UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T2036

ESTUDO DE VACÂNCIAS EM Cu E Al

SANDRA FERREIRA

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

Sônia Inata Pessoa
Abere Luiz Caldas

Trabalho financiado pela CAPES e CNPq

SÃO PAULO

1993

537.5
F383 e
①
e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ferreira, Sandra

Estudo de vacâncias em Cu e Al. São Paulo, 1993.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Departamento de Física dos Mate-
riais e Mecânica

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Profª Drª Sonia Frota-Pessoa

Unitermos: 1. Vacâncias em metais; 2. Defeitos em
metais; 3. Propriedades hiperfinas; 4. Propriedades
eletrônicas.

USP/IF/SBI - 70/93

24/06/93

Aos meus pais, Américo e Antonietta

Ao Jorge

*"...Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor. ..."*

Fernando Pessoa

AGRADEÇO:

a Sonia, por ser uma orientadora sempre presente em cada etapa deste trabalho;

a Helena, pelas discussões diárias, especialmente sobre gradiente de campo elétrico, e pela sua amizade;

ao Jaime, pela sua paciência e boa vontade dispensadas na época do meu ingresso ao grupo, e principalmente, por todo o seu apoio; É alguém de muita fibra;

ao Pascoal, pelas discussões, pelo apoio, por toda a amizade cultivada durante todos estes anos, e em especial pelas discussões pós-CRUSP, onde se revela toda a sua espiritualidade;

ao Jorge, meu amor, pelas ilustrações e revisão do texto, que ele fez com tanto carinho, vencendo o cansaço e a febre, por todo o seu apoio e compreensão nas minhas ausências, e pela força nos momentos em que ela me faltava;

aos meus pais, por todo o carinho e apoio em todos os momentos em que eu precisei de força, e pelos momentos em que não estive presente quando eles é que precisaram de mim;

ao prof. Henrique Saitovich e ao prof. Brewer pelas discussões sobre técnicas experimentais, como PAC e NMR;

a assessoria do CCE, pela sua paciência e boa vontade dispensadas durante os longos dias defronte aos terminais;

ao grupo do prof. Santoro, pela acolhida durante a minha estadia no Rio;

ao Ricardo, a Ivanice e a Néia, pessoas muito especiais que me ensinaram muito;

a todos os meus ex-professores do Idalina, pela sua fibra, por seu trabalho tão bonito e tão árduo. Com certeza, há um pouquinho da coragem deles neste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS TEÓRICOS DE CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA MAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DE VACÂNCIAS EM METAIS	4
I.1 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS COMUMEN- TE USADAS NO ESTUDO DE VACÂNCIA EM METAIS	4
I.2 - MÉTODOS TEÓRICOS MAIS USADOS NO ESTUDO DE VACÂNCIAS E IMPUREZAS EM METAIS	9
CAPÍTULO II: ESTUDO DO MÉTODO RS-LMTO-ASA	12
II.1- ESCOLHA DA BASE NO MÉTODO RS-LMTO-ASA	13
II.2- RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NO MÉTODO RS-LMTO-ASA	24
II.3- AUTOCONSISTÊNCIA NAS ESFERAS MUFFIN-TIN	29
II.4- CÁLCULO AUTOCONSISTENTE NA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NO MATERIAL	32
II.5- ADAPTAÇÕES FEITAS AO MÉTODO PARA SE ESTUDAR VACÂNCIAS NOS MATERIAIS	35
CAPÍTULO III: CÁLCULO TEÓRICO DE GCE ATRAVÉS DE DOS LOCAL	40

CAPÍTULO IV:	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES	49
IV.1-	ESTUDO DE MONOVACÂNCIA EM Al	49
IV.2-	ESTUDO DE MONOVACÂNCIA EM Cu	64
IV.3-	DIVACÂNCIA EM Al	70
IV.4-	ESTUDO DE MONOVACÂNCIA EM Al COM NÚCLEO PROVA DE Cd	80
IV.5-	ANÁLISE DO MODELO DE CARGAS PONTUAIS	88
CONCLUSÕES		91
REFERÊNCIAS		95

RESUMO

Neste trabalho, utilizamos o método RS-LMTO-ASA (Real Space-Linear Muffin Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) para estudar estrutura eletrônica em torno de vacâncias em Al e Cu. Calculamos também o gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo, para átomos vizinhos às vacâncias e divacâncias. Nossos resultados estão em boa concordância com os experimentais, quando existentes.

Cálculos de GCE são de grande interesse experimental, pois através de comparações com resultados teóricos, é possível identificar com mais segurança o defeito medido no material, ou seja, se o sinal vem de uma monovacância, divacância, ou qualquer outro defeito.

O RS-LMTO-ASA, baseado no formalismo LMTO-ASA e no método de recorrência, vem sendo desenvolvido por nosso grupo no IFUSP com o objetivo de tratar metais de estrutura complexa, seja devido ao grande número de átomos por cela, seja devido à quebra de periodicidade, como no caso de amorfos, vacâncias, impurezas, etc.

Neste trabalho, O RS-LMTO-ASA, até agora aplicado a metais de transição, é utilizado no estudo de um metal simples, o Al. Também, pela primeira vez, a esfera vazia é utilizada num tratamento de espaço direto. Esta experiência será aproveitada no futuro para tratar outros sistemas, onde a esfera vazia seja útil.

ABSTRACT

In this work, the RS-LMTO-ASA (Real Space - Linear Muffin Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation) method has been applied to obtain the EFG (Electric Field Gradient) at the neighborhood of vacancies in Al and Cu.

The RS-LMTO-ASA is based on the LMTO-ASA formalism and the recursion method, and it has been applied to obtain the electronic structure of complex metallic systems. We have improved the method to perform calculations in the direct space on systems with empty spheres.

The results are in good agreement with experimental ones. They are useful to classify several kinds of defects, which are not directly identified by experimental measures, and understand their physical properties.

INTRODUÇÃO

Há alguns anos, nosso grupo vem desenvolvendo um método de cálculo de estrutura eletrônica implementado no espaço direto⁽¹⁻¹¹⁾. Com isto, pretendíamos criar um esquema relativamente simples para tratar a estrutura eletrônica e propriedades com ela relacionadas em sistemas onde a periodicidade da rede é quebrada. O objetivo era usar o método de recorrência⁽¹²⁻¹³⁾ e uma hamiltoniana "tight-binding"¹⁴, mas sempre evitando o uso de qualquer parâmetro ajustável, de modo a reproduzir resultados experimentais.

No trabalho de mestrado^(1,2), foi desenvolvido o LMTO-ASA parametrizado de espaço direto, que atingiu este objetivo com sucesso para o caso de ligas não magnéticas de metais de transição. Neste método, a hamiltoniana do sistema em questão era construída a partir de parâmetros obtidos através de cálculos LMTO-ASA para materiais puros. No caso de ligas, as posições relativas dos centros de bandas eram ajustadas de forma que a transferência de carga fosse nula, o que é uma aproximação bastante razoável para metais de transição, onde a densidade de estados no nível de Fermi é alta¹⁵. Neste caso, uma pequena transferência de carga, como em geral acontece em metais, mudaria muito pouco as posições dos centros de banda.

Os resultados obtidos foram bastante animadores, o que nos incentivou a aperfeiçoar o método para poder tratar metais simples, bem como vacâncias, impurezas e superfícies em metais. Para metais simples não poderíamos usar a neutralidade aproximada de carga, pois embora a transferência de carga nestes materiais seja pequena, a densidade de estados no nível de Fermi é baixa, e qualquer oscilação na carga de um dos componentes da liga faz com que os centros de banda se desloquem. No caso de materiais magnéticos, a parametrização não funciona porque as bandas "up" e "down" diferem muito da banda não polarizada do material puro. A parametrização também falha no caso de vacâncias e superfícies, uma vez que a transferência de carga para os espaços vazios é significativa. Para estudar estes casos, começou-se a desenvolver um método

autoconsistente no espaço direto, denominado RS-LMTO-ASA (Real-Space-Linear-Muffin-Tin-Orbitals).

Com este método, já foram obtidos resultados para impurezas metálicas⁽⁷⁻⁹⁾, sistemas amorfos e ligas cristalinas⁽¹⁰⁻¹¹⁾, sempre envolvendo metais de transição. Neste trabalho, estudamos vacâncias em Al e Cu. Em termos de aperfeiçoamento do método, é a primeira vez que ele é usado para tratar esferas vazias e metais simples. Este estudo servirá também para aplicações futuras, como no estudo de superfícies. Notamos que estes sistemas são de grande interesse experimental, pois a presença de vacâncias nos sólidos pode afetar importantes propriedades físicas, como a difusão, uma vez que elas interagem fortemente com impurezas.

Os trabalhos experimentais⁽¹⁶⁻²¹⁾ que estudam vacâncias em metais procuram identificar os tipos de defeitos e verificar como eles se comportam com certas condições físicas. Desta forma, pode-se saber como estes defeitos aparecem, como eles migram no material e como eles afetam suas propriedades.

As técnicas experimentais mais usadas nestes trabalhos são PAC (Perturbed Angular Correlation) e NMR (Nuclear Magnetic Resonance)⁽²²⁻²³⁾. Os resultados obtidos através destas diversas técnicas nos mostram que existem defeitos de vários tipos e nos permitem verificar a partir de quais temperaturas eles aparecem (através de medidas em uma amostra que foi aquecida e em seguida resfriada rapidamente). Contudo, não se pode saber que tipos de defeitos são estes, ou seja, se são monovacâncias, divacâncias, ou outros.

Uma maneira de se caracterizar estes defeitos é comparar parâmetros hiperfinos obtidos experimentalmente com resultados teóricos. Os cálculos teóricos, contudo, fazem uso de intenso trabalho computacional, e mesmo com computadores muito grandes é difícil tratar de maneira satisfatória defeitos muito complexos, como divacâncias, trivacâncias, etc. Outro problema é a inclusão dos núcleos provas nos cálculos. Isso geralmente não é feito, pois dificultaria ainda mais o cálculo computacional, mas seria de grande importância, uma vez que se verifica experimentalmente que

se obtém, para diferentes núcleos provas, resultados significativamente diferentes.

Neste trabalho, usando o método RS-LMTO-ASA, obtivemos resultados de gradiente de campo elétrico (GCE) e parâmetro de assimetria (η) em átomos primeiros vizinhos de monovacâncias em Al e Cu, bem como de divacâncias em Al. Esses resultados foram comparados com valores experimentais e nos permitiu identificar estes defeitos.

No capítulo I apresentamos em linhas gerais as técnicas experimentais e alguns métodos teóricos usados no estudo de vacâncias e impurezas em metais. No capítulo II descrevemos o método RS-LMTO-ASA usado neste trabalho e no capítulo III verificamos como obter os valores da componente máxima do tensor gradiente de campo elétrico (V_{zz}) e de η a partir dos resultados de estrutura eletrônica fornecidos pelo método. No capítulo IV mostramos os resultados obtidos e comparamos com valores da literatura. Finalmente apresentamos as nossas conclusões.

I - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS TEÓRICOS DE CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA MAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DE VACÂNCIAS EM METAIS.

Antes de entrarmos no estudo de vacâncias em metais, é necessário termos uma visão geral das técnicas experimentais mais usadas na obtenção dos resultados a serem comparados com os nossos, bem como dos demais métodos de cálculo de estrutura eletrônica comumente usados em estudos dessa natureza. Isto nos permite conhecer melhor o problema a ser abordado, a sua importância tecnológica, os limites e os sucessos dos estudos já realizados. Dessa forma, podemos descobrir como contribuir para que se aprimore o conhecimento físico já adquirido, bem como conhecer os limites do método que utilizamos.

Na seção 1.1 falaremos sobre as técnicas experimentais mais usadas no estudo de vacâncias em metais, e na seção 1.2 falaremos de uma forma geral sobre métodos teóricos de cálculo de estrutura eletrônica mais comuns nestes estudos.

1.1 - Técnicas Experimentais Comumente Usadas no Estudo de Vacâncias em Metais

As técnicas experimentais mais usadas para tratar vacâncias em metais são PAC e NMR^(22,23). Vamos descrever cada uma delas de maneira sucinta.

1.1.1 - Perturbed Angular Correlation (PAC)

Quando um núcleo atômico excitado emite radiação, o padrão de emissão $W(\theta)$, onde θ é o ângulo entre o spin nuclear e a direção da radiação emitida, é anisotrópico. Isto está representado na fig. 1.1.

fig I.1 - Representação esquemática de $W(\theta)$.

Num material isomorfo, contudo, os spins estão orientados aleatoriamente, e isso faz com que o padrão de anisotropia seja destruído. Se houver uma maneira de escolher spins orientados numa mesma direção, ou seja, criar uma direção preferencial no espaço, poderemos recuperar o carácter anisotrópico da emissão de radiação e verificar como esta distribuição é afetada pela presença de defeitos no material.

Uma das maneiras de se escolher núcleos orientados numa mesma direção é usar a correlação angular. Neste caso, introduz-se no material a ser estudado um núcleo radioativo que sofre dois decaimentos sucessivos (nos trabalhos experimentais cujos resultados comparamos com os nossos, usou-se o In^{111} que decaía para o Cd^{111}). A primeira radiação emitida cria uma direção preferencial no espaço, e a emissão da segunda radiação é anisotrópica em relação à primeira. Quando existem defeitos próximos ao núcleo radioativo, isto resulta numa quebra de simetria. Se esta simetria for menor que a cúbica, isto gera um GCE no núcleo, o que faz com que ele precessione. Devido a isto, a contagem de radiação tem um carácter oscilatório no tempo. Desta

forma, a distribuição angular de radiação é dada por²²:

$$W(\theta, t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \{1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos \theta)\} \quad (I.1.1)$$

onde: $\tau = T_{1/2} \cdot \ln 2$, onde $T_{1/2}$ é o tempo de meia vida do estado após o primeiro decaimento;

A_2 é a anisotropia da cascata, e depende do núcleo prova;

$G_2(t)$ é a função perturbação, que nos dá informação a respeito do GCE.

Na expressão acima, $G_2(t)$ nos dá informação a respeito da perturbação que o defeito ocasiona no núcleo. Esta função é expressa em termos de parâmetros diretamente relacionados com o valor da componente máxima do tensor gradiente de campo elétrico no núcleo, V_{zz} , e o parâmetro de assimetria η . Esses valores são comparados com cálculos teóricos, e dessa forma são identificados os tipos de defeitos encontrados. A dificuldade está justamente em se encontrar resultados teóricos confiáveis para essa comparação. O que se faz então é agrupar os tipos de defeitos em classes, as quais podem ser escolhidas por vários critérios, como pela faixa de temperatura na qual estes defeitos aparecem.

Os resultados obtidos através de PAC são os mais comuns no estudo de vacâncias em metais, mas temos também resultados obtidos através de NMR, técnica sobre a qual falaremos a seguir.

I.1.2 - Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Nessa técnica, aplica-se à amostra um campo estático $\vec{B}_0$, que define o eixo z, ou seja:

$$\vec{B}_0 = B_0 \hat{z} \quad (I.1.2)$$

Perpendicularmente a esse campo, aplica-se um campo magnético $\vec{B}_1$ cuja intensidade varia com o tempo, com uma frequência ω :

$$\vec{B}_1 = 2 B_1 \cos(\omega t) \hat{x} \quad (1.1.3)$$

O campo $\vec{B}_1$ pode ser escrito como a soma de dois campos, um deles girando em torno de $\vec{B}_0$ no sentido horário ($\vec{B}_-$) e o outro no sentido anti-horário ($\vec{B}_+$), ambos com frequência ω :

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_+(t) + \vec{B}_-(t) \quad (1.1.4)$$

onde $\vec{B}_+(t)$ e $\vec{B}_-(t)$ podem ser escritos como:

$$\vec{B}_\pm(t) = B_1 \hat{x} \cos(\omega t) \pm B_1 \hat{y} \sin(\omega t) \quad (1.1.5)$$

Estes campos estão representados esquematicamente na fig. 1.2.

fig 1.2 - Representação esquemática dos campos $\vec{B}_0$, $\vec{B}_1$, $\vec{B}_+$ e $\vec{B}_-$.

O movimento de um momento magnético $\vec{\mu}$ devido ao campo $\vec{B}_0$ é o de precessão em torno desse campo no sentido horário. Se $B_1 \ll B_0$, podemos considerar que só $\vec{B}_-$ afeta significativamente o movimento de $\vec{\mu}$, que passa então a executar uma precessão dupla, como mostramos na fig. 1.3.

fig 3 - Movimento de precessão dupla de $\vec{\mu}$ devido aos campos $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_0$

Quando a frequência do campo $\vec{B}_1$ é igual a frequência de precessão de $\vec{\mu}$ em torno de $\vec{B}_0$, ocorre a ressonância. Nessa situação, $\vec{B}_{\text{efetivo}}$ tende a se inclinar no sentido do plano xy, e o ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_{\text{efetivo}}$ tende a aumentar. Na ressonância ocorre transição entre os níveis hiperfinos de energia. Dessa forma, variando-se a frequência do campo $\vec{B}_1$ e observando-se o espectro de absorção de radiação, pode-se descobrir as frequências de ressonância, que são aquelas para as quais a absorção é máxima, para que haja a transição de um nível de energia hiperfino para outro.

Se houver um defeito próximo ao núcleo prova, as frequências de ressonância serão alteradas. Nesta situação, elas podem ser escritas em termos de V_{zz} e η da seguinte forma²²:

$$\omega_{M \rightarrow M+1} = \omega_L + \frac{3e^2Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos(2\phi)) \left[M + \frac{1}{2} \right] \quad (1.1.6)$$

onde ω_L é a frequência de Larmor, e θ e ϕ são as coordenadas de $\vec{B}_0$ no sistema $x'y'z'$, onde z' é a direção de V_{zz} , y' é a direção de V_{yy} e x' é a direção de V_{xx} .

Determinando-se as frequências de ressonância, determina-se V_{zz} e η .

Após esta breve descrição destas técnicas experimentais usadas no estudo de vacâncias em metais, mostraremos, na próxima seção, um resumo dos métodos teóricos que tratam estes sistemas, e

trabalho.

1.2 - Métodos Teóricos mais usados no Estudo de Vacâncias e Impurezas em Metais.

O estudo de estrutura eletrônica para sistemas metálicos com vacâncias é de grande interesse na caracterização de defeitos nestes materiais, pois as técnicas experimentais comumente usadas apenas dividem os defeitos em classes, definidas, por exemplo, pelo GCE gerado em um núcleo vizinho ao defeito, mas não se consegue dizer se estes defeitos são monovacâncias, divacâncias ou outro tipo de defeito. Para isto é necessário uma comparação com resultados teóricos, obtidos através de cálculos de banda.

A dificuldade em se obter resultados teóricos é que os cálculos de estrutura eletrônica exigem, em geral, intenso trabalho computacional. Portanto, é necessário que se tenha, em primeiro lugar, excelentes computadores, e em segundo lugar, métodos de cálculo de estrutura eletrônica que forneçam resultados precisos dentro das possibilidades computacionais das quais se dispõem.

Devido a essas dificuldades, os primeiros resultados teóricos de GCE em núcleos vizinhos a vacâncias em metais não eram obtidos através de cálculo de banda. O que se usava era um modelo parametrizado simples, segundo o qual a componente máxima do tensor GCE poderia ser separada em duas contribuições, uma devida à rede, que era obtida através do modelo de cargas pontuais, e outra devida aos elétrons do "caroço" no núcleo prova, que seria proporcional à contribuição eletrônica, mas de sentido contrário^(24,25). Hoje se sabe que este modelo não fornece bons resultados em metais, e o GCE deve ser mesmo calculado através de métodos precisos de estrutura eletrônica²⁶.

Numa primeira tentativa de se estudar estrutura eletrônica em sistemas metálicos que incluíam defeitos, usou-se métodos tradicionais de cálculo de estrutura eletrônica no estudo de impurezas^(27,28). Nestes métodos, os quais eram geralmente não autoconsistentes, usava-se uma supercela com a impureza no centro.

autoconsistentes, usava-se uma supercela com a impureza no centro. No caso de vacâncias, porém, o cálculo teria que ser autoconsistente, pois ela afeta significativamente as propriedades locais em núcleos vizinhos. Seria necessário, também, uma supercela com muitos átomos para isolar a vacância das celas vizinhas. Isto tudo exigiria um custo computacional tão elevado que tornaria o trabalho inviável.

