

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**“PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE  
COMPOSTOS INTERMETÁLICOS C11<sub>b</sub>”**

INSTITUTO DE FÍSICA  
Serviço de Biblioteca e Informação  
Tombo: 3529  
*ex. 1*

***Luis Alberto Terrazos Javier***

SBI-IFUSP



305M810T3529

---

*Tese de Doutorado apresentada  
ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo,  
para obtenção do Título de  
Doutor em Ciências.*

---

**Banca Examinadora:**

*Helena Maria Petrilli*  
**Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)**

**Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)**

**Prof. Dr. Arthur W. Carbonari (IPEN)**

**Prof. Dra. Diana Guenzburguer (CBPF)**

**Prof. Dr. Henrique Saitovitch (CBPF)**

**São Paulo  
2001**

*Armando Corbani Ferraz*  
**Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação**

18.04.2001

537:5  
T324p  
D  
ex. I

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Terrazos Javier, Luis Alberto

Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Compostos  
Intermetálicos C11<sub>b</sub>. São Paulo, 2001.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais  
e Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Impurezas em Intermetálicos;  
2. Propriedades Hiperfinas;  
3. Propriedades Eletrônicas;  
4. Intermetálicos.

USP/IF/SBI-031/2001

*“Os que foram sábios, pois, resplandecerão, como o fulgor do firmamento; e os que a muitos conduzirem à justiça como as estrelas sempre e eternamente.”*

*(Daniel 12:3)*

*Este trabalho dedico a meus queridos pais e à minha família.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço sinceramente a todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho.*

*Em particular:*

*A Helena por sua orientação neste trabalho e em especial por seu apoio e compreensão.*

*A Prof. Sonia pelo incentivo e disponibilidade para discussões.*

*Aos Profs. P. Blaha e K. Schwarz pela orientação no aprendizado dos códigos do Wien97*

*Ao Prof. Hans Nowak pela sua gentil recomendação para estudar neste Instituto.*

*Aos colegas do grupo, por tornar agradável o trabalho neste instituto.*

*A Ângela, pela revisão de alguns capítulos deste trabalho e por sua amizade.*

*Aos meus pais e irmãos pelo apoio e compreensão em todos os momentos da minha vida e pelo apoio nos momentos difíceis.*

*A filomena por ser uma mãe dedicada e cuidar bem das crianças.*

*Ao CNPq pelo apoio financeiro.*

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico sistemático de propriedades eletrônicas e estruturais de compostos intermetálicos que cristalizam na mesma estrutura  $C11_b$ . Realizamos este estudo utilizando o método “ Full-Potential-Linearized-Augmented-Plane-Wave”(FP-LAPW) na versão computacional do código Wien97 para a obtenção da estrutura eletrônica e do Gradiente de Campo Elétrico no núcleo (GCE). Nossos resultados teóricos de GCE são comparados com medidas efetuadas através da técnica “Time differential Perturbed Angular Correlation” (TDPAC), realizadas com a impureza de Ta em compostos com Zr e Hf. Através da comparação de resultados teóricos e experimentais investigamos a influência da impureza no GCE. As estruturas perfeitas aqui estudadas são também otimizadas através da variação de seus parâmetros de rede e internos.

## *ABSTRACT*

Here we present the theoretical study of structural and electronic properties of some intermetallic compounds, belonging to the common crystallographic structure of  $C11_b$  type. We have performed self-consistent electronic structure calculations using the full potential linearized-augmented-plane-wave (FP-LAPW) method as embodied in the Wien97 code and determined also the electric field gradient (EFG) values for the non-equivalent sites in these systems. The applied approach is currently one of the most accurate schemes to determine the electronic structure in ordered metallic solids. By comparison of the EFG inferred from measurements at the  $^{181}\text{Ta}$  probe with EFG calculations without probe, we investigate the influence of the probe in compounds with Hf and Zr. Here we also study the influence of the precise knowledge of the internal structural parameters on the EFG at both metals in the pure compounds.

---

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Interações Hiperfinas Eletrostáticas .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Gradiente de Campo Elétrico (GCE) .....</b>	<b>7</b>
<b>3. O FORMALISMO FP-LAPW .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1. A Energia Total .....</b>	<b>10</b>
<b>3.2. O Método APW .....</b>	<b>13</b>
<b>3.3. A Linearização e base LAPW .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4. Elementos da Matriz do Hamiltoniano .....</b>	<b>19</b>
<b>3.5. A Densidade eletrônica e o Potencial Total .....</b>	<b>23</b>
<b>3.6. A Força Total .....</b>	<b>25</b>
<b>4. IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO FP-LAPW NO CÓDIGO WIEN.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Cálculo computacional da Estrutura Eletrônica .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2. A escolha do raio da esfera no sítio do átomo .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3. O potencial de Troca e Correlação .....</b>	<b>32</b>
<b>4.4. Os parâmetros da base LAPW .....</b>	<b>33</b>
<b>4.5. O número de pontos <math>k</math> na primeira zona de Brillouin .....</b>	<b>33</b>
<b>4.6. O Gradiente Campo Elétrico no esquema do LAPW .....</b>	<b>34</b>

---

<b>5. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS SISTEMAS INTERMETÁLICOS <math>C11_b</math> USANDO O MÉTODO FP-LAPW</b> .....	37
<b>5.1. Descrição estrutural do sistema <math>C11_b</math></b> .....	38
<b>5.2. Compostos intermetálicos <math>Zr_2T</math> e <math>Hf_2T</math> (<math>T = Cu, Ag, Au</math>)</b> .....	43
<b>5.3. Compostos intermetálicos <math>Zr_2T</math>, <math>Hf_2T</math> (<math>T = Pd, Ag</math>) e <math>Hf_2Cd</math></b> .....	55
<b>5.4. Compostos intermetálicos <math>T_2Pd</math> e <math>Pd_2T</math> (<math>T = Zr, Hf</math>)</b> .....	64
<b>5.5. Compostos intermetálicos <math>Zr_2Cu</math> e <math>Zr_2Zn</math></b> .....	70
<b>6. GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NOS SISTEMAS INTERMETÁLICOS <math>C11_b</math></b> .....	76
<b>6.1. Introdução</b> .....	76
<b>6.2. GCE nos compostos intermetálicos <math>C11_b</math></b> .....	81
<b>6.3. GCE no sitio da impureza substitucional Ta nos compostos intermetálicos <math>C11_b</math></b> .....	92
<b>6.4. GCE com a variação do volume dos compostos intermetálicos <math>C11_b</math></b> .....	100
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	112
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	116

# CAPÍTULO 1

## *INTRODUÇÃO*

O conhecimento da estrutura eletrônica é muito importante para entender as propriedades químicas e físicas de um material. A nível microscópico os elétrons governam o comportamento dos sólidos e é possível obter uma boa descrição de várias propriedades macroscópicas desses materiais em termos dos estados estacionários do sistema eletrônico. Para encontrar os estados de energia de um grande número de elétrons interagindo é necessário fazer aproximações e uma das mais importantes é considerar cada elétron se movendo livremente no campo efetivo criado pelos diversos núcleos e demais elétrons. Dentro dessa aproximação, para se obter a estrutura eletrônica de um sólido, resolvemos uma equação semelhante à equação de Schrödinger para um elétron se movendo num potencial efetivo de interação que, para sólidos, é função da densidade eletrônica, na aproximação local da teoria do funcional da densidade, como foi descrito por Hohenberg e Kohn [1] e Kohn e Sham [2]. Esse potencial é determinado por meio de um processo autoconsistente.

Neste trabalho utilizamos o método “ Full Potential –Linear Augmented Plane Wave” (FP-LAPW) para calcular autoconsistentemente a estrutura eletrônica dos compostos intermetálicos de estrutura C11<sub>b</sub> e também o gradiente de campo elétrico(GCE) no sítio de cada átomo não equivalente e no sítio da impureza substitucional de Ta introduzida no composto.

