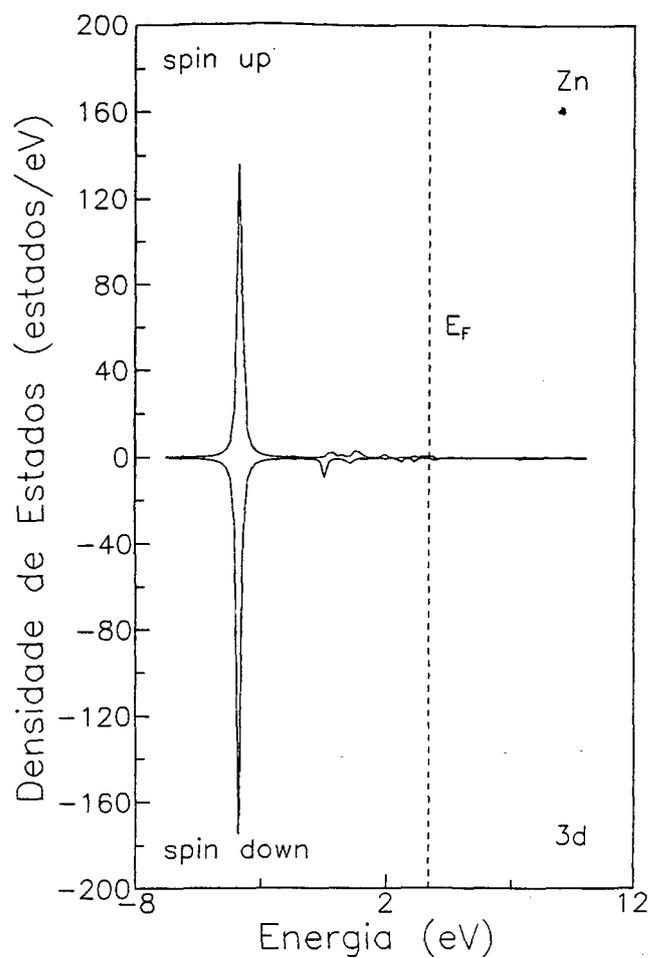


figura 6-9. Gráfico da densidade parcial de estados (PDOS) para o átomo de Zn. A linha pontilhada vertical indica o nível de Fermi.

No próximo capítulo encerramos o trabalho apresentando as suas principais conclusões.

CAPÍTULO 7

Conclusão

A estrutura eletrônica do ferro HCP foi calculada pelo método variacional discreto de carga autoconsistente de primeiros princípios. O momento magnético obtido para o Fe HCP é $0,29 \mu_B$. Em 0 K o campo magnético hiperfino é obtido em -95 kG enquanto o desvio isomérico relativo ao ferro- α é -0,12 mm/s. O efeito da pressão (ou volume) sobre essas propriedades foram também investigadas. Nossos resultados indicam um forte dependência do momento magnético, campo hiperfino, desvio isomérico e energia total com o volume. A dependência do momento magnético com o espaçamento de rede atinge um colapso abaixo de 10% de contração nos parâmetros de rede, bem como além de 4% de expansão da rede. Além disso, um pequeno aumento na perda de carga do átomo central do aglomerado foi observada enquanto a rede era contraída. O ordenamento antiferromagnético do Fe HCP observado consiste de planos empilhados alternadamente com direções de spins opostos. Contudo o Fe HCP também satisfaz o critério de Stoner com um ordenamento

antiferromagnético estabilizado através da interação de troca. Exceto para o Cu, nós encontramos que todas as outras impurezas 3d investigadas neste trabalho são magnéticas na matriz do Fe HCP, sendo que Mn ($0,32 \mu_B$), Cr ($0,24 \mu_B$) e V ($0,17 \mu_B$) são os valores mais altos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Hohenberg e W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B):864, 1964.
- [2] W. Kohn e J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(4A):1133, 1965.
- [3] U. von Barth e L. Hedin. *J. Phys. Rev. C: Solid State Phys.*, 5:1629, 1972.
- [4] D. E. Ellis e G. S. Painter. *Phys. Rev. B*, 2:2887, 1970.
- [5] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 81:385, 1950.
- [6] J. C. Slater. *Quantum Theory of Matter*. Mc Graw-Hill, 1968.
- [7] J. C. Slater. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*. Mc Graw-Hill, New York, 1974.
- [8] C. B. Haselgrove. *Math. Comp.*, 15:323, 1961.
- [9] D. E. Ellis. *Inter. J. Quantum Chem.*, 2S:35, 1968.
- [10] H. Conroy. *J. Chem. Phys.*, 47:5307, 1967.
- [11] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.

- [12] Cyrus Umrigar e D. E. Ellis. *Phys. Rev.*, B21(2), 1980.
- [13] H. Adachi e F. W. Averill A. Rosén, D. E. Ellis. *J. Chem. Phys.*, B65(9), 1976.
- [14] U. Gonser e H.G. Wagner. *Hyperfine Interactions*, 24-26:769, 1985.
- [15] S. J. Campbell e G. L. Whittle. *Hyperfine Interactions*, 41:567, 1988.
- [16] C. Paduani e E. G. Silva. *J. Magn. and Magn. Mat.*, 134:161, 1994.
- [17] E. V. Clougherty e R. J. Weiss L. Kaufman. *Acta Met.*, 11:323, 1963.
- [18] J. C. Jamieson e A. W. Lawson. *J. Appl. Phys.*, 33:776, 1962.
- [19] E. L. Peterson e S. Minshall D. Bancroft. *J. Appl. Phys.*, 27:291, 1956.
- [20] W. A. Bassett e E. Huang. *Science*, 238:780, 1987.
- [21] D. N. Pipkorn, P. Debrunner, C. K. Edge et al. *Phys. Rev.*, 135(6A):1604, 1964.
- [22] M. H. Longenbach e A. R. Marder P. M. Giles. *Appl. Phys.*, 42:4290, 1971.
- [23] J. W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, volume 1, chapter Equilibrium and General Kinetic Theory. Pergamon, Oxford, 1975.
- [24] H. K. Mao W. A. Bassett e T. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, 38:272, 1967.
- [25] H. Ohno e M. Mekata. *J. Phys. Soc. Japan*, 31(1):102, 1971.
- [26] U. K. Poulsen e O. Jepsen J. Madsen, O. K. Andersen. *J. Magn. and Magn. Mat.*, page 327, 1975.

- [27] D. E. Ellis e A. J. Freeman O. Jepsen B. Delley. *J. Magn. and Magn. Mat.*, 30:71, 1982.
- [28] C. Paduani e F. França. *J. Magn. and Magn. Mat.*, 145:312, 1995.
- [29] A. Blandin. *Magnetism Properties of metallic alloys*, volume V. Academic, New York, 1973.
- [30] R. L. Clendenen e H. G. Drickamer. *J. Phys. Chem. Solids.*, 25:865, 1964.
- [31] D. Wagner. *Introduction to the Theory of Magnetism*, Oxford: Pergamon Press, 1972.
- [32] Robert M. White e Theodore H. Geballe. *Long Range Order in Solids*, cap. IV. Academic Press, New York, 1979.