Em 1981, Chakraborty et al²⁹ fizeram o primeiro estudo autoconsistente de estrutura eletrônica em monovacâncias em Al usando método de pseudopotencial semi-empírico. Para tanto, foi usada uma cela de 27 átomos com uma vacância no centro, de forma que duas vacâncias tivessem em comum o terceiro vizinho. Os potenciais em todos os sítios, menos no da vacância, foram mantidos constantes durante o processo autoconsistente (aproximação "single-site"). Hoje se sabe, porém, que a aproximação "single-site" não é boa para tratar vacâncias, pois o potencial nos átomos vizinhos é alterado significativamente com a presença das mesmas, uma vez que eles lhe cedem uma grande quantidade de carga.

Foram desenvolvidos, então, métodos mais confiáveis para tratar vacâncias e impurezas em metais, nos quais se usava um método tradicional para estudar o material cristalino puro e incluía-se o defeito como perturbação⁽³⁰⁻³⁴⁾. Destes métodos, o mais usado é o KKR-GF (KKR-Green Functions), que é usado principalmente no estudo da estrutura eletrônica de impurezas cujo número atômico é próximo ao do material onde elas se encontram. Com este método existem também cálculos para interação entre impureza e vacância e alguns para divacância. Nestes cálculos, os parâmetros de potencial são convergidos até a primeira camada de vizinhos, mantendo o potencial nos demais átomos fixos. Sempre que possível, comparamos nossos resultados com os obtidos através do KKR-GF.

Nesse trabalho, usamos o método RS-LMTO-ASA para estudar a estrutura eletrônica local em monovacâncias em Al e Cu e divacâncias em Al, e a partir destes resultados, obter o GCE na vizinhança dos defeitos. O método RS-LMTO-ASA, que vem sendo desenvolvido pelo nosso grupo nos últimos anos, é um método de

espaço direto baseado no LMTO-ASA desenvolvido por Andersen e colaboradores⁽³⁵⁻³⁸⁾. O método é autoconsistente no potencial, que é do tipo Muffin-Tin em cada sítio do material. As celas de Wigner-Seitz são aproximadas por esferas de mesmo volume (ASA). As densidades de estados locais são obtidas da hamiltoniana através do Método de Recorrência.

Uma vantagem de se trabalhar no espaço direto é que o custo computacional cresce linearmente com o número de átomos por cela, enquanto que em cálculos no espaço recíproco este tempo cresce com o cubo de número de átomos por cela. Assim, podemos incluir quantas vizinhanças forem necessárias para isolar os defeitos sem aumentar demais o custo computacional.

No capítulo II vamos estudar em detalhes o método RS-LMTO-ASA, e no capítulo IV, vamos mostrar os resultados para GCE no núcleo determinados a partir de cálculos de estrutura eletrônica realizados com este método.

II - ESTUDO DO MÉTODO RS-LMTO-ASA

O método usado neste trabalho para o estudo de vacâncias em Al e Cu, como mencionamos, é o RS-LMTO-ASA, que vem sendo desenvolvido pelo nosso grupo nos últimos anos, e vem sendo aperfeiçoado para tratar sistemas complexos e sem simetria⁽¹⁻¹¹⁾.

No desenvolvimento do RS-LMTO-ASA, procurou-se, inicialmente, adaptar para o espaço direto o LMTO-ASA, desenvolvido por Andersen a partir de 1972 em sua formulação "tight-binding"⁽³⁵⁻³⁸⁾. Nos primeiros cálculos, usávamos um método semi-parametrizado: com parâmetros de potencial obtidos autoconsistentemente através do LMTO-ASA para materiais puros, contruíamos a matriz hamiltoniana para materiais amorfos e ligas cristalinas. Os centros de banda eram ajustados de forma a se ter transferência de carga nula^(1,2).

Como, em metais de transição, a transferência de carga é, de fato, muito pequena, os resultados obtidos através da parametrização eram bastante razoáveis. Contudo, para se tratar sistemas como vacâncias e impurezas, esta aproximação já não é mais válida, e um método mais preciso se fazia necessário. Por esta razão, um novo aperfeiçoamento foi realizado, tornando o método autoconsistente no potencial, o que nos permitiu obter com maior precisão as ocupações locais, e a partir delas as transferências de carga.

Para acelerar o processo autoconsistente, foram feitas modificações, como o "shift" de banda rígida e otimizações numéricas. Estas últimas tiveram também como objetivo dar ao método uma flexibilidade tal que permitisse estudar sistemas diversos sem que fosse necessário fazer muitas adaptações para cada caso em particular.

Vamos então dividir o estudo do método RS-LMTO-ASA em cinco etapas: Primeiramente, vamos verificar como é escolhida a base neste método (seção II.1), depois veremos como escrever, em função da representação escolhida, a matriz hamiltoniana em termos de parâmetros de potencial e da estrutura do sistema (seção II.2). A seguir estudaremos a autoconsistência nos parâmetros de potencial,

primeiramente em cada átomo do material (seção II.3), e depois em todo o cristal (seção II.4). Finalmente mostraremos as particularidades do método para o estudo de vacâncias (seção II.5).

II.1 - Escolha da base no método RS-LMTO-ASA

Como em todo o método de estrutura eletrônica, o LMTO-ASA visa resolver a equação de Schrödinger para o cristal (eq. II.1.1), determinando as autofunções Ψ_j e os autovalores E_j , ou grandezas diretamente relacionadas a eles, como as densidades de estados locais.

$$(-\nabla^2 + V) \Psi_j = E_j \Psi_j \quad (\text{II.1.1})$$

O potencial V é dado pela soma do potencial eletrostático dos núcleos e dos elétrons com o potencial de correlação e troca. Desta forma, V depende da configuração eletrônica, que por sua vez depende das autofunções Ψ_j . Assim, a equação de Schrödinger deve ser resolvida autoconsistentemente, ou seja, para uma estimativa inicial de V obtém-se Ψ_j e E_j , e a partir deles obtém-se novamente V , e assim sucessivamente, até a convergência.

Uma forma de simplificar o problema é usar a aproximação da esfera atômica (ASA). Nesta aproximação, considera-se o cristal totalmente preenchido por esferas centradas em cada átomo do material. Os interstícios (regiões entre as esferas) e os "overlaps" (regiões de sobreposição entre as esferas) não são levados em consideração no cálculo (fig II.1). Para um material puro, o raio de cada esfera é dado pelo raio de Wigner-Seitz do elemento pelo qual o material é constituído, e que denotamos como s . Para uma liga, por exemplo, um binário AB, as esferas que circundam o átomo A têm um raio proporcional ao raio de Wigner-Seitz do A puro (s_A), e da mesma forma, as esferas que circundam os átomos B têm raio proporcional ao raio de Wigner-Seitz do B puro (s_B). Esta proporção é feita de tal forma que a soma dos volumes de todas as esferas seja igual ao volume ocupado pelos

átomos na liga AB.

fig. II.1 - Esferas de Wigner-Seltz em um material densamente empacotado.

O potencial no cristal é a soma dos potenciais em cada esfera (eq II.1.2), que no LMTO são considerados como sendo esfericamente simétricos nestas esferas e constantes fora delas (potencial Muffin-Tin). Estes potenciais são os mesmos para átomos equivalentes do material. Na liga AB esquematizada na figura II.2a, por exemplo, só precisamos calcular os potenciais em duas esferas, uma que circunda o átomo A e outra que circunda o átomo B. Num material puro, como mostramos na figura II.2b, também precisamos estudar os potenciais em duas esferas, uma para cada ponto estrutural diferente.

$$V = \sum_R V_R \quad (\text{II.1.2})$$

fig. II.2: Átomos não equivalentes em uma liga AB (a) e em um material com pontos estruturais diferentes (b).

Expandindo-se as autofunções Ψ_J em uma base conveniente, pode-se escrever a matriz hamiltoniana em função de parâmetros relacionados com o potencial nas esferas, que portanto só precisam ser calculados para os átomos não equivalentes, e de termos que conectam estas esferas entre si, ou seja, que estão relacionados com a estrutura do material, isto é, a posição relativa dos sítios. Com a matriz hamiltoniana, resolve-se a equação de Schrödinger através da autoconsistência nesses parâmetros de potencial.

As funções de onda Ψ_J podem ser escritas em termos de um conjunto de funções de base X_{RL} , centradas, cada uma delas, no sítio R e no orbital $L=lm$ (eq. II.1.3)

$$\Psi_J = \sum_{RL} X_{RL} u_{RL,J} \quad (\text{II.1.3a})$$

ou vetorialmente:

$$|\Psi_J\rangle = |X\rangle u_J \quad (\text{II.1.3b})$$

Uma das coisas que caracterizam o LMTO é, justamente, a escolha do conjunto $\{X_{RL}\}$. Em métodos de ondas parciais, as funções X_{RL} são escolhidas como sendo a solução da equação de Schrödinger nas esferas situadas em R, que denominamos $\varphi_{RL}(E,r)$ (eq. II.1.4). O problema é que estas funções dependem da energia na esfera, que por sua vez depende das energias E_J , que são os autoestados da equação de Schrödinger para o cristal, as quais queremos encontrar.

$$(-\nabla^2 + V_R) \varphi_{RL}(E,r) = E \varphi_{RL}(E,r) \quad (\text{II.1.4})$$

Isto leva a um sistema não linear do tipo:

$$M(E) \cdot u = 0 \quad (\text{II.1.5})$$

cujas resolução é numericamente custosa.

No LMT0, pode-se escolher como função de base X_{RL} uma expansão em série de Taylor até primeira ordem em energia de $\varphi_{RL}(E, r)$, em torno de uma dada energia $E_{\nu, RL}$, escolhida de acordo com nossa conveniência.

$$X_{RL}(r) = \varphi_{RL}(r) + \dot{\varphi}_{RL}(r) \left[E_{RL} - E_{\nu, RL} \right] \quad (II.1.6)$$

onde usamos as notações:

$$\varphi_{RL} \left[E_{\nu, RL}, r \right] = \varphi_{RL}(r) \quad (II.1.7a)$$

$$\dot{\varphi}_{RL} \left[E_{\nu, RL}, r \right] = \dot{\varphi}_{RL}(r) \quad (II.1.7b)$$

Esta é a chamada base ortogonal. Isto é facilmente verificado, pois as funções $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ obedecem às seguintes propriedades³⁸:

$$\langle \varphi_{RL} | \varphi_{R'L'} \rangle = \begin{cases} 1, & \text{para } R'L' = RL \\ 0, & \text{para } R'L' \neq RL \end{cases} \quad (II.1.8a)$$

$$\langle \dot{\varphi}_{RL} | \dot{\varphi}_{R'L'} \rangle = \begin{cases} 1, & \text{para } R'L' = RL \\ 0, & \text{para } R'L' \neq RL \end{cases} \quad (II.1.8b)$$

$$\langle \varphi_{RL} | \dot{\varphi}_{R'L'} \rangle = 0 \quad (II.1.8c)$$

Usando a definição de X_{RL} (eq. II.1.6) e as propriedades acima, obtemos:

$$\langle X_{RL} | X_{R'L'} \rangle = \begin{cases} 1, & \text{para } R'L' = RL \\ 0, & \text{para } R'L' \neq RL \end{cases} \quad (II.1.9)$$

Ou seja, na base ortogonal, o LMTO-ASA equivale a uma expansão em série de Taylor até primeira ordem dos métodos de ondas parciais. Isto leva a um sistema como do tipo descrito na eq. II.1.5, mas com $M(E)$ linear em energia, como nos métodos de base fixa usuais. Este tipo de problema apresenta uma solução numérica muito mais simples, o que leva a uma grande redução no tempo computacional. Contudo, propriedades físicas dependentes da energia, como a densidade de estados local, são válidas em torno da energia $E_{v,RL}$. É preciso, então, fazer uma escolha adequada para esta energia, e verificar se a região de validade do método é adequada ao problema em questão. Uma boa escolha é tomar $E_{v,RL}$ como a energia para a qual o primeiro momento da banda ocupada é nulo. Para os problemas que tratamos até então, esta escolha tem sido bastante razoável.

Escrito em termos da base ortogonal, o método LMTO pode ser visto como uma ponte entre os métodos de ondas parciais e os de base fixa, pois com ele pode-se tratar sistemas com um certo grau de complexidade usando-se um número pequeno de funções de base, como nos métodos de ondas parciais, e a equação de Schrödinger escrita em termos desta base recal numa equação de autovalores, como nos métodos de base fixa. A desvantagem é que, como vimos, a região de validade do método é limitada para energias próximas à $E_{v,RL}$, em torno das quais as funções de base são expandidas.

O LMTO, porém, foi inicialmente desenvolvido na chamada base canônica, e as demais bases, inclusive a ortogonal, são obtidas através de combinações lineares da base canônica.

Para obter esta base, considera-se isoladamente as esferas Muffin-Tin do material. Vamos considerar, por exemplo, a esfera situada no sítio R. Para cada um dos orbitais L ($L=lm$) deste sítio temos uma função de base X_{RL}^0 distinta (o índice 0 é usado para denotar a base canônica). A parte de X_{RL}^0 que fica fora da esfera situada em R é dada pela solução da equação de Schrödinger para o potencial Muffin-Tin, que como vimos é constante fora da esfera. Como o potencial é definido a menos de constante, vamos assumir que ele é zero fora da esfera. Consideramos também que o termo cinético

da equação de Schrödinger é zero fora da esfera Muffin-Tin, o que é, em geral, válido na ASA, onde os interstícios são desprezíveis. Neste caso, a equação de Schrödinger fora da esfera recai na equação de Laplace, cuja solução regular no infinito é dada pela eq. II.1.10.

$$X_{RL}^o = K_{RL}^m = \frac{|\vec{r} - \vec{R}|^{-l-1}}{a} Y_L^m(\hat{\vec{r} - \vec{R}}) \quad r \geq s \quad (\text{II.1.10})$$

onde s é o raio da esfera e a é uma escala de distância escolhida de acordo com nossa conveniência.

Dentro da esfera, X_{RL}^o é obtida tomando-se uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$, que, como vimos, são respectivamente a solução da equação de Schrödinger dentro da esfera R para o potencial Muffin-Tin calculada em $E = E_{V,RL}$ e sua derivada em relação a energia, calculada também em $E = E_{V,RL}$. Esta combinação linear é feita de tal forma que X_{RL}^o seja contínua, bem como sua derivada em relação a r , no contorno da esfera (fig II.4).

fig. II.4: Representação de X_{RL}^o na esfera R .

Estas funções de base podem ser melhoradas se substituirmos a parte da "cauda" que entra pelas outras esferas R' por combinações lineares de $\varphi_{R'L'}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R'L'}(r)$ nestas esferas (fig. II.5).

fig. II.5: Representação de χ_{RL}^0 .

Para fazer isto, vamos considerar a função K_{RL}^∞ , definida na eq. II.1.10, como uma função envelope, ou seja, uma função que estabelece as condições de contorno que χ_{RL}^0 deve obedecer nas esferas Muffin-Tin. Podemos obter as funções de base χ_{RL}^0 diretamente da função envelope. Para tanto, escreve-se a função envelope K_{RL}^∞ fora da esfera R como uma expansão em termo das soluções da equação de Laplace irregulares no infinito, centradas nos sítios $R'L'$, ou seja:

$$K_{RL}^\infty = K_{RL} - \sum_{R'L'} J_{R'L'} S_{R'L',RL}^0 \quad (II.1.11)$$

onde as funções $K_{R''L''}$ e $J_{R''L''}$ são nulas fora das esferas R'' , $S_{RL,RL}^0 = 0$ e as funções J_{RL} são definidas abaixo:

$$J_{RL} = \frac{1}{2(2\ell+1)} \frac{|\vec{r} - \vec{R}|^\ell}{a} Y_L(\hat{\vec{r} - \vec{R}}) \quad (II.1.12)$$

Os termos da expansão, dados por $S_{RL,R'L'}^0$, dependem apenas da distância entre $\vec{R}$ e $\vec{R}'$ (eqs. II.1.13). Portanto, S^0 é chamada constante de estrutura³⁶.

$$S_{R'L'm'} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} g_{l'm',ml} \left| \frac{(\vec{R} - \vec{R}')}{a} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+l, m'-m}^* (\widehat{\vec{R} - \vec{R}'}) \quad (II.1.13a)$$

e

$$g_{l'm',ml} = (-1)^{l+m+1} \left[\frac{(2l'+1)(2l+1)(l+l'+m'-m)!(l+l'-m'+m)!}{(2l'+2l+1)(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right]^{1/2} \quad (II.1.13b)$$

A função de base X_{RL}^o pode ser escrita como combinação linear de $\varphi_{R'L'}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R'L'}(r)$, R' e L' variando sobre todas as esferas e orbitais do material. Esta combinação linear é feita de forma que X_{RL}^o obedeça as condições de contorno impostas pela função envelope K_{RL}^o . Este procedimento é denominado "augment". Para facilitar o "augment", escrevemos X_{RL}^o de uma forma semelhante a da função envelope K_{RL}^o :

$$X_{RL}^o(r) = \varphi_{RL}(r) - \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}^o h_{R'L',RL}^o \quad (II.1.14a)$$

$$\dot{\varphi}_{R'L'}^o = \dot{\varphi}_{R'L'} + \sum_{R''L''} \varphi_{R''L''}^o o_{R'L'}^o \quad (II.1.14b)$$

ou em notação vetorial:

$$|X^o\rangle = |\varphi\rangle - |\dot{\varphi}^o\rangle h^o \quad (II.1.15a)$$

$$|\dot{\varphi}^o\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^o \quad (II.1.15b)$$

Através do "augment", podemos obter os parâmetros h° e o° , dados abaixo³⁷:

$$h^\circ = \left[\frac{-W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi}^\circ)} + \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} W(J, \varphi) S^\circ W(J, \varphi) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{II.1.16})$$

$$o^\circ = - \frac{W(J, \dot{\varphi})}{W(J, \varphi)} \quad (\text{II.1.17})$$

onde $W(a, b)$ é o Wronskiano de a e b , dado por:

$$W(a, b) = s^2 [a(s)b'(s) - a'(s)b(s)], \text{ e } s \text{ é o raio da esfera onde } W(a, b) \text{ é calculado.}$$

Esta base é a mais utilizada nos programas LMT0-ASA usuais, mas podemos, de acordo com nossa conveniência, optar por outras bases. Essas novas bases podem ser construídas através de combinações lineares das funções de base canônicas. Pode-se também criar novas funções envelopes a partir das funções envelopes da base canônica, e através de "augment", obter uma nova base. Vamos ilustrar este último procedimento por ser o mais usual.

Primeiramente, vamos escrever a função envelope de uma base genérica, denotada por $|\bar{K}\rangle^\infty$, como:

$$|\bar{K}\rangle^\infty = |K\rangle - |\bar{J}\rangle \bar{S} \quad (\text{II.1.18a})$$

onde

$$|\bar{J}\rangle = |J\rangle - |K\rangle \bar{Q} \quad (\text{II.1.18b})$$

Nas expressões acima, introduzimos o parâmetro $\bar{Q}$, que nos dá o quanto de função $|K\rangle$ devem ser misturadas à expansão da eq. II.1.18a. Este parâmetro pode ser escolhido de acordo com a nossa conveniência, e cada escolha define um novo conjunto de funções envelope, e por conseguinte, uma nova base. Desta forma, $\bar{Q}$ serve como identificação da base. Por exemplo, para $\bar{Q} = 0$, recaímos na base canônica.