O problema do GCE em sistemas contendo Ta tem sido bastante estudado desde que medidas desta grandeza se tornaram possíveis através de medidas de TDPAC. Dentre esses sistemas, o estudo do GCE no sítio de Ta no caso de impurezas isoladas em hospedeiros intermetálicos, tem despertado bastante interesse tanto do ponto de vista teórico como experimental. Somente um número muito restrito de cálculos do GCE no sítio da impureza em compostos intermetálicos pode ser encontrado na literatura.

De maneira geral, compostos intermetálicos atraem muita atenção por duas razões básicas: a) o conhecimento da estrutura eletrônica dos compostos pode fornecer informações importantes para a predição de propriedades físicas dos compostos com particular aplicação em metalurgia; b) o valor do GCE observado pode ser utilizado para indexar diferentes configurações locais correspondentes a diferentes sítios, o que pode ser aplicado para a identificação de compostos em materiais mais complicados.

P. Blaha et al [3] realizaram cálculos de GCE para quase todos os metais hcp da tabela periódica usando o método FP-LAPW, que é um dos métodos mais precisos para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos. Como eles demonstraram, a contribuição da rede no GCE é tipicamente uma ordem de magnitude menor do que a da contribuição eletrônica sendo que ainda a polarização de caroço é muito pequena nestes metais.

Neste trabalho estudamos o GCE no sítio de cada átomo não equivalente do composto e na impureza substitucional de Ta no sítio de Zr e Hf em vários hospedeiros intermetálicos utilizando o método FP-LAPW. Nosso objetivo principal neste trabalho é estudar, de forma sistemática, as características estruturais e eletrônicas destes compostos intermetálicos e levantar tendências sobre o comportamento do GCE no sítio de cada

átomo não equivalente do hospedeiro assim como a influência do átomo de prova Ta no GCE de sistemas intermetálicos.

A apresentação deste trabalho está organizada da seguinte forma:

No **capítulo 2** discutimos os fundamentos teóricos do GCE.

No **capítulo 3** apresentamos os formalismos que serviram de base ao nosso trabalho. Na *seção 3.1* apresentamos a energia total. Na *seção 3.2* abordamos o formalismo APW desenvolvido por Slater [4] em sua forma original. Na *seção 3.3* descrevemos o formalismo LAPW. Na *seção 3.4* construímos os elementos da hamiltoniana. Na *seção 3.5* descrevemos as ferramentas necessárias para calcular a densidade eletrônica e o potencial total e na *seção 3.6* abordamos o formalismo para calcular a força total.

No **capítulo 4** introduzimos alguns detalhes técnicos do método FP-LAPW como implementado na versão Wien97, utilizado nos cálculos. Na *seção 4.1* descrevemos como o procedimento autoconsistente é feito no espaço recíproco para um material. Na *seção 4.2* mostramos como escolher o raio da esfera no sítio do átomo. Nas *seções 4.3 e 4.4* descrevemos a escolha do potencial de troca e correlação e os parâmetros utilizados na construção da base LAPW. Na *seção 4.5* discutimos o número de pontos k utilizados na primeira zona de Brillouin e na *seção 4.6* o formalismo para o GCE na presente implementação do LAPW.

No **capítulo 5** abordamos as características estruturais e eletrônicas dos compostos intermetálicos C11<sub>b</sub>. Na *seção 5.1* descrevemos a célula unitária e a otimização do parâmetro interno z dos compostos. Nas *seções 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5* estudamos os compostos Zr<sub>2</sub>T e Hf<sub>2</sub>T (T = Cu, Ag, Au), Zr<sub>2</sub>T e Hf<sub>2</sub>T (T = Pd, Ag), Hf<sub>2</sub>Cd, Pd<sub>2</sub>T e T<sub>2</sub>Pd (T = Zr, Hf) e Zr<sub>2</sub>Cu e Zr<sub>2</sub>Zn, respectivamente.

No *capítulo 6* apresentamos nossos resultados do GCE nos sítios não equivalentes de cada composto C11<sub>b</sub> em estudo. Na *seção 6.1* fazemos uma breve revisão de alguns trabalhos que existem na literatura que tentam correlacionar o comportamento do GCE com algumas propriedades dos materiais intermetálicos. Na *seção 6.2* apresentamos e discutimos resultados obtidos para o GCE nos compostos intermetálicos. Na *seção 6.3* abordamos o problema do GCE no sítio da impureza de Ta nos hospedeiros intermetálicos C11<sub>b</sub> aqui estudados e na *seção 6.4* estudamos o comportamento do GCE com a variação do volume.

Finalmente, no *capítulo 7* apresentamos nossas conclusões.

## CAPÍTULO 2

### *FUNDAMENTO TEÓRICO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NO NÚCLEO*

#### *2.1. Interações Hiperfinas Eletrostáticas*

As interações hiperfinas são geradas pela interação entre certos momentos nucleares e os campos originários nas cargas eletrônicas e/ou iônicas e podem perturbar os níveis de energia nucleares. De maneira sucinta, estas interações podem ter caráter eletrostático e/ou magnético.

Neste trabalho descrevemos apenas as contribuições eletrostáticas uma vez que estamos interessados em analisar o gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE). Consideremos para tanto, um núcleo de carga  $Ze$  mergulhado em uma nuvem eletrônica de densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ . Chamando  $\rho_N(\vec{r})$  a densidade de carga nuclear e  $V(\vec{r})$  o potencial eletrostático devido à distribuição de carga eletrônica exterior ao núcleo mas atuando dentro do núcleo, podemos escrever a hamiltoniana desta interação (entre núcleo e nuvem eletrônica) como:

$$H = \int \rho_N(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.1.1)$$

Como o potencial varia suavemente na região em que  $\rho_N(\vec{r})$  não se anula, pode-se expandir o potencial  $V(\vec{r})$  numa série de Taylor em torno da origem, na posição  $\vec{r} = 0$  como segue:

$$V(\vec{r}) = V_0 + \nabla V(0) \cdot \vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 x_i x_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} + \dots \quad (2.1.2)$$

Com isso, rescrevemos (2.1.1) na forma:

$$H = \int \rho_N(\vec{r}) V_0 d\vec{r} + \int \rho_N(\vec{r}) \nabla V(0) \cdot \vec{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1.3)$$

Como  $\rho_N(\vec{r})$ , a densidade de carga do núcleo, é quase pontual considerando as dimensões atômicas, a convergência desta série é rápida. No primeiro termo, como  $V_0$  é constante, temos  $V_0 \int \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} = ZeV_0$ , onde  $e$  é a carga do próton e  $Z$  é o número atômico. Este termo representa a energia de interação do potencial devido aos elétrons e íons com o núcleo, que se comporta como uma carga pontual  $Ze$ , é uma constante que chamamos de  $E_0$

$$E_0 = V_0 \int \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} = ZeV_0 \quad (2.1.4)$$

O segundo termo fornece a interação do campo elétrico extranuclear com o momento de dipolo elétrico nuclear. Este termo é nulo, pois o valor esperado do momento de dipolo elétrico do núcleo é zero[5].

Assim reescrevemos (2.1.3) como:

$$H = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad (2.1.5)$$

Podemos reescrever o segundo termo de (2.1.5) da seguinte forma conveniente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} &= \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \\ &\frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Temos também pela equação de Poisson que:

$$\nabla^2 V(0) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} = -4\pi\rho(0) = 4\pi e|\psi(0)|^2 \quad (2.1.7)$$

onde  $\rho(0) = -e|\psi(0)|^2$  é a densidade de carga eletrônica no sítio nuclear.