Analogamente à base canônica, podemos expressar as nova base $|\bar{X}\rangle$ em termos de parâmetros ajustáveis de forma que a base obedeça as condições de contorno imposta pela função envelope $|\bar{K}\rangle^\infty$

$$|\bar{X}\rangle = |\varphi\rangle - |\dot{\varphi}\rangle \bar{h} \quad (\text{II.1.19a})$$

$$|\dot{\varphi}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \bar{o} \quad (\text{II.1.19b})$$

Os valores de $\bar{h}$ e $\bar{o}$ obtidos através de "augment" podem ser escritos de maneira análoga aos obtidos na base canônica.

$$\bar{h} = \frac{-W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi})} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(\bar{J}, \varphi) \bar{S} W(\bar{J}, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \quad (\text{II.1.20})$$

$$\bar{o} = - \frac{W(\bar{J}, \varphi)}{W(\bar{J}, \varphi)} \quad (\text{II.1.21})$$

Comparando a expressão que define a base canônica com as que definem a base genérica, podemos escrever $\bar{S}$ em termos da matriz de estrutura na base canônica (S^o) e do parâmetro que identifica a base ($\bar{Q}$).

$$\begin{aligned} |K\rangle^\infty &= |K\rangle - (|\bar{J}\rangle + |K\rangle \bar{Q}) S^o = |K\rangle (1 - \bar{Q} S^o) - |\bar{J}\rangle S^o \\ |\bar{K}\rangle^\infty &= |K\rangle - |\bar{J}\rangle \bar{S} \end{aligned}$$

Das duas expressões acima, concluímos que:

$$|\bar{K}\rangle^\infty = |K\rangle^\infty (1 - \bar{Q} S^o)^{-1} \quad (\text{II.1.22})$$

e

$$\bar{S} = S^o (1 - \bar{Q} S^o)^{-1} \quad (\text{II.1.23})$$

A matriz $\bar{S}$, assim como S^o , também está relacionada à estrutura

do material, ou seja, à distância entre os átomos. Ela não é, porém, totalmente independente do potencial nas esferas Muffin-Tin, devido ao parâmetro $\bar{Q}$, que é definido para cada átomo não equivalente do material.

Observando as eqs. II.1.22 e II.1.23 acima, podemos escolher um parâmetro $\bar{Q}$ de forma que a base $|\bar{X}\rangle$ seja a mais localizada possível. Foram feitos cálculos para vários materiais variando-se $\bar{Q}$ de forma que $(1-\bar{Q}S^0)^{-1}$ decaísse o mais rápido possível, e verificou-se que a variação não era muito grande para os vários materiais. Desta forma, foram assumidos os seguintes valores³⁷:

$$\bar{Q}_s = 0.3485 \quad (\text{II.1.24a})$$

$$\bar{Q}_p = 0.05303 \quad (\text{II.1.24b})$$

$$\bar{Q}_d = 0.010714 \quad (\text{II.1.24c})$$

para qualquer material. Ou seja, na base "tight-binding", a matriz $\bar{S}$ também depende exclusivamente da estrutura.

A base ortogonal também pode ser obtida a partir da base canônica, mas é difícil saber qual o valor de $\bar{Q}$ que ortogonaliza a base, pois este parâmetro é mais indicado para medir o quão localizada ela é. O parâmetro $\bar{o}$, introduzido na definição de $|\bar{X}\rangle$, está diretamente relacionado à ortogonalidade da base, e pode ser escrito diretamente em função de $\bar{Q}$, de forma que, escolhendo-se um deles, o outro fica automaticamente definido:

$$\bar{o} = - \frac{W(\bar{J}, \phi)}{W(\bar{J}, \varphi)} = - \frac{W(J, \phi) - W(K, \phi)\bar{Q}}{W(J, \varphi) - W(K, \varphi)\bar{Q}} \quad (\text{II.1.25})$$

Observando as equações II.1.19, verificamos que para a escolha $\bar{o} = 0$, a base $|\bar{X}\rangle$ recai na base ortogonal, se $\hbar$ for igual a $E - E_v$, o que iremos verificar na próxima seção que realmente ocorre.

As bases ortogonal, canônica e "tight-binding" são as mais conhecidas no LMT0. Podemos escolher qualquer uma delas, de acordo com nossa conveniência. Na próxima seção, veremos como escrever a equação de Schrödinger em termos destas bases.

II.2 - Resolução da equação de Schrödinger no Método RS-LMTO-ASA

Vamos estudar agora, como escrever a equação de Schrödinger para o material em termos de uma das bases escolhida. Usando as equações II.1.1, podemos escrever:

$$\begin{aligned} H \Psi_j &= E_j \Psi_j \Rightarrow H | \bar{X} \rangle u_j = E_j | \bar{X} \rangle u_j \\ &\Rightarrow \langle \bar{X} | H | \bar{X} \rangle u_j = E_j \langle \bar{X} | \bar{X} \rangle u_j \\ &\Rightarrow \left[\langle \bar{X} | H | \bar{X} \rangle - E_j \langle \bar{X} | \bar{X} \rangle \right] u_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.2.2})$$

onde o primeiro termo da expressão entre parênteses é a matriz hamiltoniana, e o segundo termo é a matriz de "overlap", definidas abaixo:

$$\bar{H} = \langle \bar{X} | H | \bar{X} \rangle \quad (\text{II.2.3a})$$

$$\bar{O} = \langle \bar{X} | \bar{X} \rangle \quad (\text{II.2.3b})$$

Substituindo-se nas expressões de $\bar{H}$ e $\bar{O}$ a base $| \bar{X} \rangle$ escritas em termo dos parâmetros $\bar{h}$ e $\bar{o}$ (eqs. II.1.20 e II.1.21) e usando-se as propriedades de $| \varphi \rangle$ e $| \dot{\varphi} \rangle$ (eqs. II.1.8) obtemos:

$$\bar{H} = \bar{h} + \bar{h}^\dagger \bar{o}^\dagger \bar{h}^\dagger + E_v \bar{O} \quad (\text{II.2.4a})$$

$$\bar{O} = 1 + \bar{o} \bar{h} + (\bar{o} \bar{h})^\dagger + (\bar{o} \bar{h})^\dagger \bar{o} \bar{h} \quad (\text{II.2.4b})$$

Costuma-se usar, para denotar a base canônica, um índice 0. Para a base ortogonal não se usa nenhum índice, e a barra, que até agora usamos para especificar uma base genérica, passa a ser agora usada para denotar a base "tight-binding". As expressões da matriz hamiltoniana e de "overlap" nestas três bases ficam então:

$$H^0 = h^0 + h^{0\dagger} o^{0\dagger} h^{0\dagger} + E_v O^0 \quad (\text{II.2.5a})$$

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^\dagger + (o^0 h^0)^\dagger o^0 h^0 \quad (\text{II.2.5b})$$

na base canônica,

$$\bar{H} = \bar{h} + \bar{h}^\dagger \bar{o}^\dagger \bar{h}^\dagger + E_\nu \bar{O} \quad (\text{II.2.6a})$$

$$\bar{O} = 1 + \bar{o} \bar{h} + (\bar{o} \bar{h})^\dagger + (\bar{o} \bar{h})^\dagger \bar{o} \bar{h} \quad (\text{II.2.6a})$$

na base "tight-binding",

$$H = h + E_\nu \quad (\text{II.2.7a})$$

$$O = 1 \quad (\text{II.2.7b})$$

para a base ortogonal, pois, como vimos, nesta base $o = 0$.

Se desprezarmos termos de segunda ordem na equação de Schrödinger escrita em termos da base canônica e "tight-binding", estas bases também ficam ortogonais. Para verificarmos isto, vamos escrever a equação de Schrödinger (eq. II.2.2) na base "tight-binding" em função de $\bar{H}$ e $\bar{O}$ dados pelas equações II.2.6, e cancelar os termos de segunda ordem em $E - E_\nu$. Sabe-se que os parâmetros h° , h e $\bar{h}$ são de primeira ordem em $E - E_\nu$.

$$\begin{aligned} \left[\langle \bar{X} | H | \bar{X} \rangle - E_j \langle \bar{X} | \bar{X} \rangle \right] u_j &= 0 \\ \Rightarrow \left[\bar{H} - E_j \bar{O} \right] u_j &= 0 \\ \Rightarrow \left[\bar{h} + \bar{h}^\dagger \bar{o}^\dagger \bar{h}^\dagger - \right. \\ (E_j - E_\nu) \left(1 + \bar{o} \bar{h} + (\bar{o} \bar{h})^\dagger + (\bar{o} \bar{h})^\dagger \bar{o} \bar{h} \right) \left. \right] u_j &= 0 \\ \Rightarrow \left[\bar{h} + E_\nu - E_j \right] u_j &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.2.8})$$

Pela expressão acima, podemos verificar que se desprezamos termos da ordem de $(E - E_\nu)^2$ recaímos na hamiltoniana ortogonal. A hamiltoniana ortogonal nesta aproximação pode ser escrita em termos dos parâmetros da base "tight-binding" da seguinte forma:

$$H = \bar{h} + E_\nu \quad (\text{II.2.9})$$

Contudo, escrevendo H da forma acima, as regiões de validade do LMTO-ASA em torno das energias E_v se restringem ainda mais. Isto pode ser visto na fig. II.6 ³⁷, onde são comparadas a aproximação de primeira ordem com resultados não aproximados. Podemos verificar que na região em torno de E_v os resultados não são afetados pela aproximação, e os estados ocupados são bem descritos. O mesmo não ocorre no topo da banda, onde as bandas s e p exibem um comportamento não físico. Isto, porém, não afeta os parâmetros de potencial, que são obtidos somente a partir da banda ocupada.

fig. II.6: Comportamento da densidade de estados na aproximação de primeira ordem em $E - E_v$ (a) e sem esta aproximação (b) na hamiltoniana na representação ortogonal.

A matriz hamiltoniana na base ortogonal fica determinada através de h , ou então de $\bar{h}$, se usarmos a aproximação de primeira ordem em $E - E_v$ na hamiltoniana. Por outro lado, $\bar{h}$ pode ser escritos em termos das condições de contorno nas esferas obedecidas pelas funções de base e em termos das funções $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$ (eq. II.1.20). A expressão da hamiltoniana pode ser separada em partes que dependem do potencial em cada esfera, e outras que dependem da estrutura, estabelecendo a conexão entre as esferas. Portanto, em

primeira ordem em $E-E_v$, temos, para a hamiltoniana ortogonal:

$$H = \bar{H} + E_v = E_v + \left[\frac{-W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi})} + \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} W(\bar{J}, \varphi) \bar{S} W(\bar{J}, \varphi) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \right] \quad (II.2.10)$$

A expressão de H (II.2.10) pode ser reescrita como:

$$H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (II.2.11)$$

onde:

$$\bar{C} = E_v - \frac{W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi})} \quad (II.2.12)$$

$$\bar{\Delta} = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} W(\bar{J}, \varphi) \quad (II.2.13)$$

$\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$ são chamados parâmetros de potencial. Suas componentes, $\bar{C}_{RL}$ e $\bar{\Delta}_{RL}$, são calculadas na esfera situada em R, e não dependem das demais esferas, ou seja, sítios equivalentes têm o mesmo conjunto de parâmetros $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}$. Os parâmetros $\bar{C}_{RL}$ e $\bar{\Delta}_{RL}$ representam, respectivamente, o centro e a largura da banda L relativa ao sítio R.

$\bar{S}$ é a chamada matriz de estrutura, pois ela é que estabelece a conexão entre os sítios do material. Ela depende da distância entre os sítios e da base, no nosso exemplo a "tight-binding", definida por $\bar{Q}$ dado pelas eqs. II.1.24. Com estes valores, $\bar{S}$ decai exponencialmente com a distância entre os sítios.

De forma análoga, a hamiltoniana sem aproximação de primeira ordem em $E-E_v$ pode ser escrita como:

$$H = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2} \quad (II.2.14)$$

Os parâmetros entre as diversas bases estão relacionados através da equação II.2.15. Esta expressão é útil, pois os parâmetros C , Δ e Q se encontram tabelados na base ortogonal para um certo número de materiais, e com eles podem ser obtidos os parâmetros nas demais bases.

$$\frac{\Delta^a 1/2}{\Delta^b 1/2} = 1 - (Q^b - Q^a) \frac{C^b - E_v}{\Delta^b} = \frac{C^a - E_v}{C^b - E_v} \quad (\text{II.2.15})$$

onde a e b são duas bases quaisquer.

Tendo separado a hamiltoniana em termos que dependem apenas do potencial em cada esfera (C, Δ) e em termos que dependem da estrutura, ou fortemente da estrutura (S), vamos ver como se resolve a equação de Schrödinger autoconsistentemente no cristal.

Nos nossos cálculos, usamos a base ortogonal, onde a hamiltoniana é expressa em termos de parâmetros "tight-binding". Então, inicialmente, calculamos a matriz $\bar{S}$, substituindo na expressão $\bar{S} = S^0(1 - \bar{Q} S^0)^{-1}$ (eq. 2.1.23), os valores de $\bar{Q}$ definidos nas eqs. II.1.24, e usando S^0 obtida em função da distância entre os átomos através da equação II.1.13. Depois, calcula-se $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ para as esferas R não equivalentes do cristal. Este também é um processo autoconsistente em cada esfera. Com $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ e as condições de contorno nas esferas que definem a base, obtém-se os parâmetros C_{RL} , Δ_{RL} e Q_{RL} , relativos à base ortogonal. Com os parâmetros da base ortogonal, obtemos $\bar{C}_{RL}$ e $\bar{\Delta}_{RL}$, relativos à base "tight-binding", através da eq. II.2.15. Constrói-se a hamiltoniana $H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}$ (eq. II.2.11). Com a hamiltoniana, calcula-se novos $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$, e assim sucessivamente, até a convergência.

Vamos detalhar um pouco mais o processo, estudando primeiramente a autoconsistência numa esfera isolada realizada para se obter $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ (seção II.3) e depois estudaremos a autoconsistência no material (seção II.4).

II.3 - Autoconsistência nas esferas Muffin- Tin

A equação de Schrödinger dentro da esfera MT centrada em R, relativa aos orbitais $l = s, p, d$, é dada por:

$$(-\nabla^2 + V_R) \varphi_{Rl}(E, r) = E \varphi_{Rl}(E, r) \quad (II.3.1)$$

Derivando-se a expressão acima em relação à energia, obtemos:

$$(-\nabla^2 + V_R) \dot{\varphi}_{Rl}(E, r) = \varphi_{Rl}(E, r) + E \dot{\varphi}_{Rl}(E, r) \quad (II.3.2)$$

Para uma dada energia $E = E_{\nu, Rl}$, as duas expressões acima ficam:

$$(-\nabla^2 + V_R) \varphi_{Rl}(r) = E_{\nu, Rl} \varphi_{Rl}(r) \quad (II.3.3)$$

$$(-\nabla^2 + V_R) \dot{\varphi}_{Rl}(r) = \varphi_{Rl}(r) + E_{\nu} \dot{\varphi}_{Rl}(r) \quad (II.3.4)$$

Ou seja, dadas determinadas condições de contorno e o potencial V_R na esfera, ficam determinadas $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$.

As condições de contorno são dadas através de um parâmetro denominado P_ℓ ($\ell = s, p, d \dots$), o qual relaciona E_ν com as derivadas logarítmicas de $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$ no contorno da esfera.

O potencial V_R é dado pelo potencial do núcleo, mais o potencial eletrostático, mais o potencial de correlação e troca:

$$V_R = V_n + V_{el}(n(r)) + V_{xc}(n(r)) \quad (II.3.5)$$

onde o termo $n_R(r)$ é a densidade eletrônica na esfera. Como a densidade eletrônica é função das soluções da equação de Schrödinger na esfera $\varphi_{Rl}(E, r)$, que por sua vez para serem determinadas dependem do potencial V_R , as funções $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$ devem ser determinadas autoconsistentemente com o potencial.

Para fazer isso, vamos escrever $n(r)$ em função de $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$.

Sabemos que $n(r)$ pode ser escrita como a integral na energia do número de elétrons para uma dada energia ($N_{Rl}(E)dE$) vezes a probabilidade desses elétrons estarem entre r e $r+dr$ ($\varphi_{Rl}(E,r)^2$), por unidade de ângulo sólido, ou seja ($\frac{1}{4\pi}$):

$$n_R = \frac{1}{4\pi} \sum_l \int_{-\infty}^{E_F} \varphi_{Rl}(E,r)^2 N_{Rl}(E) dE \quad (II.3.6)$$

Como vimos, na base ortogonal o método LMTO-ASA equivale a expandirmos $\varphi_{Rl}(E,r)$ em série de Taylor em torno de $E = E_{\nu}$. Dentro da esfera R , esta expansão fica:

$$\varphi_{Rl}(E,r) = \varphi_{Rl}(E_{\nu},r) + (E-E_{\nu}) \dot{\varphi}_{Rl}(E_{\nu},r) + (E-E_{\nu})^2 \ddot{\varphi}_{Rl}(E_{\nu},r) + \dots \quad (II.3.7)$$

Substituindo-se $\varphi_{Rl}(E,r)$ dada acima na expressão de n_R (eq. II.3.6) obtemos:

$$n_R = \frac{1}{4\pi} \sum_l \int_{-\infty}^{E_F} \left[\varphi_{Rl}^2 + (E-E_{\nu,Rl})^2 \dot{\varphi}_{Rl}^2 + 2(E-E_{\nu,Rl}) \varphi_{Rl} \dot{\varphi}_{Rl} + (E-E_{\nu,Rl})^2 \varphi_{Rl} \ddot{\varphi}_{Rl} \right] N_{Rl}(E) dE \quad (II.3.8)$$

onde desprezamos termos de terceira ordem em $(E-E_{\nu,Rl})$.

Definindo-se $m_{Rl}^{(q)}$ como momento de ordem q calculado em relação a $E_{\nu,Rl}$ através da relação abaixo:

$$m_{Rl}^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E-E_{\nu,Rl})^q N_{Rl}(E) dE \quad (II.3.9)$$

podemos escrever:

$$n_R = \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[m_{Rl}^{(0)} \varphi_{Rl}^2 + m_{Rl}^{(1)} 2 \varphi_{Rl} \dot{\varphi}_{Rl} + m_{Rl}^{(2)} \left\{ \dot{\varphi}_{Rl}^2 + \varphi_{Rl} \ddot{\varphi}_{Rl} \right\} \right] N_{Rl}(E) dE \quad (II.3.10)$$

Vamos considerar que os valores de $m_{R1}^{(0)}$, $m_{R1}^{(1)}$, $m_{R1}^{(2)}$ e P_ℓ (que define as condições de contorno na esfera) sejam dados. Dessa forma, para uma escolha inicial de φ_{R1} e $\dot{\varphi}_{R1}$, podemos calcular $n_R(r)$ (eq. II.3.10). Com $n_R(r)$ podemos calcular o potencial eletrostático V_{el} (através da equação de Poisson) e o potencial de correlação e troca V_{xc} . Somando-se com o potencial do núcleo V_n obtemos finalmente V_R (eq. II.3.5). Com V_R podemos calcular novas funções φ_{R1} e $\dot{\varphi}_{R1}$ (eqs. II.3.3 e II.3.4) e repetir o processo até a convergência, onde ficam determinados φ e $\dot{\varphi}_{R1}$ para um dado conjunto de valores $m_{R1}^{(0)}$, $m_{R1}^{(1)}$, $m_{R1}^{(2)}$ e P_ℓ .

Uma maneira de facilitar significativamente nossos cálculos é impor como condição de contorno que $V_R \approx 0$ fora da esfera R . Isso equivale a não levarmos em conta o potencial devido às outras esferas e somarmos uma constante no potencial dada por $\frac{2Z}{s}$ (s é o raio da esfera, sendo que, como vimos, na ASA, s = raio de Wigner-Seitz do material), para anular o potencial do núcleo no contorno (o potencial eletrostático e de correlação e troca são nulos fora da esfera).

Isso faz com que sejam geradas energias E_v diferentes das que seriam geradas se usássemos o potencial correto. Vamos chamar de E_B a energia relativa ao potencial correto, ficando a notação E_v para o novo potencial aqui definido. É sabido que as energias E_B e E_v se relacionam através da expressão:

$$E_B = E_v + V_{Mad} \quad (II.3.11)$$

onde V_{Mad} é o potencial de Madelung, dado por:

$$V_{Mad} = \sum_R \sum_{R'} z_R |\vec{R} - \vec{R}'|^{-1} z_{R'} - \frac{2Z}{s} \quad (II.3.12)$$

Os parâmetros Δ e Q não se alteram com o novo potencial, o mesmo não ocorrendo com o parâmetro C . Vamos denominar C_v o valor da posição do centro de banda com o potencial que acabamos de

definir, permanecendo a notação C para o valor do centro de banda obtido com o potencial correto. Analogamente às energias E_V e E_B , existe para C_V e C a seguinte relação:

$$C = C_V + V_{Mad} \quad (II.3.13)$$

Para materiais puros $V_{Mad} = 0$ e portanto $C = C_V$ e $E_B = E_V$.

Na próxima seção veremos como se pode, com os valores de ϕ_{Rl} e $\dot{\phi}_{Rl}$, calcular a estrutura eletrônica no cristal.

II.4 - Cálculo autoconsistente na equação de Schrödinger no material

Como vimos, conhecendo-se também as posições relativas das esferas MT, isto é, a estrutura do material, e os valores de $\bar{Q}$ definidos para a base "tight-binding" pelas eqs. II.1.24, podemos escrever $\bar{S}$ (eq. II.1.23).

Dado um conjunto de valores $m_{Rl}^{(0)}$, $m_{Rl}^{(1)}$, $m_{Rl}^{(2)}$ e P_ℓ podemos calcular as funções ϕ_{Rl} e $\dot{\phi}_{Rl}$ e as energias $E_{V,Rl}$ (ou E_B) nas esferas MT do cristal.

Com os valores de ϕ_{Rl} e $\dot{\phi}_{Rl}$, podemos calcular o conjunto de parâmetros C_ℓ (ou $C_{V\ell}$) e Δ_ℓ que dependem dessas funções e de suas derivadas logarítmicas nos contornos das esferas MT. Podemos também calcular Q_ℓ , de tal forma que $o = 0$. Com estes valores, calcula-se os parâmetros $\bar{C}$'s e $\bar{\Delta}$'s relativos à base "tight-binding" (II.2.15). Com este conjunto de valores podemos escrever a hamiltoniana do sistema na base ortogonal, usando a aproximação de primeira ordem em $E - E_{V,Rl}$ da seguinte forma:

$$H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} = \bar{C}_V + V_{Mad} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (II.4.1)$$

Na primeira iteração, $V_{Mad} = 0$.

O próximo passo é determinar a DOS local projetada $N_{Rlm}(E)$ para os átomos não equivalentes da cela em que o estudo está sendo realizado. Para tanto, usa-se o método de recorrência¹², que é uma

mudança para uma base $\{u_{0Rlm}, u_{1Rlm}, u_{2Rlm}, \dots\}$, onde u_{0Rlm} é uma função centrada no átomo R e relativa ao orbital ℓm , e as funções u_{nRlm} estão centradas, principalmente, no n-ésimo vizinho do sítio R. A hamiltoniana nesta nova base é tridiagonal (eq. II.4.2), e a DOS local projetada $N_{Rlm}(E)$ pode ser obtida através do método de Beer-Pettifor¹³. Este processo deve ser feito para cada sítio não equivalente da cela cristalina em estudo, e para cada orbital ℓm destes sítios. É a etapa mais custosa de todo o processo autoconsistente.

$$\begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & b_4 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

(II.4.2)

Integrando-se $N_{Rlm}(E)$ para todos os átomos da cela em estudo até que a carga total na cela seja igual a soma das cargas de valência em cada um dos átomos, obtém-se a energia de Fermi E_F . A diferença entre a carga atual de cada átomo e a sua carga de valência é a transferência de carga. Com ela pode-se calcular o novo potencial de Madelung V_{Mad}^{10} , que será usado na próxima iteração.

Com a energia de Fermi e as densidades projetadas calcula-se os momentos das bandas $q_{Rl}^{(0)}$ e $q_{Rl}^{(1)}$, definidos como:

$$q_{Rl}^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} E^q N_{Rl}(E) dE \quad (II.4.5)$$

Com os valores de $q_{Rl}^{(0)}$ e $q_{Rl}^{(1)}$ determina-se E_B definida como a

energia para qual $q_{RI}^{(1)}$ é nulo, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{E_F} (E - E_B) N_{RI}(E) dE = \int_{-\infty}^{E_F} E N_{RI}(E) dE - \int_{-\infty}^{E_F} E_B N_{RI}(E) dE = 0$$

$$E_B = \frac{q^{(1)}}{q^{(0)}} \quad (II.4.6)$$

Com E_B obtemos $E_v = E_B - V_{Mad}$, e com E_v calcula-se os momentos das bandas $m_{RI}^{(0)}$ e $m_{RI}^{(2)}$ (eq. II.3.9) e novos P_ℓ (eq. II.4.7), e repete-se o processo até a convergência, ou seja, até que não haja mais variações significativas nos parâmetros $m_{RI}^{(0)}$, $m_{RI}^{(2)}$ e P_ℓ

$$P_\ell = -\frac{1}{4} \operatorname{atan} \left[1 + (2\ell+1) \left[\frac{Q_\ell^{-1}}{(2\ell+1)} \frac{C_v - E_v}{C_v - E_v - \Delta Q^{-1}} \right]^{-1} \right] + 0.5 \quad (II.4.7)$$

Esquemáticamente, podemos representar o cálculo LMT0-ASA de primeiros princípios da seguinte maneira:

Na próxima seção, veremos as adaptações feitas ao método para estudarmos vacâncias nos materiais.

II.5 - Adaptações feitas ao método para se estudar vacâncias nos materiais

Inicialmente, o método RS-LMTO-ASA era usado para tratar sistemas cristalinos complexos, e depois foram feitas modificações que permitiram tratar também impurezas e vacâncias. Vamos inicialmente mostrar como é o processo para estudar materiais cristalinos, e então mostraremos as adaptações feitas para se estudar vacâncias e divacâncias.

No estudo de materiais cristalinos, repete-se uma cela unitária de forma a se ter um aglomerado de cerca de 2000 átomos. Este aglomerado não deve ser totalmente simétrico, de forma a evitar problemas de ressonância nos cálculos de densidade de estados (DOS) local nos átomos centrais. Resolve-se o problema na cela central do aglomerado (fig. II.7).

fig. II.7: Escolha do aglomerado no método RS-LMTO-ASA.

Como usamos a hamiltoniana ortogonal com aproximação de primeira ordem em $E-E_v$, $(H = \bar{C} + \bar{A}^{1/2} \bar{S} \bar{A}^{1/2})$, o próximo passo é calcular a matriz de estrutura $\bar{S}$, que será constante durante todo o processo autoconsistente.

Para átomos não equivalentes da cela onde o problema está sendo estudado (no exemplo da fig. II.7 são dois átomos),

calcula-se C_v , Δ , Q e E_v , resolvendo-se a equação de Schrödinger dentro das esferas MT centradas em cada um destes átomos.

Como vimos, os parâmetros entre as diversas bases estão relacionados (eq. II.2.15). Podemos, então, obter $\bar{C}_v$ e $\bar{\Delta}$ em função dos parâmetros relativos à base ortogonal.

Desta forma, podemos escrever a matriz hamiltoniana dada pela eq. II.4.1:

$$H = \bar{C}_v + V_{\text{Med}} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}$$

No estudo de vacâncias o processo é bastante semelhante. Nestes casos, constrói-se inicialmente um aglomerado, do mesmo modo que no caso dos materiais cristalinos. Retira-se o átomo central, criando-se uma vacância, ou os dois átomos centrais, criando uma divacância (fig. II.8). No entanto, não podemos determinar a energia de Fermi como no caso cristalino, pois não temos uma cela na qual o número de elétrons de valência é definido. Sabemos, no entanto, que a energia de Fermi do material não se altera com a presença da vacância. Desta forma, antes de se iniciar o processo autoconsistente do material com a vacância, calcula-se, primeiramente, a energia de Fermi do "bulk".

fig. II.8: Representação esquemática de uma vacância em um "bulk".

Procede-se então da seguinte maneira: Considera-se a vacância no "bulk", cujos átomos possuem parâmetros de potencial iguais aos convergidos para o material puro.

Faz-se a autoconsistência na vacância determinando-se $\bar{S}$, e para uma escolha inicial de $m_{R1}^{(0)}$ e $m_{R1}^{(2)}$ e P_ℓ (R é o sítio da vacância), obtém-se C_v , Δ , Q e E_v para a vacância, e a partir deles se obtém $\bar{C}_v$, $\bar{\Delta}$ através da eq. II.1.24.

Escreve-se a hamiltoniana $H = \bar{C}_v + V_{Mad} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}$, fazendo-se $V_{Mad} = 0$ na primeira iteração, como no caso cristalino, e com o uso do método de recorrência, obtém-se as DOS locais projetadas. Em vez de integrar-se a DOS até obter-se neutralidade de carga, integra-se até a energia de Fermi E_F , que como já mencionamos, é a mesma do "bulk".

Obtém-se assim a transferência de carga, e o potencial de Madelung é obtido assumindo-se que toda a carga na vacância vem dos seus primeiros vizinhos. Obtém-se $m_{R1}^{(0)}$ e $m_{R1}^{(2)}$ e P_ℓ da mesma forma que no caso cristalino, e repete-se o processo até a convergência.

Na próxima etapa, acrescenta-se os primeiros vizinhos da vacância, ou da divacância, ao cálculo (fig. II.9). Usa-se inicialmente, para a vacância, os parâmetros convergidos na primeira etapa, e para os primeiros vizinhos usa-se os parâmetros do material puro.

fig.II.9: Representação das vizinhanças da vacância (a) e divacância (b).

Obtém-se $\bar{C}$ e $\bar{A}$ para os átomos não equivalentes e $\bar{S}$ não precisa ser recalculada, porque só depende da estrutura, que não foi alterada.

Constrói-se a hamiltoniana e obtém-se as DOS locais projetadas para cada átomo não equivalente através do método de recorrência. Integra-se as DOS até a energia de Fermi do "bulk". Considera-se que o excesso de carga vem dos segundos vizinhos, ou que a carga a menos vai para os segundos vizinhos. Calcula-se o potencial de Madelung, os novos parâmetros $m_{RI}^{(0)}$ e $m_{RI}^{(2)}$ e P_{ℓ} , e repete-se o processo até a convergência.

Acrescenta-se mais uma camada de vizinhos, e assim sucessivamente, até que ao acrescentar mais uma camada os parâmetros de potencial sejam iguais aos do "bulk" dentro de um erro estipulado.

O problema nos processos que acabamos de descrever é que, como já mencionamos, o método de recorrência é bastante custoso. Uma maneira de acelerar a convergência é intercalar as recorrências com "shifts" de banda rígida, a partir de um certo número de iterações. Nas iterações de banda rígida, assim que se obtém os parâmetros $\bar{C}$, desloca-se as bandas de forma que estes novos parâmetros sejam os novos centros das bandas ocupadas (fig. II.10).

fig. II.10: Representação do deslocamento de banda rígida.

Estas passam a ser as novas DOS locais projetadas, e a partir delas se obtém os novos $m_{RI}^{(0)}$ e $m_{RI}^{(2)}$ e P_ℓ , e assim sucessivamente. Depois de um certo número de iterações com banda rígida, voltamos a utilizar a recorrência. A banda rígida é utilizada somente para acelerar o processo, e os resultados convergidos são sempre obtidos utilizando-se a recorrência.

No próximo capítulo veremos como obter os gradientes de campo elétrico a partir dos resultados obtidos através do RS-LMTO-ASA

III - CÁLCULO TEÓRICO DE GCE ATRAVÉS DE DOS LOCAL

Quando um dos núcleos de um cristal está em um sítio da rede onde não haja simetria cúbica, surge um gradiente de campo elétrico neste núcleo. Em sistemas cúbicos, a ausência desta simetria pode ser criada através de um defeito na vizinhança do núcleo, como, por exemplo, uma vacância ou uma impureza. O GCE é um tensor, cujas componentes, em notação matricial, são dadas através da eq. III.1.³

$$V_{ij} = \int^E_F \langle \Psi_j | \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} | \Psi_j \rangle dE \quad (\text{III.1})$$

onde $|\Psi_j\rangle$ são as autofunções da equação de Schrödinger no cristal. Este tensor é simétrico e pode sempre ser diagonalizado através de uma rotação do sistema de coordenadas. Quando ele está diagonalizado, escolhemos os eixos principais de forma que se tenha $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$. O traço do tensor é sempre nulo, para que seja obedecida a equação de Laplace na origem. Dessa forma, o tensor GCE fica estabelecido através de V_{zz} e do parâmetro de assimetria η , definido por:

$$\eta = \left| \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \right| \quad (\text{III.2})$$

Num metal, o GCE em um dado núcleo situado na vizinhança de um defeito pode ser separado em termos de duas contribuições: a dos demais núcleos da rede, e a dos elétrons do próprio núcleo, os quais se distorcem devido a quebra de simetria originada pelo defeito. Através de cálculos de estrutura eletrônica, sabe-se que para metais a rede contribui com 10-15% do GCE, sendo a contribuição maior devida aos elétrons²⁶. Neste trabalho,

calcularemos apenas esta contribuição.

Devido ao alto custo numérico dos cálculos de estrutura eletrônica precisos, durante muito tempo usou-se, para calcular a componente máxima do tensor GCE (V_{zz}), um método parametrizado bastante simples. Neste método, calculava-se a contribuição da rede através de um modelo de cargas pontuais, ou seja, considerava-se as cargas nos demais sítios concentradas nos pontos da rede, e calculava-se então o GCE desta distribuição de cargas. A contribuição eletrônica era separada em duas partes, uma devida à polarização dos elétrons do "caroço" pela rede e outra devida aos elétrons de valência. A contribuição do "caroço" tinha sinal contrário à da rede, e era dada através do fator de Sternheimer (γ_∞). Desta forma, V_{zz} , era escrita como:

$$V_{zz} = V_{zz}^{rede}(1 - \gamma_\infty) + V_{zz}^{val}(1-R) \quad (III.3)$$

Segundo este modelo, a maior contribuição para V_{zz} era dada pela polarização dos elétrons do caroço, sendo que a contribuição de valência era geralmente desprezada. Contudo, em 1987²⁶, Blaha et al mostrou, através de cálculos de estrutura eletrônica mais precisos (full-potencial-LAPW), que a contribuição eletrônica para o GCE é dada basicamente pelos elétrons de valência, e não pelos do "caroço", sendo que esta última é cerca de 5% da primeira. Neste mesmo trabalho, mostrou-se que o modelo de cargas pontuais não fornecia o sinal correto da componente máxima do GCE (V_{zz}) para vários metais hcp. Pelo modelo de cargas pontuais, a contribuição da rede para o GCE em redes hcp é dada por Das e Pomerantz³⁹:

$$V_{zz}^{rede} = \frac{eZ}{a^3} \left[0,0065 - 4,3584 \left(\frac{c}{a} - 1,633 \right) \right] \quad (III.4)$$

Isto significa que o sinal de V_{zz}^{rede} seria determinado diretamente a partir da razão $\frac{c}{a}$. Para $\frac{c}{a}$ maior que a razão ideal, dada por 1,633, V_{zz}^{rede} deveria ser negativo. Como a contribuição eletrônica do "caroço", via fator de Sterhheimer, é dominante, segundo este modelo, e tem sinal contrário à da rede, então V_{zz} deve ser positivo para $\frac{c}{a}$ maior que a razão ideal. Analogamente, V_{zz} deve ser negativo para $\frac{c}{a}$ menor que a razão ideal. Contudo, Blaha et al mostraram que vários materiais nos quais $\frac{c}{a}$ é menor que 1,633 possuem V_{zz} positivo, como ${}_{39}Y \left[\frac{c}{a} = 1,57 \right]$ e ${}_{40}Zr \left[\frac{c}{a} = 1,59 \right]$.

Desta forma, o modelo de cargas pontuais não fornece resultados satisfatórios para cálculos de GCE, e é necessário um cálculo de estrutura eletrônica que permita estudar a distorção dos elétrons de valência no núcleo prova.

Neste trabalho, desprezamos a contribuição da rede e a dos elétrons do "caroço" no cálculo de GCE teórico. A contribuição dos elétrons de valência foi obtida a partir de cálculos de estrutura eletrônica usando o método RS-LMTO-ASA, que estudamos no capítulo anterior. A seguir mostramos como obter o GCE em termos da densidade local no núcleo prova.

Inicialmente, usando um formalismo "tight-binding" de espaço direto, substituímos na expressão do GCE as funções $|\Psi_j\rangle$, que por sua vez podem ser expandidas em termos de funções de base ortogonal $|X_{RL}\rangle$, onde L designa o orbital e R, o sítio.

$$|\Psi_j\rangle = \sum_R \sum_{L=1}^9 a_{RL}(E) |X_{RL}\rangle \quad (III.5)$$

onde consideramos 9 orbitais, sendo que um é s, três são p e cinco

são d, e são designados, respectivamente, por s, x, y, z, xy, yz, xz, x^2-y^2 e $3z^2-r^2$. Substituindo-se o valor de $|\Psi_j\rangle$ na expressão de V_{ij} , podemos obter as componentes do tensor GCE em termos das funções de base. As funções $|X_{RL}\rangle$, como vimos no capítulo anterior (eq. II.1.6), podem ser escritas como uma expansão em série de Taylor em primeira ordem em energia da solução da equação de Schrödinger para um potencial Muffin-Tin no sítio R, ou seja:

$$|X_{RL}\rangle = |\varphi_{RL}\rangle + (E - E_{V,RL}) |\phi_{RL}\rangle$$

e como as funções $|\varphi_{RL}\rangle$ e $|\phi_{RL}\rangle$ são nulas fora da esfera R, então a função de base $|X_{RL}\rangle$ também não se estende além de R. Assim, podemos desprezar contribuições com $R \neq R'$ na expressão de V_{ij} , e usando um fator 2 devido ao spin, obtemos:

$$V_{ij} = 2 \sum_{L=1}^9 \sum_{L'=1}^9 n_{L,L'} \langle X_{RL} | \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} | X_{RL'} \rangle dE \quad (\text{III.6})$$

onde $n_{L,L'}$ é dado por:

$$n_{L,L'} = \int_{-E_F}^{E_F} a_{RL}^*(E) a_{RL'}(E) dE = \int_{-E_F}^{E_F} a_{RL}(E) a_{RL'}(E) dE \quad (\text{III.7})$$

onde a última igualdade é devido aos coeficientes a_{RL} serem reais.

Na expressão de V_{ij} , os valores dos operadores $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ podem ser obtidos através do potencial eletrônico

$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r}$. Sabe-se que a contribuição do termo $|\phi_{RL}\rangle$ é muito pequena comparada a do termo $|\phi_{RL}\rangle$, quando substituímos a expressão da função de base na equação que define V_{ij} ³. Podemos então escrever a base $|X_{RL}\rangle$ como um produto de uma função radial $\phi_L(r)$ e pelo harmônico esférico $Y_L(\theta, \phi)$:

$$\phi_{RL} = \phi_L(r) Y_L(\theta, \phi) \quad (\text{III.8})$$

Assim, a expressão de V_{ij} pode ser reescrita como:

$$V_{ij} = 2 \sum_{L=1}^9 \sum_{L'=1}^9 n_{L,L'} I_{L,L'} C_{L,L',ij} \quad (\text{III.9})$$

onde os $I_{L,L'}$ são as integrais das partes radiais dos operadores $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ e das partes radiais das funções de base $|X_{RL}\rangle$, e os $C_{L,L',ij}$ são as integrais angulares dos operadores $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ com a parte angular de $|\phi_{RL}\rangle$. A vantagem de se poder separar a expressão das componentes do GCE em termos de uma parte angular e de uma parte radial é que a parte radial nos dá uma idéia da ordem de grandeza dos termos V_{ij} , pois está relacionada com o comportamento da base próxima ao núcleo, enquanto que a parte angular, dada por $n_{L,L'} C_{L,L',ij}$ e escrita em termos de diferenças de ocupações, nos dá uma idéia da distorção eletrônica. Quanto melhor descrita for esta distorção, mais precisos serão os valores das componentes do tensor GCE, e portanto, o termo angular serve também para estimar a precisão do método.