Substituindo as relações (2.1.7) e (2.1.6) em (2.1.5) chegamos à seguinte expressão para a interação hiperfina eletrostática:

$$H = E_0 + \frac{2\pi}{3} e|\psi(0)|^2 \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad (2.1.8)$$

Os demais termos nesta expressão são muito pequenos ou nulos quando comparados com o termo de quadruplo e podem assim ser desprezados (uma discussão mais aprofundada sobre este assunto pode ser encontrada na ref. [5]).

Na expressão (2.1.8) o primeiro termo é uma constante, o segundo é o chamado “termo isomérico”, pois é dado pelo produto entre a densidade de carga eletrônica no núcleo e um termo que só depende do estado nuclear, o terceiro termo, objeto do presente estudo, contém o GCE no núcleo, como veremos na seção seguinte.

## 2.2. Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

O terceiro termo da equação (2.1.8) é chamado termo de quadrupolo nuclear:

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{6} V_{ij} \cdot Q_{ij} \quad (2.2.1)$$

Aqui  $V_{ij}$  é o tensor gradiente de campo elétrico no núcleo (tensor GCE)

$$V_{ij} = \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.2.2)$$

e  $Q_{ij}$  é o tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.3)$$

A interação de  $Q_{ij}$  com o tensor GCE  $V_{ij}$  desdobra os níveis de energia  $E_Q$  (autovalores de  $H_Q$ ) levantando a degenerescência em  $m_I$ , o número quântico magnético de spin do núcleo de spin  $I$ , de acordo com[5]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}}{4I(2I+1)} \quad (2.2.4)$$

Aqui,  $Q$  é representado pela componente de maior magnitude do tensor momento de quadrupolo nuclear no estado caracterizado por  $m_I = I$ .

O tensor  $V_{ij}$  é simétrico e pode ser expresso em um sistema de eixos de tal forma que os elementos fora da diagonal sejam zero. Nesse sistema de eixos, que é chamado sistema de eixos principais do tensor GCE, os elementos não nulos  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$ , componentes da diagonal, devem obedecer a relação de traço nulo para satisfazer a equação de Laplace no núcleo :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.2.5)$$

Assim só duas componentes são independentes e o tensor GCE é expresso em termos de duas quantidades:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{zz} \\ \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{array} \right. \quad (2.2.6)$$

A quantidade  $\eta$  é chamada parâmetro de assimetria que, variando de 0 a 1, está relacionado ao grau de assimetria estrutural em um dado sítio.

## CAPÍTULO 3

### FORMALISMO FP-LAPW

#### 3.1. A Energia Total

A equação de Kohn – Sham no campo de interação dos núcleos e demais elétrons está dada no formalismo do funcional da densidade, no esquema de Kohn-Sham, na aproximação local [1,2] é dada por

$$\left[-\nabla^2 + V_R(\vec{r})\right]\Psi_j(\vec{r}) = E_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (3.1.1)$$

Aqui utilizamos unidades atômicas de Ry e nesta expressão o potencial é dado por:

$$V_R(\vec{r}) = V_{N-e} + V_{e-e} + V_{xc} \quad (3.1.2)$$

O primeiro termo da equação (3.1.2) é o potencial de interação entre o elétron e o núcleo, o segundo termo é o potencial eletrostático entre os elétrons e o último termo é o potencial de troca e correlação. Existem muitas aproximações para o potencial  $V_{xc}$  sendo que as que são mais utilizadas são as aproximações da densidade local (LDA) e “Generalized Gradient Approximation” (GGA), nas suas diversas versões[6-9].

No formalismo sem polarização de spin a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  pode ser expressa em termos da soma sobre os estados ocupados da função de onda  $\Psi_j(\vec{r})$ , i.e:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j^{\text{occ}} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (3.1.3)$$

A energia total [10]de um sólido, dentro do funcional da densidade[1,2], é dada pela seguinte expressão

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.1.4)$$

Aqui, o primeiro termo é o funcional energia cinética, o segundo termo é o funcional energia potencial e o terceiro o funcional energia de troca e correlação..

O funcional energia potencial é definido como sendo o da interação clássica entre todas as cargas do sistema, tais como as interações elétron - elétron, elétron - núcleo e núcleo - núcleo na forma:

$$U(\rho) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.1.5)$$

O funcional energia potencial para um sistema com N células unitárias de volume  $\Omega$  é :

$$U(\rho) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{es}}(\vec{r}) - \frac{1}{2} \sum_{\beta} Z_{\beta} V_M(\vec{\gamma}_{\beta}) \quad (3.1.6)$$

Aqui a soma sobre  $\beta$  é sobre todos os núcleos no sitio  $\vec{\gamma}_{\beta}$  na célula unitária e

$$V_{\text{es}}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (3.1.7)$$

é o potencial eletrostático total gerado em  $\vec{r}$  pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r}')$  e a carga nuclear  $Z_I$  centrada no sítio do átomo I. O potencial generalizado do potencial de Madelung  $V_M(\vec{\gamma}_{\beta})$  é definido como:

$$V_M(\vec{\gamma}_{\beta}) = \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{\gamma}_{\beta}|} - \sum_{\beta} \frac{Z_{\beta}}{|\vec{R}_I - \vec{\gamma}_{\beta}|} \quad (3.1.8)$$

O primeiro termo da equação (3.1.8) é o potencial eletrostático no sítio  $\vec{\gamma}_\beta$  gerado por todas as cargas do cristal com exceção da carga nuclear no sítio que é o segundo termo. O potencial efetivo é definido da seguinte forma:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{es}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (3.1.9)$$

O funcional energia cinética é definido como a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e é dada por:

$$T[\rho] = \sum_j \int \Psi_j^*(\vec{r})(-\nabla^2 \Psi_j(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.1.10)$$

As funções  $\Psi_j$  da equação (3.1.10) são soluções das equações de Kohn-Sham (3.1.1) onde  $V(\vec{r})$  é o potencial efetivo (3.1.9). A expressão para a energia cinética por célula unitária pode ser obtida multiplicando a equação (3.1.1) por  $\Psi_j^*$ , integrando e fazendo a soma sobre os estados ocupados. Assim, temos a seguinte expressão:

$$T(\rho) = \sum_j f_j E_j - \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.1.11)$$

Onde  $f_j$  é o número de ocupação do autoestado  $\Psi_j$ .

A energia de troca e correlação é da seguinte forma:

$$E_{\text{xc}}(\rho) = \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (3.1.12)$$

onde  $\epsilon_{\text{xc}}(\vec{r})$  é a energia de troca e correlação por partícula.

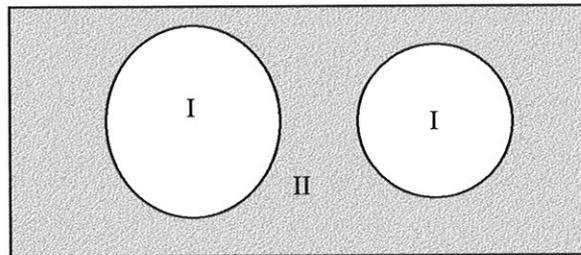
A expressão final da energia total, de acordo com (3.1.4), é a soma das equações (3.1.11), (3.1.6) e (3.1.12); daí temos:

$$E_{tot}(\rho) = \sum_j f_j E_j - \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{es}(\vec{r}) - \frac{1}{2} \sum_{\beta} Z_{\beta} V_M(\vec{y}_{\beta}) \quad (3.1.13)$$

$$+ \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r})$$

### 3.2. O Método APW

Para resolver a equação (3.1.1) é conveniente representar as funções  $\Psi_j(\vec{r})$  numa base adequada para cada tipo de problema. Para tanto, neste trabalho usamos o método “Linear Augmented Plane Wave” (LAPW) [11,12]. A seguir descrevemos em detalhe as etapas usadas na construção dessa base.