Na tabela III.1³ vemos as expressões finais para as componentes do tensor GCE. Nessas expressões, resta-nos apenas calcular os valores de $n_{L,L'}$ para ter o GCE totalmente determinado. A seguir mostraremos como isso pode ser feito.

TABELA III.1: Componentes V_{ij} do tensor GCE em unidades MKS. A constante A é igual a $-e/\pi\epsilon_0$, onde e é a carga do próton, I_{dd} , I_{pp} , I_{sd} são as integrais radiais.

$$V_{xx} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{yy} + n_{zz}^2 - r^2 - n_{xy} - n_{xz} - n_{x-y}^2 + \frac{6\sqrt{3}}{5} n_{x-y,zz}^2 - r^2 \right) + \frac{I_{pp}}{5} (n_y + n_x - 2n_z) + I_{sd} \frac{\sqrt{5}}{5} (n_{x,zz}^2 - r^2 - \sqrt{3} n_{x,x-y}^2) \right]$$

$$V_{yy} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{xz} + n_{zz}^2 - r^2 - n_{xy} - n_{yz} - n_{x-y}^2 - \frac{6\sqrt{3}}{5} n_{x-y,zz}^2 - r^2 \right) + \frac{I_{pp}}{5} (n_x + n_z - 2n_y) + I_{sd} \frac{\sqrt{5}}{5} (n_{y,zz}^2 + r^2 + \sqrt{3} n_{y,x-y}^2) \right]$$

$$V_{zz} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(2n_{xy} + 2n_{x-y}^2 - n_{xz} - n_{yz} - 2n_{zz}^2 - r^2 \right) + \frac{I_{pp}}{5} (n_x + n_y - 2n_z) + I_{sd} \frac{2\sqrt{5}}{5} n_{z,zz}^2 - r^2 \right]$$

$$V_{xy} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(\frac{6\sqrt{3}}{5} n_{xy,zz}^2 - r^2 - 3n_{yz,xz} \right) - I_{pp} \frac{3}{5} n_{x,y} - I_{sd} \frac{\sqrt{15}}{5} n_{xy,z} \right]$$

$$V_{yz} = A \left[\frac{I_{dd}}{7} \left(n_{yz,x-y}^2 - n_{xy,xz} - \frac{\sqrt{3}}{5} n_{yz,zz}^2 - r^2 \right) - I_{pp} \frac{3}{5} n_{y,z} - I_{sd} \frac{\sqrt{15}}{5} n_{yz,x} \right]$$

$$V_{xz} = A \left[-3 \frac{I_{dd}}{7} \left(n_{xy,yz} + n_{xz,x-y}^2 + \frac{\sqrt{3}}{5} n_{xz,zz}^2 - r^2 \right) - I_{pp} \frac{3}{5} n_{x,z} - I_{sd} \frac{\sqrt{15}}{5} n_{xz,y} \right]$$

Como podemos ver pela eq. III.7, o valor de $n_{L,L'}$ para $L=L'$ é dado pelo número de ocupação por spin associado ao orbital local L , ou seja:

$$n_L = \int^E a_{L,R}^2(E) dE = \int^E \rho_L(E) dE \quad (\text{III.10})$$

o que nos é fornecido pelo método de recorrência.

Para obtermos $n_{L,L'}$ para $L \neq L'$, vamos considerar $|\Psi_J\rangle$ escrita em termos de dois conjuntos de funções de base distintos:

$$|\Psi_J\rangle = a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle + a_3|\varphi_3\rangle + \dots + a_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{III.11})$$

$$|\Psi_J\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle + c_3|\varphi_3\rangle + \dots + c_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{III.12})$$

onde $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$ são definidos como:

$$|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \quad (\text{III.13a})$$

$$|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle) \quad (\text{III.13b})$$

Substituindo os valores de $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$ na expressão de $|\Psi_J\rangle$ obtemos:

$$\begin{aligned} |\Psi_J\rangle = & \frac{1}{\sqrt{2}} (c_1 + c_2) |\varphi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} (c_1 - c_2) |\varphi_2\rangle + \\ & + c_3|\varphi_3\rangle + \dots + c_n|\varphi_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Comparando a expressão acima com a eq. III.12, obtemos:

$$c_1 + c_2 = \sqrt{2} a_1 \quad (\text{III.15})$$

$$c_1 - c_2 = \sqrt{2} a_2 \quad (\text{III.16})$$

Multiplicando as expressões acima entre si obtemos:

$$c_1^2 - c_2^2 = 2 a_1 a_2 \quad (\text{III.17})$$

Como os índices 1 e 2 são genéricos, podemos substituí-los por L e L'. Dessa forma, obtemos:

$$|u_L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_L\rangle + |\varphi_{L'}\rangle) \quad (\text{III.18})$$

$$|u_{L'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_L\rangle - |\varphi_{L'}\rangle) \quad (\text{III.19})$$

$$c_L^2 - c_{L'}^2 = 2 a_L a_{L'} \quad (\text{III.20})$$

A última expressão, integrada em energia, fornece:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\int^{E_F} c_L^2(E) dE - \int^{E_F} c_{L'}^2(E) dE) &= \int^{E_F} a_L(E) a_{L'}(E) dE \\ &= n_{L,L'} \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Na equação acima, $c_L^2(E)$ e $c_{L'}^2(E)$ representam densidades de estados locais nos estados $|u_L\rangle$ e $|u_{L'}\rangle$ ($\rho_{L+L'}(E)$ e $\rho_{L-L'}(E)$, respectivamente). Esses valores podem ser obtidos através do método de recorrência.

Resumindo, os valores de $n_{L,L'}$ são dados por:

$$n_{L,L'} = \int_0^{E_F} |a_L(E)|^2 dE \quad \text{para } L=L'$$

$$n_{L,L'} = \frac{1}{2} \int_0^{E_F} (\rho_{L+L'}(E) - \rho_{L-L'}(E)) dE \quad \text{para } L \neq L'$$

que substituídos nas expressões de V_{ij} (tabela III.1) fornece o tensor GCE para um dado núcleo prova.

No próximo capítulo, vamos comparar nossos resultados obtidos através deste cálculo teórico de GCE com valores experimentais. Vamos também analisar os termos angulares das componentes do tensor e verificar a precisão do método RS-LMTO-ASA.

IV - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, estudamos quatro sistemas: monovacância em Al-fcc, onde usamos pela primeira vez o método RS-LMTO-ASA no estudo de metais simples e de vacâncias, monovacância em Cu-fcc, que é o sistema para o qual encontramos o maior número de resultados teóricos e experimentais para comparar com os nossos, divacância em Al-fcc, cujos resultados são comparados com os da monovacância e nos permite entender melhor o efeito de uma vacância em um sistema metálico, e monovacância em Al-fcc com núcleo prova de Cd na primeira vizinhança da vacância, cujos resultados são comparados com experimentais obtidos através de PAC, que é a técnica mais usada neste tipo de estudo. Para todos estes sistemas procuramos, sempre que possível, verificar a concordância dos nossos resultados com os da literatura, a fim de testar a validade do método. Também comparamos nossos resultados com os obtidos através do modelo de cargas pontuais e discutimos as implicações físicas deste modelo. Os resultados para monovacância em Al estão na seção IV.1, para monovacância em Cu estão na seção IV.2, para divacância em Al estão na seção IV.3, para monovacância em Al com núcleo prova de Cd os resultados são apresentados na seção IV.4, e finalmente, na seção IV.5, comparamos nossos resultados com os obtidos através do modelo de cargas pontuais.

IV.1 - Estudo de monovacância em Al

Em cálculos de estrutura eletrônica no espaço direto, temos que verificar, antes de mais nada, se o tamanho e a forma do aglomerado são adequados. O tamanho do aglomerado deve ser tal que nos átomos centrais, onde serão feitos os cálculos de DOS local, não se sinta a superfície deste aglomerado. Caso contrário, aparecerão os chamados efeitos de superfície, devido ao erro de se aproximar por infinito um aglomerado que não é suficientemente grande. Além disto, não se deve usar aglomerados simétricos, pois aparecem efeitos de ressonância nos átomos centrais.

Até agora, o método RS-LMTO-ASA havia sido usado para tratar metais de transição, onde a densidade de estados é dominada pela banda d. Para estes sistemas, um aglomerado de pouco mais de 1000 átomos era suficiente para evitar efeitos de superfície significativos no comportamento da DOS local nos átomos centrais. Para este tamanho de aglomerado, também não se observava efeitos de ressonância, mesmo em átomos centrais de aglomerados simétricos. Não podíamos garantir, porém, que isto continuaria válido para o caso de sistemas metálicos, uma vez que era a primeira vez que estávamos estudando sistemas onde as bandas s e p dominam.

Para verificar a influência do tamanho do aglomerado nos cálculos com Al, construímos um aglomerado fcc cúbico com cerca de 1000 átomos, e calculamos a DOS local no átomo central e nas suas três primeiras vizinhanças. Neste cálculo, usamos o método RS-LMTO-ASA, mas fizemos apenas uma iteração, usando, para o potencial inicial, os parâmetros já convergidos no método LMTO-ASA de espaço k. Não nos interessava um cálculo muito preciso, uma vez que estávamos apenas verificando qual era o tamanho ideal para o aglomerado. Os resultados obtidos estão na fig. IV.1. Verificamos que tanto no átomo central como nos vizinhos aparecem oscilações espúrias na DOS local devido a efeitos de superfície, porém estas oscilações são acentuadas no átomo central, por efeitos de ressonância.

A partir dos resultados apresentados na fig. IV.1, podemos concluir que um aglomerado de 1000 átomos é muito pequeno para representar bem a DOS local no Al. Construímos, então, um novo aglomerado cúbico de 2000 átomos, e calculamos a DOS local no átomo central e nas quatro primeiras vizinhanças. Estes resultados estão na fig. IV.2. Podemos notar que os efeitos de ressonância no átomo central desaparecem, mas que as oscilações devidas aos efeitos de superfície ainda aparecem em átomos mais próximos à superfície, especialmente naquele situado na quarta vizinhança do átomo central.

fig. IV.1: Densidade de estados local no átomo central e suas três primeiras vizinhanças em um aglomerado de Al-fcc com cerca de 1000 átomos.

fig. IV.2: Densidade de estados local no átomo central e suas quatro primeiras vizinhanças em um aglomerado de Al-fcc com cerca de 2000 átomos.

Finalmente, construímos um aglomerado cúbico de 3000 átomos. Neste aglomerado, calculamos as DOS locais para o átomo central e mais quatro vizinhanças. Podemos verificar na fig. IV.3, onde estão estes resultados, que os efeitos de superfície praticamente desaparecem para um aglomerado deste tamanho.

fig. IV.3: Densidade de estados local no átomo central e suas quatro primeiras vizinhanças em um aglomerado de Al-fcc com cerca de 3000 átomos.

Apesar dos resultados de DOS local obtidos com o aglomerado de 3000 átomos serem significativamente melhores que os obtidos para aglomerados menores, verificamos que as quantidades integradas, como o momento de ordem zero (m^0), diferem por menos de milielétrons para os três aglomerados. Isto foi verificado integrando-se as DOS locais para cada um dos átomos dos três aglomerados apresentados nas figuras IV.1 IV.2 e IV.3 até a energia de Fermi de um deles e verificando-se a ocupação. Como a autoconsistência no método RS-LMTO-ASA é feita sobre os momentos das bandas (m^0 e m^2), é suficiente termos uma boa precisão para as quantidades integradas, não havendo necessidade de uma forma muito precisa para as DOS locais. Desta forma, não precisamos de um aglomerado muito grande nos nossos cálculos. Basta que ele tenha em torno de 1500 a 2000 átomos, e que não seja cúbico ou esférico, de forma a evitar efeitos de ressonância.

O aglomerado que usamos nos nossos cálculos tinha cerca de 1700 átomos, e foi construído fazendo-se, em um aglomerado cúbico, cortes esféricos em torno dos átomos centrais, nos quais seriam calculadas as densidades de estados locais (fig. II.7).

Tendo escolhido o aglomerado, a próxima etapa no estudo de vacâncias em Al era testar se com o método RS-LMTO-ASA conseguiríamos bons resultados para as densidades de estados locais, pois, como vimos no capítulo II, o método é válido apenas para energias em torno de $E_{V,RL}$. Para metais de transição, onde a banda d é dominante, os resultados obtidos eram bons, pois a banda d é geralmente estreita. No caso de metais, onde a banda s é importante, pode haver distorções nas DOS locais, uma vez que esta banda é geralmente larga. Para fazer este teste, comparamos os resultados relacionados nas figuras IV.1, IV.2 e IV.3 com os obtidos por Moruzzi⁴⁰ através de métodos autoconsistente de espaço k, de confiabilidade conhecida. Estes resultados estão na fig. IV.4. Observando a fig. IV.4, podemos concluir que estamos obtendo uma boa descrição para as DOS locais no Al, apesar da aproximação de primeira ordem em $E-E_V$ aqui utilizada.

fig. IV.4: Densidade de estados local obtida para o Al através do método RS-LMTO-ASA e através de cálculos de espaço k ⁴⁰

Após escolhermos o aglomerado e verificarmos que o método descrevia com sucesso as DOS locais numa faixa razoável de energia, o próximo passo era verificar se poderíamos tratar com sucesso esferas vazias no espaço direto. Para tanto, estudamos um sistema cristalino simples, cujos cálculos também poderiam ser feitos no espaço k , possibilitando uma comparação entre os resultados. O sistema escolhido foi o Al_3Vac , que é uma fcc cuja cela unitária possui uma vacância no vértice e três Al, cada um no centro de uma face ligada ao vértice. Na tabela IV.1 mostramos a convergência dos parâmetros de potencial nos sítios da vacância e dos Al. Apresentamos também os resultados obtidos no espaço recíproco

através do método LMTO-ASA. Observando estes resultados, verificamos que a concordância entre o LMTO-ASA de espaço k e o RS-LMTO-ASA é bastante razoável. Nos cálculos parametrizados, os parâmetros de potencial nos sítios do cristal são obtidos a partir de parâmetros dos elementos puros. Obviamente, isto não pode ser feito para a vacância, pois a ocupação, que é um parâmetro de potencial, é nula para uma vacância "pura", enquanto que em Al_3Vac ela é quase de 1 elétron.

TABELA IV.1 - Parâmetros de potencial para Al_3Vac obtidos através do RS-LMTO-ASA e do LMTO-ASA de espaço k

sítio	RS-LMTO-ASA				LMTO-ASA		
	banda	P	$m^{(0)}$	$m^{(2)}$	P	$m^{(0)}$	$m^{(2)}$
Vac.	s	1,427	0,415	0,0154	1,421	0,396	0,0143
	p	2,257	0,441	0,0117	2,256	0,459	0,0139
	d	3,158	0,153	0,0027	3,157	0,157	0,0024
Al	s	3,814	1,267	0,0364	3,818	1,238	0,0378
	p	3,607	1,213	0,0265	3,608	1,233	0,0287
	d	3,229	0,183	0,0033	3,227	0,188	0,0033

Os resultados apresentados até agora levam a crer que o método RS-LMTO-ASA é confiável para tratar metais e esferas vazias. Podemos, então passar ao estudo do sistema no qual estamos interessados, que é a monovacância em Al. Como vimos no capítulo anterior, primeiramente temos que fazer a autoconsistência no Al cristalino puro, determinando assim a energia de Fermi e os parâmetros de potencial para o "bulk" no qual vamos criar a monovacância. Estes resultados estão na tabela IV.2.

TABELA IV.2: Parâmetros de potencial para o Al-fcc convergidos através do método RS-LMTO-ASA

banda	P	$m^{(0)}$	$m^{(2)}$
s	3,802	1,202	0,0572
p	3,579	1,440	0,0450
d	3,237	0,359	0,0074
Energia de Fermi = -0,109 Ry			

Tendo obtido a energia de Fermi e os parâmetros de potencial para o "bulk" de Al, passamos ao estudo da monovacância. Neste caso, usamos o mesmo aglomerado de 1700 átomos utilizado nos cálculos cristalinos, onde o átomo central foi substituído por uma esfera vazia. Para o "bulk" de Al, usamos, como escolha inicial, parâmetros de potencial do Al fcc puro, obtidos com o RS-LMTO-ASA (tabela IV.2). Para a vacância, usamos inicialmente os parâmetros de potencial da vacância em Al_3Vac , também convergidos através do RS-LMTO-ASA (tabela IV.1). Como mencionamos no capítulo II, primeiramente convergimos os parâmetros de potencial da vacância, integrando as bandas até a energia de Fermi do Al puro, mantendo fixo o potencial nos demais átomos. Quando não houve mais variações nos parâmetros da vacância, passamos a convergir a vacância mais os primeiros vizinhos, e assim sucessivamente. Os momentos de ordem zero (ocupações), que são os parâmetros mais sensíveis, foram convergidos até milésimos de elétron. Quando foi acrescentada a quarta camada de vizinhos, não houve mais mudanças significativas nos parâmetros, ou seja, chegou-se à convergência. Neste processo, só precisamos calcular as DOS locais para um átomo de cada camada de vizinhos, pois elas são as mesmas para os átomos de uma mesma camada. Na fig.IV.5, mostramos uma rede fcc na qual assinalamos o sítio central, no qual estaria a vacância, e suas cinco primeiras vizinhanças. Os resultados para o processo autoconsistente são apresentados na tabela IV.3.

fig. IV.5: Representação das cinco primeiras vizinhanças de uma vacância numa rede fcc. As coordenadas estão em unidades de parâmetros de rede.

TABELA IV.3: Parâmetros de potencial convergidos através do método RS-LMTO-ASA para vacância e quatro primeiras vizinhanças, no sistema Al-monovacância

sítio	banda	P	$m^{(0)}$	$m^{(2)}$
Vacância	s	1,385	0,357	0,0128
	p	2,237	0,411	0,0116
	d	3,151	0,150	0,0026
1º vizinho	s	3,804	1,217	0,0527
	p	3,580	1,364	0,0390
	d	3,273	0,306	0,0061
2º vizinho	s	3,803	1,219	0,0580
	p	3,581	1,441	0,0439
	d	3,238	0,354	0,0069
3º vizinho	s	3,802	1,211	0,0572
	p	3,584	1,451	0,0449
	d	3,238	0,355	0,0072
4º vizinho	s	3,801	1,202	0,0572
	p	3,579	1,440	0,0450
	d	3,237	0,358	0,0074

Uma das formas de analisar como a vacância afeta o "bulk" de Al é verificar como a carga se distribui na região da vacância. Podemos calcular, a partir dos resultados da tabela IV.3, as transferências de carga para a vacância e para os átomos das quatro primeiras vizinhanças. Isto é feito somando-se as ocupações m^o para cada átomo e para a vacância e subtraindo-se, em cada caso, a carga de valência, que é 3 para o Al e zero para a vacância. Estes resultados estão na tabela IV.4, onde colocamos também os valores obtidos para Al_3Vac , para compararmos os dois resultados.

TABELA IV.4: Transferências de carga em Al-monovacância e Al_3Vac

	Vac.	1° viz.	2° viz.	3° viz.	4° viz.
Al-monovac.	0,919	-0,113	0,014	0,017	0,000
	Vac	Al			
Al_3Vac	1,009	-0,336			

Pela tabela IV.4, verificamos que a transferência de carga para a vacância em Al foi por volta de 1 elétron, como no caso de Al_3Vac . O mesmo não ocorre com o Al, cuja transferência de carga é de 0,3 em Al_3Vac , e de 0,1 nos primeiros vizinhos da vacância. Esta diferença deve-se ao fato que, no caso de Al_3Vac , cada Al contribui com $\frac{1}{3}$ da carga da vacância, enquanto que no caso da monovacância em Al, cada Al da primeira vizinhança contribui com $\frac{1}{12}$ da carga da vacância, sendo que a carga restante é distribuída para os segundos, terceiros e quartos vizinhos. É interessante notar que ocorre uma oscilação no sinal da transferência de carga, que é positiva para a vacância, negativa para o primeiro vizinho, e novamente positiva para o segundo vizinho.