**Figura 3.2.1.** Espaço da célula unitária dividida em duas regiões: dentro da esfera (I) e fora da esfera (II).

Primeiramente descreveremos o formalismo “Augmented Plane Wave” (APW) [4,13] e em seguida, na seção 3.3, vamos descrever a linearização da base APW que é o método LAPW. O espaço da célula unitária é dividido em duas regiões (fig. 3.2.1): no sítio dos átomos temos esferas de raio  $s_R$  (região I) centrados em  $\vec{r}_R$  e o espaço entre os átomos, chamado de região intersticial, é a região II. No método APW se faz uso das soluções da equação de Kohn-Sham dentro de cada esfera, utilizando um potencial do átomo confinado dentro da esfera centrado em  $\vec{r}_R$ . Na região entre os átomos onde o potencial é

constante são usadas ondas planas, que são soluções de equação de Kohn-Sham utilizando um potencial constante.

Vamos agora dar início à construção de uma função de base dentro da esfera centrada no sítio  $\vec{r}_R$ . Na região atômica de raio  $s_R$  resolvemos a parte radial da equação de Kohn-Sham dentro da esfera utilizando o potencial de interação (3.1.2) para obter  $u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|)$ .

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{du_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|)}{dr} \right) + \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_R \right) u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|) = E u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|) \quad (3.2.1)$$

Como não queremos resolver (3.2.1) para o átomo livre e sim obter uma base dentro da esfera para tratar o sólido, resolvemos a equação (3.2.1) usando a energia  $E$  como um parâmetro. As soluções da equação (3.2.1) são ondas parciais  $u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|)$ , que serão utilizadas mais tarde.

Para a região externa à esfera tomamos como solução as ondas planas que são soluções da equação (3.1.1) com potencial constante ( $V = V_{\text{int}}$ ).

No método APW a função envoltória é uma onda plana e será de grande importância na construção da base APW. Como veremos em seguida a função envoltória será usada para garantir que a base APW seja contínua e a sua derivada seja a mesma na superfície da esfera.

Uma vez determinada a envoltória prosseguimos na construção da base obtendo uma solução para  $r < s_R$  que se ajuste à onda plana no contorno formando uma função contínua. É conveniente tomar essa função como uma combinação linear das soluções da equação (3.2.1) e utilizarmos separação de variáveis em coordenadas esféricas com respeito aos núcleos. Caso estas coordenadas sejam  $|\vec{r} - \vec{r}_R|$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  temos as seguintes soluções dentro das esferas:

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell m} u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (3.2.2)$$

Assim, a partir da função envoltória construímos uma nova função contínua dada por :

$$\Phi(\vec{k}', |\vec{r} - \vec{r}_R|) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} \exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}_R)) & \vec{r} - \vec{r}_R > s_R \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|) Y_{\ell m}(\theta, \phi) & \vec{r} - \vec{r}_R < s_R \end{cases} \quad (3.2.3)$$

onde  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ , sendo  $\vec{G}$  um vetor da rede recíproca, e  $\vec{k}$  um vetor que pertence à primeira zona de Brillouin (FBZ),  $\Omega$  é o volume da célula unitária e

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (3.2.4)$$

Notamos que o coeficiente  $A_{\ell m}$  é determinado impondo as condições de continuidade para  $e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$  e  $u_{R\ell}(E, |\vec{r} - \vec{r}_R|)$  na superfície da esfera, a fim de que a função (3.2.3) seja contínua em todo o espaço. Para isso expandimos  $\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r})$  em coordenadas esféricas em torno da posição  $\vec{r}_R$  do núcleo R:

$$\exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}_R)) = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(k' |\vec{r} - \vec{r}_R|) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta_j, \phi_j) \quad (3.2.5)$$

Aqui  $|\vec{r} - \vec{r}_R|$ ,  $\theta, \phi$  são as coordenadas esféricas de  $\vec{r}_R$ , e  $\theta_j, \phi_j$  são coordenadas esféricas na direção do vetor de onda  $\vec{k}'$ . As funções  $j_{\ell}(k'r)$  são funções esféricas de Bessel que satisfazem a equação diferencial:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dj_\ell}{dr} \right) + \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_R \right) j_\ell = k^2 j_\ell \quad (3.2.6)$$

Para que a função seja contínua na superfície da esfera de raio  $s_R$ , comparamos (3.2.2) e (3.2.5) e determinamos os coeficientes  $A_{\ell m}$  da expansão (3.2.2) da função dentro da esfera, os quais são dados pela expressão

$$A_{\ell m} = 4\pi \sum_G \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell \frac{j_\ell(k's_R)}{u_{R\ell}(E, s_R)} Y_{\ell m}(\theta_j, \phi_j) \quad (3.2.7)$$

### 3.3. A linearização e base LAPW

Como a função de base (3.2.3) depende da energia dentro da esfera, o hamiltoniano representado nesta base também depende da energia e a resolução da equação (3.1.1) é numericamente muito custosa. Gostaríamos entretanto de construir uma base onde o hamiltoniano independesse da energia, para obter, ao resolver a equação (3.1.1), uma equação de autovalores linear em energia. Este tipo de problema apresenta uma solução numérica muito mais simples, levando a uma grande redução no tempo computacional.

Podemos linearizar a base dentro da esfera, expandindo as funções  $u_{R\ell}(E, r)$  em série de Taylor até primeira ordem em torno de uma energia  $E_v$ , escolhida de acordo com o nosso interesse:

$$u_{R\ell}(E, r) = u_{R\ell}(E_v, r) + (E_v - E) \dot{u}_{R\ell}(E_v, r) \quad (3.3.1)$$

onde

$$\dot{u}_{R\ell}(E_v, r) = \left. \frac{\partial u_{R\ell}(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_v} \quad (3.3.2)$$

é a primeira derivada com relação à energia da função  $u_{R\ell}(E, r)$  e que é solução de:

$$\left( -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_R - E_v \right) \right) \dot{u}_{R\ell}(E_v, r) = r u_{R\ell}(E_v, r) \quad (3.3.3)$$

Para energias próximas a  $E_v$  podemos desprezar as contribuições dos demais termos  $(E_v - E)^2$  da expansão.

A função radial é normalizada dentro da esfera .

$$\langle u_{R\ell}^2(E) \rangle = \int_0^{s_R} u_{R\ell}^2(E, r) r^2 dr = 1 \quad (3.3.4)$$

Conseqüentemente  $u_{R\ell}(E, r)$  e  $\dot{u}_{R\ell}(E_v, r)$  são ortogonais entre si e também pode ser mostrado que ambas são ortogonais às funções de caroço [14].

A combinação linear de  $u_{R\ell}(E, r)$  e  $\dot{u}_{R\ell}(E_v, r)$  iguala-se continuamente e diferenciavelmente a uma dada função radial  $\chi_{R\ell m}(D, r)$  no raio da esfera  $s_R$ . Assumimos que essa função radial tenha derivada logarítmica  $D$  e impomos que a combinação linear abaixo

$$\chi_{R\ell}(D, r) = u_{R\ell}(E_v, r) + \omega(D) \dot{u}_{R\ell}(E_v, r) \quad (3.3.5)$$

tenha a mesma derivada logarítmica que  $\chi_{R\ell m}(D, r)$ , encontrando que [14]

$$\omega(D) = -\frac{u_{R\ell}(E_v, s_R) D - D(u)}{\dot{u}_{R\ell}(E_v, s_R) D - D(\dot{u})} \quad (3.3.6)$$

Aqui

$$D(u) = s_R \frac{u'_{R\ell}(E_v, s_R)}{u_{R\ell}(E_v, s_R)} \quad (3.3.7)$$

e

$$D(\dot{u}) = s_R \frac{\dot{u}'_{R\ell}(E_v, s_R)}{\dot{u}_{R\ell}(E_v, s_R)} \quad (3.3.8)$$

são as derivadas logarítmicas de  $u_{R\ell}(E, r)$  e  $\dot{u}_{R\ell}(E_v, r)$  na superfície da esfera.

A função de base dentro da esfera é então

$$\chi_{R\ell m}(D, \vec{r}) = Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \chi_{R\ell}(D, r) \quad (3.3.9)$$

A solução da equação (3.1.1) dentro da esfera é uma combinação linear das funções de base (3.3.9) da seguinte forma

$$\sum_{\ell m} c_{\ell m} \chi_{R\ell m}(D, \vec{r}) \quad (3.3.9a)$$

A função de base fora das esferas é uma combinação linear de ondas planas que independe da energia e satisfaz as condições de continuidade no contorno.

Os coeficientes  $c_{\ell m}$  são determinados impondo as condições de continuidade para  $e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$  e  $\chi_{R\ell m}(D, \vec{r})$  na superfície da esfera. Para garantir que a função de base em todo o espaço seja também diferenciável na superfície da esfera de raio  $s_R$ , temos que a derivada logarítmica  $D$  da função  $\chi_{R\ell m}(D, \vec{r})$  deve ser igual à derivada logarítmica  $\tilde{D}$  da função de Bessel  $j_\ell(k'r)$  que é a parte radial da expansão das ondas planas (3.2.5) e solução de (3.2.6).

$$D = \tilde{D} = \left[ \frac{xj'_\ell(x)}{j_\ell(x)} \right]_{x=ks_R} \quad (3.3.10)$$

Assim obtemos os coeficientes  $c_{\ell m}$ :

$$c_{\ell m} = 4\pi \sum_G \sum_{\ell m} i^\ell Y_{\ell m}(\theta_j, \varphi_j) \frac{j_\ell(k' s_R)}{\chi_{R\ell}(\tilde{D}, s_R)} \quad (3.3.11)$$

Finalmente temos a base “Linear Augmented Plane Wave” (LAPW), independente de energia na região de interesse em torno de  $E_v$

$$\Phi(\vec{k}', \vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) & r > s_R \\ \sum_{\ell m} c_{\ell m} \chi_{R\ell}(\tilde{D}, \vec{r}) & r < s_R \end{cases} \quad (3.3.12)$$

Podemos agora representar um estado geral do sistema nesta base e resolver a equação de Kohn-Sham (3.1.1).

$$\Psi(\vec{k}', \vec{r}) = \sum_G v_G \Phi(\vec{k}', \vec{r}) \quad (3.3.13)$$

A aplicação da base LAPW para resolver a equação de Kohn-Sham leva a um problema de autovalores simples, com soluções válidas para energias  $E$  em torno de  $E_v$ .

### 3.4. Elementos de Matriz do hamiltoniano.

Depois de ter formulado a construção da base LAPW, devemos construir os elementos da matriz para resolver o problema (3.1.1). Pelos métodos gerais da mecânica quântica a série (3.3.13) será solução da equação (3.1.1) se as seguintes equações são satisfeitas para todos os valores de  $G$

$$\sum_{G'} (H - E)_{GG'} v_{G'} = 0 \quad (3.4.1)$$

Aqui  $H$  é o operador energia,  $E$  a energia característica, e a componente da matriz do operador  $(H-E)$  entre os dois estados  $\Psi_G = \Psi(k+G)$  e  $\Psi_{G'} = \Psi(k+G')$  em questão é dada por:

$$(H - E)_{GG'} = \int \Psi_G^* (H - E) \Psi_{G'} d\tau \quad (3.4.2)$$

Para satisfazer a equação (3.4.1) o determinante dos coeficientes  $(H - E)_{ij}$  tem que ser igual a zero. Agora calculamos as componentes da matriz (3.4.2).

Se  $V$  é a energia potencial, igual a  $V_R$  dentro da esfera  $R$  e constante ( $V_{int}$ ) fora das esferas, então temos:

$$(H - E)_{GG'} = \int (\Psi_G^* (-\nabla^2) \Psi_{G'} + (V - E) \Psi_G^* \Psi_{G'}) d\tau \quad (3.4.4)$$

Trataremos esta integral em duas partes: Primeiro na região fora das esferas onde a base é  $\Psi_G = \exp i(\vec{k} + \mathbf{G}) \cdot \vec{r}$  e  $V = V_{int}$  temos:

$$(\Psi_G^* (-\nabla^2) \Psi_{G'} + (V_{int} - E) \Psi_G^* \Psi_{G'}) = (\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{int} - E)) \exp\{i(\vec{k}_G - \vec{k}_{G'}) \cdot \vec{r}\} \quad (3.4.5)$$

onde  $\vec{k}_G = \vec{k} + \mathbf{G}$  e  $\vec{k}_{G'} = \vec{k} + \mathbf{G}'$ .

Para encontrar a integral fora das esferas, integramos a equação (3.4.5) em todo o espaço, e retiramos a integral na esfera. A integração será na célula unitária de volume  $\Omega$ . A relação entre os vetores  $\vec{k}_G$  e  $\vec{k}_{G'}$  é tal que integrando  $\exp\{i(\vec{k}_G - \vec{k}_{G'}) \cdot \vec{r}\}$  na célula, o resultado será nulo a não ser que:  $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ . Temos então a integral de (3.4.5) em toda a célula:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\text{célula}} (\Psi_G^* (-\nabla^2) \Psi_{G'} + (V_{int} - E) \Psi_G^* \Psi_{G'}) d\tau = (\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{int} - E)) \delta_{GG'} \quad (3.4.6)$$

A integral sobre a esfera é feita usando a expansão (3.2.5). O único termo da expansão que não se anula quando integramos nos ângulos é para  $\ell = 0$  e  $m = 0$ , que é o  $j_0(\vec{k}_G - \vec{k}_{G'} | r)$ . Integrando então  $j_0$  na esfera temos

$$\int_{\text{esfera}} j_0(\vec{k}_G - \vec{k}_{G'} | r) d\tau = 4\pi \int r^2 j_0(\vec{k}_G - \vec{k}_{G'} | r) dr = 4\pi r^2 \frac{j_\ell(\vec{k}_G - \vec{k}_{G'} | r)}{|\vec{k}_G - \vec{k}_{G'}|} \quad (3.4.7)$$

Utilizando a expansão (3.2.5), a contribuição da integral de (3.4.5) dentro da esfera R é :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} (\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{\text{int}} - E)) \int_{\text{esfera}} \exp(i(\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G) \cdot \vec{r}) d\tau \\ = (\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{\text{int}} - E)) \frac{4\pi s_R^2}{\Omega} \frac{j_\ell(\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G | s_R)}{|\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G|} \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

A integral de (3.4.5) fora das esferas é :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int_{\text{fora}} (\Psi_G^* (-\nabla^2) \Psi_{G'} + (V_{\text{int}} - E) \Psi_G^* \Psi_{G'}) d\tau \\ = (\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{\text{int}} - E)) \left[ \delta_{GG'} - \frac{4\pi s_R^2}{\Omega} \frac{j_\ell(\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G | s_R)}{|\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G|} \right] \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

Agora encontraremos a contribuição de  $(H - E)_{GG'}$  (3.4.4) no interior da esfera.