Através do cálculo de estrutura eletrônica, cujos resultados apresentamos na tabela IV.3, podemos finalmente obter o tensor GCE em um átomo de Al situado na primeira vizinhança da vacância. Para tanto, calculamos as ocupações e ocupações cruzadas para os

elétrons de valência neste átomo. Estes resultados estão na tabela IV.5. Podemos observar que as ocupações para o orbital p são da ordem de décimos de elétron, e as ocupações d são da ordem de centésimos de elétron. Para as ocupações cruzadas, temos dois termos da ordem de milésimos de elétron, e os termos restantes, por serem menores que 10^{-5} elétrons, são zero dentro da nossa precisão, que é de milielétrons.

Com os valores das ocupações transcritos na tabela IV.5, podemos então calcular os termos do tensor GCE. Como vimos no capítulo III, podemos separar as componentes do tensor GCE em uma parte radial, que nos permite avaliar a ordem de grandeza destas componentes, e uma parte angular, que nos informa como a carga é distorcida no núcleo prova. É interessante separarmos as componentes p e d do tensor, para comparar estas duas contribuições. Não levamos em conta a componente s, pois ela praticamente não contribui para o GCE no núcleo em sistemas metálicos³. Na tabela IV.6, mostramos as componentes p e d diagonalizadas do tensor GCE para o núcleo prova, separando a parte angular da parte radial. Para a parte angular do GCE, temos precisão de milésimos, mas os resultados são apresentados até décimos de milésimos para termos uma melhor estimativa do arredondamento. Pelos resultados da tabela IV.6, podemos observar que a contribuição angular é semelhante para as bandas p e d, mas a contribuição radial p é significativamente maior que a d. Isto significa que as ocupações p e d se distorcem de maneira semelhante, e nas mesmas direções; contudo, a componente p do GCE deve ser muito maior, uma vez que a integral radial p é maior.

TABELA IV.5: Valores de n_{ij} para o átomo prova de Al situado na primeira vizinhança da vacância no sistema Al-monovacância.

n_{ij}	Al
n_x	0,225
n_y	0,225
n_z	0,225
n_{xy}	0,033
n_{yz}	0,041
n_{xz}	0,041
$n_x^2 - y^2$	0,018
$n_{3z^2 - r^2}$	0,018
$n_{x,y}$	-0,004
$n_{x,z}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{y,z}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{xy,yz}$	zero ($\approx 10^{-7}$)
$n_{xy,zx}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{xy,x^2 - y^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{yx,3x^2 - r^2}$	0,006
$n_{yz,zx}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{yz,x^2 - y^2}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{yz,3z^2 - r^2}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{zx,x^2 - y^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{zx,3z^2 - r^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$	zero ($\approx 10^{-5}$)

TABELA IV.6: Parte angular e radial das componentes p e d do tensor GCE diagonalizado para o primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância

componente	Radial (10^{-30} m^{-3})	Angular	
p	$I_{pp} = 15,13$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0039 (-1,1,0) -0,0157 (0,0,1) 0,0196 (1,1,0)
d	$I_{dd} = 0,66$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0154 (-1,1,0) -0,0166 (0,0,1) 0,0320 (1,1,0)

Na tabela IV.7 mostramos as componentes do tensor GCE para os orbitais p, d e total calculadas no núcleo prova. Podemos verificar que a componente p é realmente a maior, e o GCE total é praticamente a soma das componentes p e d, o que já podíamos esperar, uma vez que as partes angulares dos GCE para as duas bandas são praticamente iguais. Podemos verificar que a direção de maior GCE é a que liga a monovacância ao núcleo prova de Al.

TABELA IV.7: Termos do tensor GCE para as componentes p, d e total para o Al primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância

Termo de GCE (10^{20} V/m^2)	p	d	total
V_{xx}	-0,68 (-1,1,0)	-0,08 (-1,1,0)	-0,77 (-1,1,0)
V_{yy}	-2,73 (0,0,1)	-0,09 (0,0,1)	-2,82 (0,0,1)
V_{zz}	3,42 (1,1,0)	0,17 (1,1,0)	3,57 (1,1,0)

Na tabela IV.8, comparamos nossos resultados com experimentais, obtidos através de NMR^(16,17). Podemos observar uma concordância bastante razoável entre os dois resultados. Como vimos, o GCE é uma das grandezas hiperfinas mais sensíveis à distorção eletrônica determinada a partir do cálculo de banda, uma vez que depende de diferenças pequenas (≈ 0.01 elétrons) entre as ocupações de orbitais com diferentes simetrias. A excelente concordância obtida mostra que o RS-LMTO-ASA, apesar de implementado no espaço direto, tem precisão suficiente para o cálculo desta grandeza.

TABELA IV.8: Componente máxima do tensor GCE (V_{zz}) e parâmetro de assimetria (η) obtidos experimentalmente^(16,17) e através do RS-LMTO-ASA, para o Al primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância. Os valores experimentais de V_{zz} estão em módulo

	RS-LMTO-ASA	Experimentais
$V_{zz} (10^{20} \text{ V/m}^2)$	3,57 (1,1,0)	4,0 (1,1,0)
η	0,57	0,65

Na próxima seção, mostraremos os resultados obtidos para a monovacância em Cu. O estudo deste sistema é interessante, pois além de resultados experimentais^(16,18), temos também teóricos, obtidos através do KKR-GF³⁴, para compararmos com os nossos. Além disto, é interessante compararmos os resultados com os obtidos para o Al, e verificarmos se certas propriedades se repetem, como por exemplo, a intercalação de sinais nas transferências de carga.

IV.2 - Estudo de monovacância em Cu

Para o caso da monovacância em Cu, usamos o mesmo aglomerado do Al-fcc, apenas corrigindo para o parâmetro de rede do Cu. Usamos para o "bulk" os parâmetros do Cu-fcc convergidos pelo LMTO-ASA de espaço k, e para a vacância usamos inicialmente os parâmetros convergidos da monovacância em Al, relacionados na tabela IV.3. Como no caso do Al, quando acrescentamos a quarta camada de vizinhos não houve mais variação significativa dos parâmetros de potencial, ou seja, chegou-se à convergência. Na tabela IV.9 mostramos os resultados obtidos ao final do processo.

TABELA IV.9: Parâmetros de potencial convergidos através do método RS-LMTO-ASA para vacância e quatro primeiras vizinhanças, no sistema Cu-monovacância

sítio	banda	P	$m^{(0)}$	$m^{(2)}$
Vacância	s	1,374	0,377	0,0074
	p	2,232	0,391	0,0061
	d	3,146	0,158	0,0015
1° vizinho	s	4,702	0,701	0,0192
	p	4,427	0,659	0,0127
	d	3,892	9,536	0,0506
2° vizinho	s	4,701	0,724	0,0202
	p	4,438	0,735	0,0143
	d	3,897	9,549	0,0564
3° vizinho	s	4,402	0,721	0,0209
	p	4,437	0,735	0,0149
	d	3,892	9,553	0,0570
4° vizinho	s	4,699	0,714	0,0209
	p	4,433	0,732	0,0152
	d	3,892	9,554	0,0573
"bulk"	s	4,695	0,714	0,0209
	p	4,431	0,732	0,0152
	d	3,892	9,554	0,0572
Energia de Fermi = -0,083 Ry				

A partir dos resultados da tabela IV.9, podemos obter as transferências de carga para a vacância e seus quatro primeiro vizinhos ao final do processo autoconsistente. Para tanto, soma-se as ocupações $m^{(o)}$ em cada átomo e subtrai-se a carga de valência, que é 0 para a vacância, e 11 para o Cu. Os resultados estão na tabela IV.10. Nesta mesma tabela colocamos, para comparação, as transferências de carga obtidas no caso do Al. Podemos observar que em ambos os casos ocorre uma transferência de carga da ordem de 0,9 elétrons para a vacância, e esta carga vem do primeiro vizinho. O primeiro vizinho, também em ambos os casos, cede carga para o segundo e para o terceiro vizinho. A intercalação dos sinais de transferência de carga, positivo para vacância, negativo para o primeiro vizinho e de novo positivo para o segundo vizinho, é observada também em cálculos de estrutura eletrônica de impurezas em metais.

TABELA IV.10: Transferências de carga em Cu-monov. e Al-monov.

sistema	Vac.	1° viz.	2° viz.	3° viz.	4° viz.
Cu-monovac.	0,927	-0,108	0,008	0,010	0,000
Al-monovac.	0,919	-0,113	0,014	0,017	0,000

A partir do cálculo de estrutura eletrônica, podemos calcular o GCE para o átomo de Cu situado na primeira vizinhança da vacância. Para tanto, temos que obter as ocupações p e d, e as ocupações cruzadas para este átomo. Estes valores estão relacionados na tabela IV.11. A partir destes resultados, podemos observar que as ocupações p são da ordem de centésimos, ou seja, são menores que para o Al, onde as ocupações p eram da ordem de décimos. As ocupações d, como para o Al, são da ordem de centésimos, e para as ocupações cruzadas temos três termos mais significativos, um da ordem de centésimos, e os outros dois da ordem de milésimos. Os demais termos cruzados são da ordem de 10^{-5} , e portanto são nulos dentro da precisão do método LMT0-ASA.

TABELA IV.11: Valores de n_{ij} para o átomo prova de Cu situado na primeira vizinhança da vacância no sistema Cu-monovacância.

n_{ij}	Cu
n_x	0,065
n_y	0,065
n_z	0,065
n_{xy}	0,018
n_{yz}	0,018
n_{xz}	0,018
$n_{x^2-y^2}$	0,013
$n_{3z^2-r^2}$	0,013
$n_{x,y}$	-0,011
$n_{x,z}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{y,z}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{xy,yz}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{xy,zx}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
n_{xy,x^2-y^2}	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{yx,3z^2-r^2}$	0,004
$n_{yz,zx}$	0,001
n_{yz,x^2-y^2}	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{yz,3z^2-r^2}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
n_{zx,x^2-y^2}	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{zx,3z^2-r^2}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)

Através dos resultados obtidos para ocupações p e d, e também para as ocupações cruzadas, podemos calcular as componentes do tensor GCE. Na tabela IV.12 estão os resultados para as partes angulares das componentes p e d do tensor GCE no átomo vizinho à vacância. Podemos observar que os termos angulares p e d são da mesma ordem de grandeza, o que significa que estas bandas se distorcem de maneira semelhante.

TABELA IV.12: Parte angular das componentes p e d do tensor GCE para o primeiro vizinho da vacância em Cu-monovacância

Termo angular do GCE	p	d
Δ_{xx}	-0,0002	0,0001
Δ_{yy}	zero	zero
Δ_{zz}	0,0002	-0,0001
Δ_{xy}	0,0325	-0,0689
Δ_{yz}	zero	zero
V_{zx}	zero	zero

Como mencionamos na seção anterior, a parte angular do tensor GCE está relacionada com a distorção da carga eletrônica, enquanto que a parte radial nos dá o peso desta distorção próximo ao núcleo. Para sabermos em que direções estas distorções ocorrem, diagonalizamos a parte angular das componentes p e d do tensor GCE da tabela IV.13. É interessante observar, a partir dos resultados obtidos, que as componentes d do tensor estão nas mesmas direções que as p, mas estão no sentido contrário. No caso do Al, estas duas componentes estavam no mesmo sentido. Podemos verificar também, que V_{yy} é praticamente igual a V_{zz} , tanto para a componente p como para a d. Isto significa que a carga eletrônica no Cu se distorce com igual intensidade nas direções (1,1,0) e (1,-1,0) (fig. IV.6).

fig. IV.6: Direções de V_{xz} e V_{yy} no núcleo prova de Cu.

TABELA IV.13: Parte angular e radial das componentes p e d do tensor GCE diagonalizado para o primeiro vizinho da vacância em Cu-monovacância

componente	Radial (10^{-30} m^{-3})	Angular	
p	$I_{pp} = 49,47$	Δ_{xx}	0,0002 (0,0,1)
		Δ_{yy}	0,0325 (1,1,0)
		Δ_{zz}	-0,0326 (1,-1,0)
d	$I_{dd} = 53,32$	Δ_{xx}	-0,0001 (0,0,1)
		Δ_{yy}	-0,0106 (1,1,0)
		Δ_{zz}	0,0108 (1,-1,0)

Na tabela IV.14, mostramos os valores do tensor GCE p, d e total, onde podemos ver que as componentes p são cerca de três vezes maiores que as componentes d. Verificamos também que o GCE total é praticamente a soma das componentes p e d, o que era esperado, uma vez que elas estão nas mesmas direções. Podemos

observar que os valores de V_{yy} e V_{zz} para o GCE total diferem em 10^{18} V/m^2 . Dentro da precisão dos nossos resultados, que estimamos ser da ordem de 10^{19} V/m^2 , a partir das comparações dos resultados teóricos e experimentais para GCE no caso do Al (tabela IV.8), podemos dizer que V_{zz} e V_{yy} são iguais, a menos do sinal.

TABELA IV.14: Termos do tensor GCE para para as componentes p, d e total para o Cu primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância

Termo de GCE (10^{20} V/m^2)	p	d	total
V_{xx}	0,10 (0,0,1)	-0,05 (0,0,1)	0,05 (0,0,1)
V_{yy}	18,52 (1,1,0)	-4,67 (1,1,0)	13,85 (1,1,0)
V_{zz}	-18,62 (1,-1,0)	4,72 (1,-1,0)	-13,90 (1,-1,0)

Na tabela IV.15, comparamos nossos resultados com valores teóricos, obtidos através do KKR-GF³⁴, e valores experimentais, obtidos através de NMR^(16,18). Podemos verificar que obtivemos um V_{zz} negativo e na direção (1,-1,0), enquanto que os valores da literatura estão na direção (1,1,0), sendo que o teórico tem sinal positivo. Contudo, como discutimos anteriormente, dentro da precisão dos nossos resultados, V_{zz} e V_{yy} são iguais, e V_{yy} está na direção (1,1,0) e tem sinal positivo (tabela IV.14). Assim, podemos dizer que os valores que obtivemos para V_{zz} concordam com os experimentais na ordem de 10^{19} V/m^2 , e com os teóricos na ordem de 10^{20} V/m^2 , o que é bastante razoável. Não encontramos valores para η , teóricos ou experimentais, para compararmos com o nosso.

TABELA IV.15: Componente máxima do tensor GCE (V_{zz}) e parâmetro de assimetria (η) obtidos experimentalmente,^(16,18) através do KKR-GF³⁴ e através do RS-LMTO-ASA, para o Cu primeiro vizinho da vacância em Cu-monovacância. Os valores experimentais de V_{zz} estão em módulo

	RS-LMTO-ASA	KKR-GF	Experimentais
V_{zz} (10^{20} V/m ²)	-13,899 (1, -1,0)	11,3 (1, 1,0)	13,5 (1, 1,0)
η	0,99	—	—

Na próxima seção, estudaremos a divacância em Al, que é o primeiro defeito complexo que tratamos com o método RS-LMTO-ASA.

IV.3 - Divacância em Al

Do estudo feito nos dois sistemas: monovacância em Al e monovacância em Cu, podemos verificar que nossos resultados reproduzem de forma satisfatória valores experimentais e teóricos da literatura, quando eles existem, o que nos permite acreditar na confiabilidade do método. Encorajados por estes resultados, vamos estudar um sistema mais complexo, ou seja, a divacância em Al. O estudo deste sistema é interessante para sabermos se a introdução de mais uma vacância afeta significativamente a estrutura eletrônica na vizinhança.

No caso da divacância em Al, usamos o mesmo aglomerado utilizado no estudo de monovacância em Al e Cu, do qual retiramos dois átomos de Al, um no vértice da cela primitiva central, e outro no centro de uma face adjacente.

O cálculo autoconsistente de estrutura eletrônica é feito através do RS-LMTO-ASA, e o processo é semelhante ao que usamos para tratar monovacâncias, ou seja, calcula-se primeiro os parâmetros de potencial nas vacâncias de forma autoconsistente, mantendo-se fixos os do Al. Quando não houver mais mudanças nos parâmetros da vacância, começa-se a variar também os parâmetros dos átomos situados na primeira vizinhança da divacância, e assim sucessivamente. Para a monovacância, o cálculo era mais simples, pois todos os átomos de uma vizinhança tinham os mesmos parâmetros

de potencial e, desta forma, só precisávamos determinar a DOS local em um deles. No caso da divacância, existem mais do que um átomo não equivalente em cada vizinhança. Para exemplificar isto, mostramos, na fig. IV.7, os primeiros vizinhos da divacância. Para este caso, existem quatro átomos não equivalentes. A seguir, relacionamos, na tabela IV.16, o número de átomos não equivalentes e as quantidades de cada um deles em cada camada de vizinhos da divacância, até a quarta vizinhança. O custo computacional por iteração aumenta com o número de átomos não equivalentes, por exemplo, a autoconsistência da divacância + 1^{os} vizinhos é cinco vezes mais demorada que a da divacância, e a autoconsistência da divacância + 1^{os} e 2^{os} vizinhos é 7 vezes mais demorada que a da divacância. O processo, portanto, tem um custo computacional bem maior do que o da monovacância, onde só havia um átomo não equivalente por camada.

fig. IV.7 Representação dos primeiros vizinhos não equivalentes de uma divacância numa rede fcc. As coordenadas estão em unidades de parâmetros de rede.

TABELA IV.16: Átomos não equivalentes até a quarta vizinhança da divacância no sistema Al-divacância. As coordenadas são para um átomo representante de cada tipo, e estão em unidades de parâmetro de rede

Vizinhança	Tipo	Coordenadas	Quantidade
0 (vacância)	1	0,0 0,0 0,0	2
		0,5 0,5 0,0	
1	1	0,0 0,5 0,5	4
	2	0,5 -0,5 0,0	4
	3	-0,5 0,0 -0,5	8
	4	-0,5 -0,5 0,0	2
2	1	0,5 0,5 -1,0	4
	2	0,0 -1,0 0,0	4
3	1	1,0 -0,5 -0,5	4
	2	0,0 -0,5 1,0	8
	3	0,5 -1,0 0,5	8
	4	-0,5 -0,5 1,0	4
	5	-1,0 -0,5 0,0	8
4	1	1,5 -0,5 0,0	4
	2	-1,0 0,0 -1,0	8
	3	-1,0 -1,0 0,0	2

Para o cálculo de estrutura eletrônica em divacância em Al usamos, como parâmetros de entrada para as vacâncias, os resultados convergidos para a monovacância em Al, e para os átomos de Al usamos os parâmetros de potencial convergidos no espaço direto através do RS-LMTO-ASA cristalino. Foi feita a convergência dos parâmetros de potencial até a terceira vizinhança da divacância, com uma precisão da ordem de 0,0025 nas ocupações. Não convergimos as ocupações até milieletrons, pois neste caso as oscilações nos parâmetros $m^{(0)}$ são bem maiores que nos outros sistemas estudados, e uma precisão desta ordem tornaria o cálculo muito lento. Verificamos, porém, que isto afeta os GCE em 10^{18} V/m², e como os valores obtidos são da ordem de 10^{20} V/m², isto nos leva a erros em centésimos, o que é bastante razoável em

cálculos de GCE. Na tabela IV.17 mostramos os parâmetros de potencial convergidos no cálculo autoconsistente.