A hamiltoniana da função (3.3.5) dentro da esfera R é:

$$\langle \chi_{\ell'm'}(\mathbf{D}', r) | (-\nabla^2 + V_R - E_v) \chi_{\ell m}(\mathbf{D}, r) \rangle = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} \omega_\ell(\mathbf{D}) \quad (3.4.10)$$

E a integral de normalização é:

$$\langle \chi_{\ell'm'}(\mathbf{D}', r) | \chi_{\ell m}(\mathbf{D}, r) \rangle = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} [1 + \langle \dot{u}_{R\ell}(\mathbf{E}_v, r) \rangle \omega_\ell(\mathbf{D}') \omega_\ell(\mathbf{D})] \quad (3.4.11)$$

Usando as equações (3.4.10) e (3.4.11) e integrando nos ângulos, é possível mostrar pelas propriedades de ortogonalidade dos harmônicos esféricos que o resultado será nulo a não ser que os índices  $\ell$  e  $m$  sejam iguais nas duas somas. Desta forma, podemos escrever para o interior da esfera considerada:

$$\langle \Psi_G^* | \mathbf{H} - \mathbf{E} | \Psi_{G'} \rangle = \frac{4\pi s_R^2 \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta_{GG'})}{\Omega} \frac{j_\ell(k_G s_R) j_\ell(k_{G'} s_R) (\omega_\ell(\tilde{\mathbf{D}}) - (\mathbf{E} - \mathbf{E}_v)\beta)}{\chi_{R\ell}(\tilde{\mathbf{D}}, s_R) \chi_{R\ell}(\tilde{\mathbf{D}'}, s_R)} \quad (3.4.12)$$

onde  $\beta = 1 + \langle \dot{u}_{R\ell}(\mathbf{E}_v, r) \rangle \omega_\ell(\mathbf{D}') \omega_\ell(\mathbf{D})$  e

$$P_\ell(\cos\theta_{GG'}) = \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} P_\ell^{|m|}(\cos\theta_G) P_\ell^{|m|}(\cos\theta_{G'}) e^{im(\phi_{G'} - \phi_G)} \quad (3.4.13)$$

e

$$\int_{\text{esfera}} [P_\ell^{|m|}(\cos\theta)]^2 d\tau = \frac{4\pi s_R^2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + |m|)!}{(\ell - |m|)!} \quad (3.4.14)$$

Combinando (3.4.9) e (3.4.12) obtemos as componentes da matriz  $(\mathbf{H} - \mathbf{E})_{GG'}$  da equação (3.4.4):

$$\begin{aligned}
 (H - E)_{GG'} &= (\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{\text{int}} - E))\delta_{GG'} + \frac{1}{\Omega} F_{RGG'} \\
 F_{RGG'} &= 4\pi s_R^2 \left\{ \begin{aligned} & -(\vec{k}_G \cdot \vec{k}_{G'} + (V_{\text{int}} - E)) \frac{j_\ell(\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G | s_R)}{|\vec{k}_{G'} - \vec{k}_G|} + \\ & \frac{\sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta_{GG'})}{\chi_{R\ell}(\tilde{D}, s_R) \chi_{R\ell}(\tilde{D}', s_R)} \frac{j_\ell(k_G s_R) j_\ell(k_{G'} s_R) (\omega_\ell(\tilde{D}) - (E - E_v)\beta)}{\chi_{R\ell}(\tilde{D}, s_R) \chi_{R\ell}(\tilde{D}', s_R)} \end{aligned} \right\} \quad (3.4.15)
 \end{aligned}$$

Depois de ter obtido as componentes  $(H - E)_{GG'}$  em (3.4.15), pode-se resolver a equação secular  $\det((H - E)_{GG'}) = 0$ .

### 3.5. A Densidade eletrônica e o Potencial total

O cálculo do potencial total é a soma do potencial de Coulomb eletrônico, do potencial de interação núcleo - elétron e do potencial de troca e correlação de acordo a equação (3.1.2).

O potencial de Coulomb eletrônico é calculado utilizando a expansão de multipolo introduzida por Weinert [15] descrita a seguir.

Consideramos uma distribuição de cargas  $\rho(\vec{r})$  localizada dentro de esfera  $R$ . O potencial em um ponto fora da esfera é dado pela expansão de multipolos.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell + 1} q_{\ell m} \frac{Y_{\ell m}(\hat{r})}{r^{\ell+1}} \quad (3.5.1)$$

onde o momento de multipolo  $q_{\ell m}$  é dado por :

$$q_{\ell m} = \int_S Y_{\ell m}^*(\hat{r}) r^\ell \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (3.5.2)$$

O potencial (3.5.1) pode ser obtido também por qualquer outra distribuição de cargas, mas que tenha o mesmo momento de multipolo gerado pela verdadeira distribuição de cargas dentro da esfera. Esta arbitrariedade nos dá a liberdade de trocar a densidade de cargas dentro da esfera por outra mais conveniente.

A densidade de cargas em todo o cristal é :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_G \rho(G) \exp(i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}) & \text{(fora da esfera)} \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) & \text{(dentro da esfera)} \end{cases} \quad (3.5.3)$$

A densidade de cargas dada por (3.5.3) teria uma lenta convergência da sua expansão em série de Fourier devido à grande oscilação perto do núcleo, mas a densidade de cargas fora da esfera é suave e pode continuar até dentro da esfera de forma que a expansão de Fourier converge rapidamente. Fazendo uso desta informação, podemos resolver o problema de obter o potencial de Coulomb em dois passos: primeiro obtemos o potencial na região fora da esfera e depois resolvemos a equação radial de Poisson, para obter o potencial dentro da mesma.

O potencial na região fora das esferas só depende da densidade de carga fora das esferas e dos momentos de multipolo na esfera, podemos então trocar a densidade de carga real por uma densidade de “pseudo carga” com a condição de que a densidade da “pseudo carga” na esfera tenha o mesmo momento de multipolo da carga original. Esta densidade de “pseudo carga” gerará o potencial fora das esferas corretamente, mas não o potencial correto dentro das esferas. Como o potencial é correto fora das esferas e na superfície da esfera, então o potencial dentro da esfera é obtido resolvendo a equação de Poisson.

O potencial de troca e correlação, diferentemente do potencial de Coulomb, é não linear e é calculado no espaço real.

### 3.6. A Força Total

A força no núcleo I é definida como a derivada negativa da energia total em relação a coordenada do núcleo  $\vec{R}_I$ , da seguinte forma:

$$F_I = - \left. \frac{dE_{\text{tot}}(\rho)}{dR_I} \right|_{\rho(\vec{r})=\rho^{\text{sc}}(\vec{r})} \quad (3.6.1)$$

A força é obtida pelo deslocamento do respectivo núcleo em uma quantidade pequena  $\Delta \vec{R}_I$  e como resultado desse deslocamento calcula-se a mudança na energia total do sistema, onde a densidade eletrônica  $\rho^{\text{sc}}(\vec{r})$  que minimiza a energia total  $E_{\text{tot}}(\rho)$  é obtida resolvendo a equação (3.1.1) autoconsistentemente.

Para os diferentes termos que contribuem para a energia total (3.1.13) obtemos a seguinte variação em primeira ordem:

$$\Delta T(\rho) = \sum_j f_j \Delta E_j - \int_{\Omega} d^3\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \Delta V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.6.2)$$

$$\Delta U(\rho) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) V_{\text{es}}(\vec{r}) - F_I^{\text{HF}} \Delta \vec{R}_I \quad (3.6.3)$$

$$\Delta E_{\text{xc}}(\rho) = \int_{\Omega} d^3\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (3.6.4)$$

Na expressão (3.6.3) introduzimos a força  $F_I^{\text{HF}}$  de Hellmann-Feynman (HF) [16] que descreve a força eletrostática clássica exercida no núcleo I pelas outras cargas do sistema (elétron e núcleo) e é definida da forma:

$$\mathbf{F}_I^{\text{HF}} = Z_I \nabla_{\vec{r}} \left( V_{\text{es}}(\vec{r}) + \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \right) \Big|_{\vec{r}=\vec{R}_I} \quad (3.6.5)$$

onde a expressão dentro do parênteses é o potencial eletrostático gerado pelo I-ésimo núcleo. Utilizando a definição de potencial efetivo (3.1.9), podemos escrever a força no núcleo I como:

$$\mathbf{F}_I = \mathbf{F}_I^{\text{HF}} - \frac{1}{\Delta \vec{R}_I} \left[ \sum_j f_j \Delta E_j - \int_{\Omega} d^3 \vec{r} \rho^{\text{sc}}(\vec{r}) \Delta V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \quad (3.6.6)$$

O segundo termo desta equação é definido como forças de Pulay [17] que dependem da base com a qual a equação (3.1.1) é resolvida.

Na base LAPW a função de base definida na equação (3.3.12) está centrada na posição  $\vec{R}_I$  do núcleo e assim se move com o átomo. Por isto, a energia cinética de uma partícula não é contínua na superfície da esfera onde as duas bases se juntam.

Numa descrição muito breve o método seguido por Yu, Sing e Krakauer[18] descreve a força no núcleo I como:

$$\mathbf{F}_I = \mathbf{F}_I^{\text{HF}} + \mathbf{F}_I^{\text{core}} + \mathbf{F}_I^{\text{semi}} + \mathbf{F}_I^{\text{val}} \quad (3.6.7)$$

Aqui  $\mathbf{F}_I^{\text{val}}$ ,  $\mathbf{F}_I^{\text{semi}}$  e  $\mathbf{F}_I^{\text{core}}$  são as correções de Pulay devido aos elétrons de valência, semicaroço e caroço respectivamente. Explicitamente os diferentes termos da equação (3.6.6) podem ser descritos como:

$$\mathbf{F}_I^{\text{HF}} = Z_I \sum_{m=-\ell}^{\ell} \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \frac{V_{\ell m, I}^{\text{es}}(\vec{r}_I)}{\vec{r}_I} \nabla_{\vec{r}_I} [\vec{r}_I Y_{\ell m}(\vec{r}_I)] \quad (3.6.8)$$

$$F_I^{\text{core}} = -\int_{\Omega} d^3\vec{r} \rho^{\text{core}}(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}} V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.6.9)$$

$$F_I^{\text{val}} = \int_{\Omega} d^3\vec{r} V_{\text{eff}}(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}} \rho^{\text{val}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}', i} f_{\vec{k}', i} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} v_i^*(\vec{k}') v_i(\vec{k}'') \times \quad (3.6.10)$$

$$\left[ (\vec{k}'^2 - E_i) \int d\vec{r}_I \Phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) - i(\vec{k}' - \vec{k}'') \langle \Phi_{\vec{k}'} | \mathbf{H} - E_i | \Phi_{\vec{k}''} \rangle_I \right]$$

Onde  $v_G$  são os coeficientes da expansão (3.3.13),  $f$  é a ocupação do auto estado,  $\vec{k}'$  o vetor de onda e  $\Phi_{\vec{k}}$  é a função de base. A correção devido aos elétrons de semicaroço é equivalente à equação (3.6.10).

## CAPÍTULO 4

### *IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO FP-LAPW NO CÓDIGO WIEN*

#### *4.1. Cálculo computacional da Estrutura Eletrônica.*

O conhecimento da estrutura eletrônica é usualmente necessário para entendermos as propriedades de sistemas periódicos e não periódicos. Para sistemas periódicos muitos são os métodos [11,12,19,20,21,22] para tratar o problema de um elétron, dentro da aproximação local (LDA) para a teoria do funcional densidade (DFT), e o método FP-LAPW [11,12] é um dos mais exatos ora existentes na literatura. Para o caso de sistemas não periódicos, ou sistemas com muitos átomos por célula, existem na literatura formas alternativas de obter a estrutura eletrônica. Como exemplo o esquema do FP-LAPW utilizando supercélulas ou o RS-LMTO-ASA [23,24] implementado no espaço real.

Para calcular a estrutura eletrônica de um material, devemos resolver a equação de autovalores (seção 3.4), que depende da construção da matriz do Hamiltoniano. Aqui descreveremos o processo de autoconsistência para calcular a estrutura eletrônica dentro do formalismo FP-LAPW na versão computacional Wien97[25]. Este procedimento envolve dois processos autoconsistentes: a parte atômica, que é a autoconsistência da densidade eletrônica de um átomo livre, e a parte geral, que é realizada em todo o cristal. Descreveremos agora as várias etapas que devem ser realizadas no processo autoconsistente do sólido. Este esquema está desenhado na figura 4.1. Devemos notar que foram mantidos os nomes das sub-rotinas (ou módulos) utilizadas no código Wien97 e que são as siglas que aparecem nesta figura e mencionadas entre parêntesis na descrição a seguir.

Primeiramente, construímos a célula unitária que está constituída pelos átomos da base mais a rede de Bravais tipo P, F, B, etc que denotam primitiva, cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrado respectivamente, e parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , correspondentes. Na célula unitária, dividimos o espaço em esferas que não se superpõem (centradas nos átomos) e em uma região entre os átomos que é a “parte intersticial”. Fazemos os processos de autoconsistência de cada um dos átomos livres (LSTART) resolvendo a equação relativística de Dirac, obtendo a energia total e a densidade eletrônica dos átomos livres. Impomos como os diferentes orbitais serão tratados no cálculo das bandas de energia (caroço, semicaróço e valência) do material. Geramos então as operações de simetria (SYMMETRY), determinando os grupos pontuais no sítio de cada átomo, as quais geram a expansão LM para os harmônicos esféricos ( $Y_{LM}$ ) e geram a matriz de rotação local que transforma o sistema de coordenadas global (da célula unitária) em coordenadas locais no sítio de cada átomo, como requerido pela simetria do grupo pontual. Como estamos trabalhando no espaço recíproco geramos os pontos  $\vec{k}'$  na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin (KGEN) que podem ser usados para fazer a integração, utilizando o método dos tetraedros [26].

Obtidas estas informações sobre o material, geramos a densidade eletrônica do cristal (DSTART) superpondo as densidades eletrônicas de cada átomo livre obtidas anteriormente.

Descreveremos a seguir a etapa que consiste no processo de autoconsistência eletrônica em todo o cristal. Calculamos primeiramente o potencial total (LAPW0) do material fazendo a soma do potencial de Coulomb e do potencial de troca e correlação usando a densidade eletrônica do cristal já obtida. Calculamos o potencial de Coulomb utilizando a expansão multipolar de Fourier introduzida por Weinert [15] (seção 3.5). Existem diversas aproximações para descrever o potencial de troca e correlação e as mais usadas são a “Local Spin Density Approximation” (LSDA) [6,7] e

a “Generalized Gradient Approximation” (GGA) [8,9]. Utilizando o potencial total, calculamos as forças de Hellman-Feynman no sítio de cada átomo da célula unitária (capítulo 3). Construimos então os elementos da matriz hamiltoniana para os elétrons de valência e semi-carço usando o potencial total e resolvemos a equação de autovalores (capítulo 3) encontrando os autovalores e autovetores (LAPW1). Isto é feito por meio da diagonalização da matriz (3.4.15). O tamanho desta matriz depende da quantidade de ondas planas que são usadas na região intersticial e do número de átomos não equivalentes dentro da célula unitária. Utilizando os autovetores e autovalores calculamos a energia de Fermi e a densidade eletrônica para cada estado ocupado em cada ponto  $\vec{k}'$  (LAPW2); as correspondentes “cargas parciais” são obtidas por meio da integração da densidade de estados. Adicionalmente calculamos as forças de Pulay [ 17 ],  $F_I^{val}$  ( seção 3.6). Para os elétrons de caroço fazemos um cálculo relativístico dos estados do caroço dentro da esfera atômica utilizando a parte esférica do potencial. Geramos os autovalores e a densidade dos elétrons de caroço. Calculamos também a força dos elétrons do caroço  $F_I^{core}$  ( seção 3.6). Construimos então a nova densidade eletrônica total fazendo a soma da densidade eletrônica de caroço, semicarço e valência. Normalizamos a densidade de carga em todo o cristal. Para estabilizar a autoconsistência fazemos uma mistura da nova e da velha densidade eletrônica, que é utilizada na iteração seguinte. Existem diversas formas de fazer esta mistura e nos códigos do wien97 [25] foram implementadas duas formas:

1.- A mistura proporcional, proposta originalmente por Pratt [27], utilizando um fator de mistura Q

$$\rho_{mix}(\mathbf{r}) = (1 - Q)\rho_{velha}(\mathbf{r}) + Q\rho_{nova}(\mathbf{r}) \quad (4.1.1)$$

2.- O esquema de mistura de Broyden-II [28], na qual todos os coeficientes da expansão da densidade, de diversas iterações precedentes, são utilizados para calcular uma fração de mistura para cada coeficiente, em cada iteração.