TABELA IV.17: Parâmetros de potencial convergidos através do método RS-LMTO-ASA para vacância e três primeiras vizinhanças, no sistema Al-divacância

Vizinhança	Tipo	banda	P	$m^{(0)}$	$m^{(2)}$
0	1	s	1,377	0,329	0,0113
		p	2,232	0,362	0,0100
		d	3,148	0,127	0,0022
1	1	s	3,809	1,228	0,0500
		p	3,580	1,277	0,0353
		d	3,229	0,260	0,0054
	2	s	3,806	1,228	0,0534
		p	3,583	1,367	0,0388
		d	3,234	0,303	0,0060
	3	s	3,805	1,223	0,0528
		p	3,584	1,372	0,0396
		d	3,234	0,304	0,0061
	4	s	3,805	1,219	0,0526
		p	3,582	1,370	0,0396
		d	3,234	0,305	0,0062
2	1	s	3,803	1,233	0,0592
		p	3,585	1,444	0,0443
		d	3,239	0,349	0,0067
	2	s	3,803	1,256	0,0583
		p	3,582	1,434	0,0438
		d	3,238	0,347	0,0068
3	1	s	3,802	1,224	0,0578
		p	3,587	1,460	0,0454
		d	3,238	0,346	0,0069
	2	s	3,800	1,218	0,0571
		p	3,585	1,457	0,0450
		d	3,238	0,349	0,0070
	3	s	3,801	1,219	0,0578
		p	3,583	1,449	0,0449
		d	3,237	0,349	0,0070
	4	s	3,801	1,216	0,0573
		p	3,582	1,449	0,0449
		d	3,237	0,349	0,0070
	5	s	3,802	1,216	0,0573
		p	3,583	1,449	0,0447
		d	3,237	0,350	0,0070

A partir das ocupações $m^{(a)}$, podemos, como no caso da monovacância em Al e em Cu, obter as transferências de carga na vacância e para todos os átomos não equivalentes até a terceira vizinhança. Estes resultados estão na tabela IV.18. Podemos verificar que a transferência de carga para cada uma das vacâncias foi de cerca de 0,8, portanto um pouco menor que no caso da monovacância, onde obtivemos por volta de 0,9 elétrons. A carga transferida para a vacância vem basicamente da primeira vizinhança, sendo que o átomo de Al mais próximo a ambas as vacâncias é o que cede mais carga, que é cerca de 0,2 elétrons, enquanto que os demais átomos cedem cerca de 0,1 elétrons, que é um valor bastante próximo ao do primeiro vizinho da monovacância em Al. Quanto aos segundos vizinhos da divacância, ambos recebem carga da primeira vizinhança, sendo que os mais próximos às duas vacâncias (tipo I) recebem por volta de 0,03 elétrons, e os demais, que estão mais próximos de apenas uma das vacâncias, recebem por volta de 0,007 elétrons. Os átomos da terceira vizinhança recebem, cada um deles, cerca de 0,02 elétrons, semelhante ao resultado obtido no caso da monovacância, menos os átomos tipo I, que são equidistantes das duas vacâncias. Estes últimos recebem cerca de 0,03 elétrons. Isto significa que o efeito de se introduzir uma nova vacância no Al afeta, basicamente, os átomos mais próximos de ambas as vacâncias, principalmente os da primeira e da segunda vizinhança. Aqui, como no caso da monovacância, os átomos da primeira vizinhança cedem elétrons não só para a própria, mas também para átomos mais distantes, ou seja, a transferência de carga oscila com a distância.

TABELA IV.18: Transferências de carga para átomos não equivalentes até a terceira vizinhança da divacância no sistema Al-divacância. As coordenadas são para um átomo representante de cada tipo, e estão em unidades de parâmetro de rede

Vizinhança	Tipo	Coordenadas	Quantidade	Transferência
0 (vacância)	1	0,0 0,0 0,0	2	0,818
		0,5 0,5 0,0		
1	1	0,0 0,5 0,5	4	-0,235
	2	0,5 -0,5 0,0	4	-0,102
	3	-0,5 0,0 -0,5	8	-0,101
	4	-0,5 -0,5 0,0	2	-0,106
2	1	0,5 0,5 -1,0	4	0,026
	2	0,0 -1,0 0,0	4	0,007
3	1	1,0 -0,5 -0,5	4	0,030
	2	0,0 -0,5 1,0	8	0,023
	3	0,5 -1,0 0,5	8	0,017
	4	-0,5 -0,5 1,0	4	0,014
	5	-1,0 -0,5 0,5	8	0,015

Tendo calculado a estrutura eletrônica na divacância em Al, podemos obter finalmente o GCE para os primeiros vizinhos da divacância. Como nos casos anteriores, calculamos primeiramente as ocupações p e d e as ocupações cruzadas nestes átomos provas, desprezando os termos até a ordem de 0,002 elétrons. Estes resultados estão na tabela IV.19. Observando os valores da tabela IV.19, podemos verificar que as ocupações p e d são da mesma ordem de grandeza para todos os átomos. Vemos também que para os átomos que estão em posições de simetrias conhecidas, ou seja, o átomo 1 e o 4 (fig. IV.7), as ocupações refletem estas simetrias. Para o átomo 1, a direção x é equivalente à direção -y, o que significa que n_x é igual a n_y , n_{xz} é igual a n_{yz} , $n_{x,z}$ é igual a $-n_{y,z}$ (dentro da precisão de 2,5 milielétrons), etc. Para o átomo 4, as direções x e y são equivalentes, e desta forma, n_x é igual a n_y , $n_{x,z}$ é igual a $n_{y,z}$, etc.

TABELA IV.19: Valores de n_{IJ} para os átomos provas de Al situados na primeira vizinhança da divacância no sistema Al-divacância.

n_J	1° Al	2° Al	3° Al	4° Al
n_x	0,216	0,227	0,226	0,226
n_y	0,217	0,224	0,234	0,226
n_z	0,206	0,233	0,227	0,233
n_{xy}	0,039	0,033	0,042	0,033
n_{yz}	0,030	0,041	0,042	0,042
n_{xz}	0,030	0,042	0,033	0,042
$n_{x^2-y^2}$	0,016	0,019	0,018	0,018
$n_{3z^2-r^2}$	0,016	0,018	0,018	0,018
$n_{x,y}$	0,005	zero	-0,003	zero
$n_{x,z}$	0,007	zero	-0,002	zero
$n_{y,z}$	-0,005	zero	0,002	zero
$n_{xy,yz}$	0,002	zero	-0,002	zero
$n_{xy,zx}$	zero	zero	zero	zero
n_{xy,x^2-y^2}	zero	zero	zero	zero
$n_{yx,3x^2-r^2}$	zero	zero	zero	zero
$n_{yz,zx}$	zero	zero	zero	-0,002
n_{yz,x^2-y^2}	0,004	zero	zero	zero
$n_{yz,3z^2-r^2}$	-0,003	zero	zero	zero
n_{zx,x^2-y^2}	0,004	zero	-0,004	zero
$n_{zx,3z^2-r^2}$	0,002	zero	zero	zero
$n_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$	zero	0,002	zero	zero

Com os resultados da tabela IV.19, podemos então calcular o tensor GCE para os primeiros vizinhos da divacância. Primeiramente, como no caso da monovacância, mostramos as partes angulares diagonalizadas e as radiais para as componentes p e d do tensor (tabela IV.20). Podemos verificar que as partes radiais são praticamente iguais para todos os átomos. Além disto, elas são semelhantes às integrais radiais nos sítios de Al no caso da monovacância e do próprio "bulk". Isto ocorre porque a integral radial depende basicamente do comportamento do orbital $\varphi_{RL,p}(r)$ próximo ao núcleo, ou seja, do número atômico do átomo prova e, para variações pequenas da cela de Wigner-Seitz, ela não varia de forma significativa. Verificamos também que, como I_{pp} é por volta de 30 vezes maior que I_{dd} , a componente p do GCE deve ser maior que a componente d. Quanto à parte angular, podemos ver que ela é da mesma ordem de grandeza para todos os átomos, mas é um pouco maior para o átomo 1, que é o mais próximo de ambas as vacâncias. Pelos resultados da tabela IV.20, podemos verificar que a imprecisão de 2,5 milielétrons nas ocupações afeta basicamente as direções do GCE, embora tenhamos verificado que os valores de V_{ij} só sejam afetados em centésimos.

Com os valores da tabela IV.19, obtivemos o tensor GCE. Na tabela IV.21 mostramos estes resultados, pelos quais podemos ver que o primeiro átomo possui o maior V_{xx} , que é cerca de duas vezes os dos demais átomos. Os valores de V_{ij} são muito próximos aos obtidos para a monovacância, que são, aproximadamente $-0,8 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$, $-3 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ e $3,5 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$, para $ij = xx, yy$ e zz , respectivamente. Isto significa que cada átomo na primeira vizinhança da divacância não sente de forma tão intensa a vacância à qual não está mais próximo. Como o átomo 1 é equidistante das duas vacâncias, sua estrutura eletrônica é igualmente afetada pelas duas. O átomo 4, que está alinhado com as duas vacâncias (fig. IV.7), é o que possui valores para as componentes do GCE mais próximos às obtidas no caso da monovacância.

TABELA IV.20: Parte angular e radial das componentes p e d do tensor GCE diagonalizado para os primeiros vizinhos da divacância em Al-divacância

Átomo	componente	Radial (10^{-30} m^{-3})	Angular	
1° Al	p	$I_{pp} = 15,29$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0140 (-0,8 , 1,0 , -1,0) -0,0262 (1,0 , 0,9 , 0,1) 0,0401 (-0,6 , 0,5 , 1,0)
	d	$I_{dd} = 0,66$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0114 (1,0 , 0,9 , 0,1) -0,0248 (-0,8 , 1,0 , -0,9) 0,0362 (-0,5 , 0,5 , 1,0)
2° Al	p	$I_{pp} = 15,19$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0072 (1,0 , -0,7 , 0,0) -0,0150 (0,0 , 0,0 , 1,0) 0,0252 (0,7 , 1,0 , 0,0)
	d	$I_{dd} = 0,66$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0027 (0,6 , 1,0 , 0,0) -0,0150 (0,0 , 0,0 , 1,0) 0,0207 (1,0 , -0,6 , 0,0)
3° Al	p	$I_{pp} = 15,20$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	0,0062 (-0,4 , -0,4 , 1,0) 0,0140 (1,0 , 0,3 , 0,5) -0,0202 (-0,4 , 1,0 , 0,3)
	d	$I_{dd} = 0,66$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0091 (-0,9 , 0,4 , 1,0) -0,0220 (0,2 , 1,0 , -0,2) 0,0321 (1,0 , 0,0 , 0,9)
4° Al	p	$I_{pp} = 15,18$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	0,0031 (1,0 , 1,0 , 0,0) 0,0121 (1,0 , -1,0 , 0,0) -0,0150 (-0,1 , 0,1 , 1,0)
	d	$I_{dd} = 0,66$	Δ_{xx} Δ_{yy} Δ_{zz}	-0,0016 (-0,9 , 1,0 , 0,0) 0,0186 (1,0 , 0,9 , 0,0) -0,0190 (0,0 , 0,0 , 1,0)

TABELA 21: Termos do tensor GCE para os Al primeiros vizinhos da divacância em Al-divacância

Átomo	Termo de GCE (10^{20}V/m^2)		η
1° Al	V_{xx}	-2,596 (-0,8 , 1,0 , -1,0)	0,29
	V_{yy}	-4,620 (1,0 , 0,9 , 0,1)	
	V_{zz}	7,077 (-0,6 , 0,5 , 1,0)	
2° Al	V_{xx}	-1,142 (1,0 , -0,7 , 0,0)	0,36
	V_{yy}	-2,711 (0,0 , 0,0 , 1,0)	
	V_{zz}	4,396 (0,7 , 1,0 , 0,0)	
3° Al	V_{xx}	1,046 (-0,4 , -0,4 , 1,0)	0,43
	V_{yy}	2,589 (1,0 , 0,25 , 0,5)	
	V_{zz}	-3,630 (-0,4 , 1,0 , 0,25)	
4° Al	V_{xx}	0,644 (1,0 , 1,0 , 0,0)	0,54
	V_{yy}	2,110 (1,0 , -1,0 , 0,0)	
	V_{zz}	-2,730 (0,0 , 0,0 , 1,0)	

Pela fig. IV.7, verificamos que, a menos de imprecisões devido ao erro nas ocupações, V_{zz} no átomo 1 aponta na direção que liga este átomo ao centro da divacância, e no átomo 4, que está alinhado com as duas vacâncias, temos V_{zz} na direção $\hat{z}$, e V_{xx} na direção das vacâncias. Se compararmos com o resultado obtido para a monovacância, vemos que o efeito de se introduzir mais uma vacância é diminuir a componente do tensor GCE na direção entre a vacância e o átomo prova.

A partir dos resultados acima, verificamos que a introdução de mais uma vacância no Al só afeta de forma um pouco mais significativa os átomos que estejam próximos às duas vacâncias. Para os demais, os resultados são muito parecidos com os da monovacância, ou seja, eles são mais afetados pela vacância mais próxima, sendo muito pequeno o efeito da mais distante.

Na próxima seção, estudamos como uma vacância afeta um núcleo prova de Cd situado na sua primeira vizinhança, num "bulk" de Al. Este sistema é muito interessante do ponto de vista experimental, uma vez que as medidas de GCE obtidas através de PAC são geralmente feitas em núcleos prova de Cd.

IV.4 - Estudo de monovacância em Al com núcleo prova de Cd

O estudo de um defeito do tipo Cd-vacância é um pouco mais complexo que um do tipo vacância-vacância, como o que estudamos na seção anterior. Isto porque o número de átomos não equivalentes em cada vizinhança do Cd-vacância é maior, devido à perda de simetria ocasionada pela introdução do Cd. Na fig. IV.8, mostramos os 7 átomos não equivalentes na primeira vizinhança do Cd-monovacância. Podemos que observar que temos dois átomos não equivalentes no defeito (Cd e monovacância) e sete na primeira vizinhança, enquanto que, no caso da divacância, tínhamos um átomo não equivalente no defeito, e quatro na primeira vizinhança. Ou seja, um cálculo envolvendo o defeito e a primeira vizinhança é 1,8 vezes mais demorado que o da divacância, e 4,5 vezes mais demorado que o da monovacância, onde tínhamos um átomo não equivalente por camada. Na tabela IV.22, mostramos os átomos não equivalentes e as quantidades de cada um deles até a segunda vizinhança do Cd-monovacância.

fig. IV.8 Representação dos primeiros vizinhos não equivalentes do Cd-monovacância numa rede fcc. As coordenadas estão em unidades de parâmetros de rede.

TABELA IV.22: Átomos não equivalentes até a segunda vizinhança do Cd-vacância no centro de uma rede fcc de Al. As coordenadas são para um átomo representante de cada tipo, e estão em unidades de parâmetro de rede.

Vizinhança	Tipo	Coordenadas	Quantidade
0	Cd vac.	1 0,0 0,0 0,0	1
		2 0,5 0,5 0,0	1
1	1	0,0 0,5 0,5	4
	2	0,5 -0,5 0,0	2
	3	0,0 1,0 0,0	2
	4	-0,5 0,0 -0,5	4
	5	1,0 0,5 -0,5	4
	6	-0,5 -0,5 0,0	1
	7	1,0 1,0 0,0	1
2	1	0,0 0,0 -1,0	2
	2	0,5 0,5 -1,0	2
	3	0,0 -1,0 0,0	2
	4	0,5 1,5 0,0	2

No cálculo de estrutura eletrônica do sistema Cd-vacância em Al, usamos, como parâmetros de potencial de entrada para a vacância, os resultados convergidos para a monovacância em Al. Para o Cd, usamos os parâmetros de potencial obtidos num cálculo "single-site" para uma impureza de Cd num aglomerado de Al. Para os átomos de Al, usamos os parâmetros convergidos no espaço direto através do RS-LMTO-ASA cristalino. Na tabela IV.23, mostramos estes resultados convergidos para o Cd-monovacância e suas duas primeiras vizinhanças.

A partir dos valores de $m^{(o)}$ relacionados na tabela IV.23, podemos obter as transferências de carga no Cd, na monovacância, e nas duas primeiras vizinhanças do Cd-monovacância. Estes resultados estão na tabela IV.24. Podemos verificar que a transferência de carga para a vacância foi de cerca de 0,9, que é o mesmo valor obtido no sistema Al-monovacância. A carga cedida pelo Cd, cerca de 0,2, foi aproximadamente o dobro da cedida pelo Al primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância, que perdia por volta de 0,11 elétrons. Analisando a primeira vizinhança do Cd-vacância, podemos verificar que os átomos mais próximos da vacância (1, 3, 5, e 7) cedem mais elétrons que os demais, que estão mais próximos do Cd.

TABELA IV.23: Parâmetros de potencial convergidos através do método RS-LMTO-ASA para Cd-vacância e duas primeiras vizinhanças, no sistema Cd-vacância em Al

Vizinhança	Tipo	banda	P	$m^{(s)}$	$m^{(2)}$
0	1	s	5,761	0,943	0,0408
		p	5,493	0,982	0,0293
		d	4,906	9,884	0,0411
	2	s	1,383	0,356	0,0133
		p	2,237	0,417	0,0125
		d	3,150	0,149	0,0030
2	1	s	3,806	1,217	0,0543
		p	3,583	1,368	0,0411
		d	3,233	0,304	0,0072
	2	s	3,804	1,223	0,0597
		p	3,585	1,440	0,0452
		d	3,238	0,348	0,0079
	3	s	3,804	1,217	0,0529
		p	3,582	1,378	0,0397
		d	3,234	0,310	0,0062
	4	s	3,802	1,216	0,0589
		p	3,584	1,439	0,0460
		d	3,237	0,343	0,0080
	5	s	3,804	1,216	0,0526
		p	3,583	1,384	0,0398
		d	3,234	0,309	0,0062
	6	s	3,802	1,210	0,0582
		p	3,582	1,436	0,0460
		d	3,236	0,342	0,0081
	7	s	3,804	1,219	0,0531
		p	3,583	1,380	0,0397
		d	3,234	0,309	0,0062
3	1	s	3,801	1,212	0,0574
		p	3,581	1,443	0,0447
		d	3,237	0,354	0,0071
	2	s	3,803	1,219	0,0582
		p	3,584	1,454	0,0446
		d	3,239	0,359	0,0071
	3	s	3,799	1,203	0,0568
		p	3,575	1,425	0,0441
		d	3,235	0,350	0,0071
	4	s	3,803	1,221	0,0571
		p	3,588	1,465	0,0451
		d	3,239	0,356	0,0070

TABELA IV.24: Transferência de carga em átomos não equivalentes até a segunda vizinhança do Cd-vacância em Al. As coordenadas são para um átomo representante de cada tipo, e estão em unidades de parâmetro de rede

Vizinhança		Tipo	Coordenadas			Quantidade	Transferência
0	Cd	1	0,0	0,0	0,0	1	-0,190
	vac.	2	0,5	0,5	0,0	1	0,922
1		1	0,0	0,5	0,5	4	-0,111
		2	0,5	-0,5	0,0	2	0,011
		3	0,0	1,0	0,0	2	-0,094
		4	-0,5	0,0	-0,5	4	-0,001
		5	1,0	0,5	-0,5	4	-0,092
		6	-0,5	-0,5	0,0	1	-0,012
		7	1,0	1,0	0,0	1	-0,092
2		1	0,0	0,0	-1,0	2	0,008
		2	0,5	0,5	-1,0	2	0,032
		3	0,0	-1,0	0,0	2	-0,021
		4	0,5	1,5	0,0	2	0,043

Através do cálculo de estrutura eletrônica, podemos então calcular o GCE no núcleo prova de Cd. Como nas seções anteriores, calculamos inicialmente as ocupações e ocupações cruzadas no Cd, cujos resultados são mostrados na tabela IV.25. Observando os valores da tabela IV.25, podemos verificar que os termos mais significativos são as ocupações d, que são da ordem de 1 elétron. Contudo, esta banda não deve se distorcer muito, uma vez que as diferenças entre estas ocupações são da ordem de milielétrons. As ocupações p são da ordem de décimos de elétron, mas as diferenças entre elas são da ordem de centésimos, ou seja, a banda p se distorce mais do que a banda d. Quanto às ocupações cruzadas, dois termos são da ordem de milésimos, e os demais são nulos dentro da nossa precisão.

TABELA IV.25: Valores de n_{ij} para o átomo prova de Cd situado na primeira vizinhança da vacância no sistema Al-monovacância.

n_{ij}	Cd
n_x	0,161
n_y	0,161
n_z	0,170
n_{xy}	0,988
n_{yz}	0,987
n_{xz}	0,987
$n_{x^2-y^2}$	0,990
$n_{3z^2-r^2}$	0,991
$n_{x,y}$	-0,006
$n_{x,z}$	zero ($\approx 10^{-4}$)
$n_{y,z}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{xy,yz}$	zero ($\approx 10^{-5}$)
$n_{xy,zx}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
n_{xy,x^2-y^2}	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{yx,3z^2-r^2}$	-0,001
$n_{yz,zx}$	0,001
n_{yz,x^2-y^2}	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{yz,3z^2-r^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
n_{zx,x^2-y^2}	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{zx,3z^2-r^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)
$n_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$	zero ($\approx 10^{-6}$)

Para avaliar as distorções sofridas pelas bandas p e d do Cd, mostramos, na tabela IV.26, a parte angular das componentes p e d do tensor GCE diagonalizado. Mostramos também a parte radial, o que nos permite avaliar a ordem de grandeza destas componentes. Comparando as integrais radiais I_{pp} e I_{dd} , podemos verificar que ambas as componentes são significativas, ao contrário do que obtivemos com o núcleo prova de Al, onde o GCE era quase totalmente devido à banda p. Estas integrais radiais são, para ambas as componentes, muito maiores que as obtidas para o núcleo prova de Al, sendo cerca de cinco vezes maior para a componente p, e cem vezes maior para a banda d. Isto, com certeza, deve resultar num GCE muito maior no núcleo prova de Cd. Para a parte angular, podemos verificar que a componente p é maior que a d, o que significa que a banda p se distorce mais que a d, como já esperávamos. Se compararmos com os valores obtidos para o núcleo prova de Al (tabela IV.6), podemos verificar que os termos angulares da componente p são da mesma ordem de grandeza, o mesmo não acontecendo para a banda d, onde obtivemos resultados com uma ordem de grandeza a menos para o núcleo prova de Cd. Desta forma, a distorção da banda d é menor no Cd que no Al, enquanto que a da banda p é equivalente nos dois casos.

TABELA IV.26: Parte angular e radial das componentes p e d do tensor GCE diagonalizado para o Cd primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância

componente	Radial (10^{-30} m^{-3})	Angular	
p	$I_{pp} = 80,7595$	Δ_{xx}	-0,0084 (1,-1,0)
		Δ_{yy}	-0,0175 (0,0,1)
		Δ_{zz}	0,0258 (1,1,0)
d	$I_{dd} = 69,9463$	Δ_{xx}	0,0015 (0,0,1)
		Δ_{yy}	0,0054 (1,-1,0)
		Δ_{zz}	-0,0069 (1,1,0)

Na tabela IV.27, mostramos as componentes do tensor GCE para os orbitais p, d e total calculadas no Cd. Observando os valores obtidos, podemos verificar que as componentes p e d são ambas significativas, mas a p é cerca de seis vezes maior que a d. As distorções se dão nos mesmos eixos para as duas componentes, e nos dois casos a maior distorção está na direção da vacância, mas a segunda maior distorção se dá na direção (0,0,1) para a banda p, e na direção (1,-1,0) para a banda d. O GCE total é a soma das componentes p e d, e é por volta de seis vezes maior que para o núcleo prova de Al (tabela IV.7).

TABELA IV.27: Termos do tensor GCE para as componentes p, d e total para o Cd primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância

Termo de GCE (10^{20} V/m ²)	p	d	total
V_{xx}	-7,77 (1,-1,0)	0,857 (0,0,1)	-4,66 (1,-1,0)
V_{yy}	-16,27 (0,0,1)	3,114 (1,-1,0)	-15,42 (0,0,1)
V_{zz}	24,05 (1,1,0)	-3,971 (1,1,0)	20,08 (1,1,0)

Na tabela IV.28 comparamos os valores de V_{zz} e η que obtivemos, com resultados experimentais obtidos através de PAC. Existem vários tipos de valores experimentais de GCE no Cd no sistema Al-monovacância, alguns com η em torno de zero e V_{zz} da ordem de $100 \cdot 10^{20}$ V/m², e outros com η em torno de 0,5 e V_{zz} por volta de $30 \cdot 10^{20}$ V/m² (16,19-21). Não se sabe, porém, apenas através dos resultados experimentais, qual destes conjuntos de parâmetros está relacionado com o Cd situado na primeira vizinhança da vacância. Sugere-se que no caso $\eta=0$ o Cd seja intersticial, na direção (1,1,1), enquanto que no caso $\eta=0,5$ estima-se que a direção de V_{zz} seja (1,1,0). Comparando com nossos resultados, acreditamos que este último conjunto de resultados seja, de fato, relativo ao Cd situado na primeira vizinhança da vacância. Pela tabela IV.28,

podemos verificar que o valor que obtivemos é por volta de 70% do valor experimental. É, portanto, um resultado bastante razoável, uma vez que o GCE é uma das grandezas hiperfinas mais suscetíveis à distorção eletrônica.

TABELA IV.28: Componente máxima do tensor GCE (V_{zz}) e parâmetro de assimetria (η) obtidos experimentalmente^(16,19-21) e através do RS-LMTO-ASA, para o Cd primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância. Os valores experimentais de V_{zz} estão em módulo

	RS-LMTO-ASA	Experimental
$V_{zz} (10^{20} \text{V/m}^2)$	20,08 (1,1,0)	34,2 (1,1,0)
η	0,54	0,41

Analisando os resultados obtidos até agora, podemos concluir que o método RS-LMTO-ASA reproduz de forma satisfatória os resultados experimentais da literatura, obtidos através de PAC e NMR, com núcleo prova de Cd ou de um isótopo do mesmo material do "bulk". Na próxima seção vamos comparar nossos resultados com os obtidos através de modelo de cargas pontuais, e mostrar a necessidade de se obter o tensor GCE através de cálculos de estrutura eletrônica precisos.

IV.5 - Análise do Modelo de Cargas Pontuais

No capítulo anterior havíamos feito uma breve discussão sobre o modelo de cargas pontuais. Vimos que, segundo este modelo, a maior contribuição para o GCE viria dos elétrons do "caroço", e esta contribuição seria proporcional à contribuição da rede, e com sinal contrário a esta. Contudo, Blaha et al²⁶ mostraram que a maior contribuição para o GCE vinha dos elétrons de valência, e não do "caroço", sendo que esta última era apenas 5% da primeira. Vimos também que, segundo o modelo de cargas pontuais, o sinal de V_{zz} em metais hcp seria inteiramente determinada pela razão $\frac{c}{a}$. Verificou-se, porém, que em muitos casos isto não se verifica.

Materiais como Ru e Zr, que têm mesmo $\frac{c}{a}$, têm V_{zz} com sinais opostos.

Vários dos resultados experimentais em sistemas com vacâncias foram analisados em termos do modelo de cargas pontuais. É interessante comparar esta análise com nossos resultados para termos uma visão crítica deste modelo. Na tabela IV.29, mostramos valores de V_{zz} obtidos experimentalmente, através do modelo de cargas pontuais¹⁶, e os que obtivemos através do RS-LMTO-ASA. Os sistemas tratados foram monovacância em Al, monovacância em Cu, e Cd-monovacância em Al. Pelos resultados da tabela IV.29, verificamos que, nos sistemas monovacância em Al e Cd-monovacância em Al, os sinais de V_{zz} obtidos pelo modelo de cargas pontuais são contrários aos que obtivemos com o cálculo de estrutura eletrônica. Além disso, os valores de V_{zz} obtidos pelo modelo de cargas pontuais são cerca de três vezes maior que os valores experimentais. Isto dificulta a caracterização de defeitos, o que se pode verificar no caso do sistema Cd-monovacância em Al, onde temos defeitos caracterizados experimentalmente pelo conjunto de parâmetros $\eta \approx 0,5$ e $V_{zz} \approx 30 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$, bem como por $\eta=0$ e $V_{zz} \approx 100 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$. Este último defeito, cujo valor de V_{zz} está bem próximo ao obtido pelo modelos de carga pontuais, provavelmente é devido ao Cd na direção (1,1,1), e não ao Cd na direção (1,1,0), como foi calculado no modelo de cargas pontuais. Desta forma, fica claro que o modelo de cargas pontuais não pode ser utilizado em sistemas metálicos, sendo necessário um cálculo de estrutura eletrônica na obtenção de resultados de GCE.

TABELA IV.29: Componentes máximas do tensor GCE (V_{zz}) obtidas através do RS-LMTO-ASA, experimentalmente e através do modelo de cargas pontuais no primeiro vizinho da vacância em Al-monovacância e Cu-monovacância, e para o Cd primeiro vizinho da vacância e Cd-vacância em Al. Os valores experimentais de V_{zz} estão em módulo

sistema	$V_{zz} (10^{20} \text{ V/m}^2)$		
	RS-LMTO-ASA	Experimental	Carga Pontual
Al-vacância	3,57 (1,1,0)	4,0 (1,1,0)	-12,8
Cu-vacância	-13,90 (1,-1,0)	13,5 (1,1,0)	-31,9
Cd-vac em Al	20,08 (1,1,0)	34,2	-111,9

No próximo capítulo apresentaremos nossas conclusões.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, usamos o método RS-LMTO-ASA para estudar GCE em átomos situados na primeira vizinhança da vacância nos seguintes sistemas: Al-monovacância, Cu-monovacância, Al-divacância e Cd-monovacância em Al.

O primeiro sistema estudado foi Al-monovacância. Neste caso, estávamos usando pela primeira vez o método RS-LMTO-ASA para tratar um metal simples, bem como vacâncias. Por esta razão, tivemos que fazer testes para determinar o tipo de aglomerado mais adequado ao problema, e para verificar se poderíamos tratar vacâncias no espaço direto de forma satisfatória. Fizemos testes com aglomerados cúbicos de 1000, 2000 e 3000 átomos, e verificamos que o de 2000 átomos era suficiente para termos uma precisão de milielétrons nas ocupações locais e para evitar efeitos de superfície. A seguir, comparamos resultados obtidos com o método RS-LMTO-ASA e o LMTO-ASA de espaço k para um sistema simples envolvendo vacâncias, e obtivemos uma boa concordância. Desta forma, concluímos que poderíamos tratar satisfatoriamente vacâncias no espaço direto. Tendo feito os testes necessários para garantir a confiabilidade do método para estudar os sistemas em questão, calculamos então a estrutura eletrônica para Al-monovacância, através de autoconsistência nos parâmetros de potencial da vacância e mais quatro vizinhanças. Verificamos, através deste cálculo, que a transferência de carga para a vacância foi por volta de 0,93 elétrons, e que esta carga é cedida pelos átomos da primeira vizinhança. Verificamos uma intercalação nos sinais das transferências de carga: a vacância ganha elétrons, o primeiro vizinho cede elétrons, e o segundo vizinho volta a ganhar elétrons. Portanto, como era de se esperar, a transferência de carga oscila. Com os resultados obtidos através do cálculo de estrutura eletrônica, obtivemos as componentes do tensor GCE no primeiro vizinho da vacância. Verificamos que a maior contribuição para o

GCE vem da banda p, que para a componente máxima do tensor é cerca de 20 vezes maior que a contribuição d. Comparando a componente máxima do tensor GCE (V_{zz}) e o parâmetro de assimetria (η) com valores experimentais obtidos por NMR, verificamos que os resultados concordavam dentro da precisão de ambos^(16,17).

O segundo sistema que estudamos foi Cu-monovacância. Usamos o mesmo aglomerado que no caso anterior, apenas corrigindo-o para o parâmetro de rede do Cu. O cálculo de estrutura eletrônica foi feito através de autoconsistência no potencial da vacância mais quatro vizinhanças. Verificamos que a transferência de carga para a vacância foi de 0,92, que é um valor muito semelhante ao obtido para Al-monovacância. Observamos também, que a intercalação de sinais se repetiu para o sistema Cu-monovacância. Através dos resultados obtidos com o cálculo de estrutura eletrônica, obtivemos as componentes do tensor GCE para um átomo na primeira vizinhança da vacância. Ao contrário do que ocorreu para Al-monovacância, vimos que as componentes p e d do tensor têm a mesma ordem de grandeza. Os valores de V_{zz} foram comparados com outro resultado teórico, obtido através de KKR-GF³⁴, e com resultados experimentais, obtido através de NMR^(16,18). Novamente, obtivemos uma concordância muito boa com ambos os valores comparados.

O terceiro sistema estudado foi Al-divacância. A estrutura eletrônica foi calculada convergindo os parâmetros de potencial na divacância mais três vizinhanças. Com os resultados obtidos, calculamos as transferências de carga nestes átomos, e verificamos que cada vacância recebeu por volta de 0,81 elétrons, e esta carga vem dos átomos da primeira e segunda vizinhança. Na terceira vizinhança, a transferência de carga é positiva, ou seja, temos novamente uma intercalação de sinais de transferência de carga no caso da divacância. Foram calculadas as componentes do tensor GCE para cada um dos quatro átomos não equivalentes da primeira vizinhança da divacância. Pudemos verificar que os resultados são muito semelhantes aos obtidos no caso da monovacância, sendo um pouco maior para o vizinho mais próximo da divacância.

O último sistema estudado foi Cd-monovacância em Al. A

estrutura eletrônica foi calculada convergindo-se os parâmetros de potencial até a segunda vizinhança do Cd-vacância. Obteve-se uma transferência de carga de 0,92 na vacância e de -0,19 no Cd, que são valores muito parecidos com os obtidos no caso do Al-monovacância, onde a vacância recebia por volta de 0,92 elétrons, e o Al situado na sua primeira vizinhança cedia cerca de 0,11 elétrons. Através do cálculo de estrutura eletrônica, obteve-se o GCE no Cd. Verificamos que a componente p do GCE é cerca de seis vezes maior que a componente d, e que o GCE no Cd é por volta de cinco vezes maior que o obtido para o Al, no sistema Al-monovacância. Para a componente máxima do tensor GCE (V_{zz}) e o parâmetro de assimetria (η) obtivemos os valores $20,1 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ e 0,54, respectivamente. Comparando estes valores com experimentais^(16,19-21), sugerimos que o defeito caracterizado experimentalmente através dos parâmetros $V_{zz} = 34,2 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ e $\eta = 0,41$ é devido ao Cd situado na primeira vizinhança da vacância.

Por último, comparamos os nossos resultados com os obtidos através do modelo de cargas pontuais¹⁶. Este modelo, apesar de ser muito usado em trabalhos experimentais, parte da premissa errada que o GCE é devido, basicamente, aos elétrons do "caroço". Segundo os resultados obtidos por Blaha et al²⁶ através de um cálculo "full-potencial LAPW", a contribuição maior para o GCE é devida aos elétrons de valência, e não aos do "caroço". Neste trabalho, usamos apenas a contribuição de valência nos cálculos de GCE, e a boa concordância com resultados experimentais mostra que ela é realmente dominante. Além disso, o sinal de V_{zz} obtido através do modelo de cargas pontuais nos sistemas Al-monovacância e Cd-monovacância em Al tem sinal contrário ao que obtivemos através do cálculo de estrutura eletrônica. Os valores de V_{zz} obtidos através deste modelo são por volta de três vezes maior que o valor experimental. Isto dificulta a caracterização de defeitos, pois em núcleos provas de Cd situados próximos a vacâncias em Al, temos também um defeito caracterizado por $\eta=0$ e $V_{zz} \approx 100 \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$, que se supõe estar na direção (1,1,1). Ou seja, este modelo não fornece resultados satisfatórios na caracterização de defeitos em metais.

Podemos concluir também, que o método RS-LMTO-ASA é suficientemente preciso para tratar GCE nas proximidades de vacâncias em sistemas metálicos, uma vez que obtivemos uma boa concordância com resultados teóricos e experimentais da literatura.

REFERÊNCIAS

- (1) S. Ferreira, J. Duarte Jr. and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev.* B41, 5627 (1990);
- (2) S. Ferreira, "Parametrização LMTO-ASA no cálculo de estrutura eletrônica de metais de transição", dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1989);
- (3) H. M. Petrilli, "Método de cálculo de gradiente de Campo elétrico no núcleo para sistemas sem simetria", tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP (1989);
- (4) H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matter* 2 135-147 (1990);
- (5) H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *Hyperfine Interactions*, 60 647 (1990);
- (6) H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *Solid State Communications* 77, 103 (1991);
- (7) J. Duarte Jr., "Método autoconsistente de primeiros princípios spin polarizado de espaço direto", tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP (1991);
- (8) J. Duarte Jr. and S. Frota-Pessôa, *Journal of Applied Physics* 70, 6568 (1991);
- (9) S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev.* 46, 14570 (1992);
- (10) P. R. Peduto, "Cálculo autoconsistente de estrutura eletrônica no espaço direto", dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1990);
- (11) P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa and M. Methfessel, *Phys. Rev.* B44, 13283 (1991);
- (12) R. Haydock, in *Solid State Physics*, vol. 35, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1980);
- (13) N. Beer and D. G. Pettifor, "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. W. Temmerson and P. Phariseau, Plenum, New York (1984);
- (14) N. W. Aschcroft and N. D. Mermim, "Solid State Physics" Holt, Rinchart and Winston (1976);

- (15) S. Frota-Pessôa, "Cálculo de densidade de estados de ligas binárias amorfas de metais de transição, uma aplicação a α -ZrCu e α -ZrNi", tese de livre-docência apresentada ao Instituto de Física da USP;
- (16) F. Pleiter and C. Hoshemser. Phys. Rev. B25, 106 (1982);
- (17) M. Minier, R. Adreani and C. Minier, Phys. Rev. B18, 102 (1978);
- (18) M. Minier and C. Minier, Phys. Rev. B22, 21 (1980);
- (19) H. Rinneberg, W. Semmler and G. Antesberger, Physics Letters, 66A, 57 (1978);
- (20) Th. Wichert and M. L. Swanson, Hyperfine Interactions 23, 231-231 (1985);
- (21) G. S. Collins, S. L. Shropshire and J. Fan, Hyperfine Interactions 62, 1-34 (1990);
- (22) E. N. Kaufmann and R. J. Vianden, Rev. Mod. Phys., vol. 51, No. 1, January 1979;
- (23) W. D. Brewer, comunicação privada;
- (24) B. Pal, S. Mahajan and S. Prakash, Physica 133B, 210 (1985);
- (25) S. Hafizuddin and N. C. Mohopatra, J. Phys. F: Met. Phys. 16, 217 (1986);
- (26) P. Blaha, K. Schawarz and P. Dederichs, Phys. Rev. B37, 2792 (1988);
- (27) K. Masuda-Jindo, J. Physique 47, 2087 (1986);
- (28) J. M. Koch and C. Koenig, Philosophical Magazine B, vol.34, No. 3, 177 (1986);
- (29) B. Chakraborty, R. W. Siegel and W. E. Pickett, Phys. Rev. B24, 5445 (1981);
- (30) W. E. Pickett and B. M. Klein, Phys. Rev. B29, 1588 (1984);
- (31) B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B42, 9336 (1990);
- (32) U. Klemradt, B. Drittler, T. Hoshino, R. Zeller, P. H. Dederichs and N. Stefanou, Phys. Rev. B43, 9487 (1991);
- (33) P. H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai and H. Ebert, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 100, 241 (1991);

- (34) B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller and P. H. Dederichs, Solid State Communications 79, No. 1, 31 (1991);
- (35) O. K. Andersen, Solid State Commun. 42, 133 (1973);
- (36) O. K. Andersen, "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. Phariseau and W. M. Temmerman, Plenum Publishing Corporation (1984);
- (37) O. K. Andersen, O. Jepsen and A. Glötrzel, "Highlights Condensed Matter Theory", North Holland, Amsterdam (1985);
- (38) H. L. Skriver, "The LMTO Method" Berlin (1984);
- (39) T. P. Das and M. Pomerantz, Phys. Rev. 123, 2070 (1961);
- (40) V. L. Moruzzi, J. T. Janak and A. R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metal", IBM Thomas I. Watson Research Center Yorktown Heights, New York;