Finalmente calculamos a energia total do sistema ( seção 3.1) e a força total, fazendo a soma das diversas contribuições (seção 3.6).

Com a densidade eletrônica misturada reiniciamos o cálculo do potencial total até obter a convergência requerida. Existem três critérios de convergência nos códigos do wien97: a convergência no cálculo da energia total, no cálculo da carga ou no cálculo da força, para sistemas onde existe força.

No cálculo da estrutura eletrônica utilizando o método FP-LAPW utilizamos parâmetros que dependem de cada sistema estudado, e estes são discutidos nas seções seguintes.

#### ***4.2. A Escolha do Raio da Esfera no Sítio do Átomo.***

As duas partes da base no método LAPW têm que se juntar no raio de cada esfera de maneira contínua e com derivada contínua. Dentro da esfera temos combinações de ondas tipo atômicas e fora da esfera, ondas planas. Sendo assim a escolha de um raio pequeno faz com que fora da esfera tenhamos mais ondas planas e o cálculo seria, em princípio, ligeiramente mais exato, porque, desta forma, reduzimos os erros devido à linearização dentro da esfera . Porém o cálculo se torna mais custoso computacionalmente. O valor máximo de raio usualmente aconselhando para a utilização do programa wien97 é 3 u.a. Isto porque, para raios maiores que este, os erros da linearização, dentro da esfera, se tornam em geral consideráveis e a escolha deste valor, em cada caso, é feita segundo um compromisso entre precisão e eficiência. Para os sistemas que estudamos neste trabalho foi escolhido o maior valor de raio permitido

pelos estruturas estudadas, 2.6 u. a., que é quase a metade da distância dos primeiros vizinhos.

### 4.3. O Potencial de Troca e Correlação.

No esquema de Kohn-Sham para a teoria DFT [1,2], o cálculo da energia de troca e correlação  $E_{xc}$  é aproximado, e uma aproximação que é tradicionalmente usada é a “Local Spin Density Approximation” (LSDA)[6,7]

$$E_{xc}^{LSD}(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{unif}(\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r})) \quad (4.3.1)$$

Aqui, a  $E_{xc}$  do sistema real é aproximada pela energia de um gás homogêneo( $\epsilon_{xc}^{unif}$ ) em porções infinitesimais e que depende da densidade eletrônica.

Uma outra aproximação para a  $E_{xc}$  é a “Generalized Gradient Approximation” (GGA) [8,9]

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\uparrow}(\vec{r})) \quad (4.3.2)$$

que depende da densidade eletrônica de um gás de elétrons e também do seu gradiente.

A escolha da melhor aproximação a ser usada num cálculo da estrutura eletrônica depende do sistema em estudo e a rigor não apresenta uma receita geral.

Neste trabalho utilizamos para  $E_{xc}$  o GGA na parametrização de Perdew and Wang [7].

#### 4.4. Os Parâmetros da Base LAPW

A escolha do número de ondas planas a serem usadas na região intersticial e do número de ondas parciais a serem usadas dentro da esfera também depende de cada sistema em estudo.

Usamos o valor  $lmax = 12$  para definir a quantidade de ondas parciais que serão usadas dentro da esfera e  $lmax=4$  para definir o número de ondas parciais para o cálculo dos elementos da matriz da região não esférica (não muffin-tin) do potencial.

Um parâmetro que define o número de ondas planas utilizadas, embora de forma indireta, é  $RK_{max}$ , dado por:

$$RK_{max} = \min(R_{\beta}) \max(|\vec{G}|) \quad (4.1.1)$$

Aqui  $R_{\beta}$  é o raio da esfera  $\beta$  e  $\vec{G}$  é o vetor da rede recíproca. Testamos a convergência da base de ondas planas variando  $RK_{max}$  de 7 até 11. Como pudemos observar nosso sistema converge em energia para o valor  $RK_{max} = 10$ .

#### 4.5. O número de pontos $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin.

Para calcular a densidade de estados usamos a seguinte expressão:

$$N(E) = \int_{IFBZ} \frac{d\vec{k}}{\nabla_k E} \quad (4.5.1)$$

onde a integração é feita no volume da parte irredutível da primeira zona de Brillouin (IFBZ) no espaço recíproco. Existem diversas formas de fazer esta integração e a mais utilizada é a do “método dos tetraedros” [26]. De uma maneira muito sucinta este método consiste em preencher a IFBZ com tetraedros e calcular a energia nos vértices de

cada tetraedro. O número de pontos  $\vec{k}$  (vértice) que se precisa em cada calculo depende de cada sistema, sendo tipicamente maior em sistemas metálicos. No presente trabalho utilizamos 726 pontos  $\vec{k}$  dentro da IFBZ.

#### 4.6. O Gradiente de Campo Elétrico(GCE) no LAPW

Como dissemos no início deste capítulo, no método LAPW o espaço é dividido em esferas que não se superpõem (com raio  $R_\beta$ ) e uma região intersticial. Dentro das esferas as funções de onda são expressas em termos de funções do tipo atômicas e na região intersticial, em ondas planas. A densidade de carga, dentro das esferas, pode também ser expandida como uma combinação linear do produto de funções radiais  $\rho_{LM}(r)$  por harmônicos esféricos nas regiões atômicas, e, na região intersticial, como uma série de Fourier de ondas planas:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{L,M} \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}) & \text{(dentro da esfera)} \\ \sum_{\vec{K}} \rho(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) & \text{(região fora da esfera)} \end{cases} \quad (4.6.1)$$

Utilizando esta estrutura para a função densidade de carga, a equação de Poisson é então resolvida de acordo com o método de Weinert [15]. Obtemos assim o potencial total, sem restrição na forma da densidade de carga total de sistemas infinitos (incluindo a carga nuclear). A partir daí a componente maior do GCE ( $V_{zz}$ ) é obtido diretamente das componentes  $L = 2, M = 0$  da expansão do potencial do cristal.

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{V_{20}(r)}{r^2} \right) \quad (4.6.2)$$

Nesta expressão assumimos por motivo de clareza, que o eixo principal do tensor do GCE está na direção z.

Utilizando a solução da equação de Poisson obtemos os coeficientes da expansão L e M do potencial radial  $V_{LM}(r)$ ; assim em  $r = 0$  temos:

$$V_{20}(r = 0) = \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_\beta} \frac{\rho_{20}}{r^3} r^2 dr - \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_t} \frac{\rho_{20}}{r^3} \left[ \frac{r}{R_\beta} \right]^5 r^2 dr + 4\pi \sum_K V(K) \gamma_2(KR_t) Y_{20}(\hat{K}) \quad (4.6.3)$$

O primeiro termo do cálculo de  $V_{20}(0)$  é uma integral bem conhecida sobre a densidade de carga para as componentes  $L=2$  e  $M=0$  dividida por  $r^3$  e a integração é feita dentro da esfera. O segundo termo vem da imposição de condição de contorno e garante que o potencial seja contínuo na superfície da esfera com raio  $R_\beta$ . O terceiro termo provém de contribuições da densidade de carga fora das esferas e  $\gamma_2$  é a função de Bessel. O primeiro termo em (4.6.3) é chamado de contribuição de valência para o GCE, porque se origina da parte não esférica da densidade eletrônica dos elétrons de valência e de semi caroço dentro da esfera. A soma do segundo e terceiro termos na equação (4.6.3) representa a contribuição da rede para o GCE, e eles incluem a soma de multipolos.

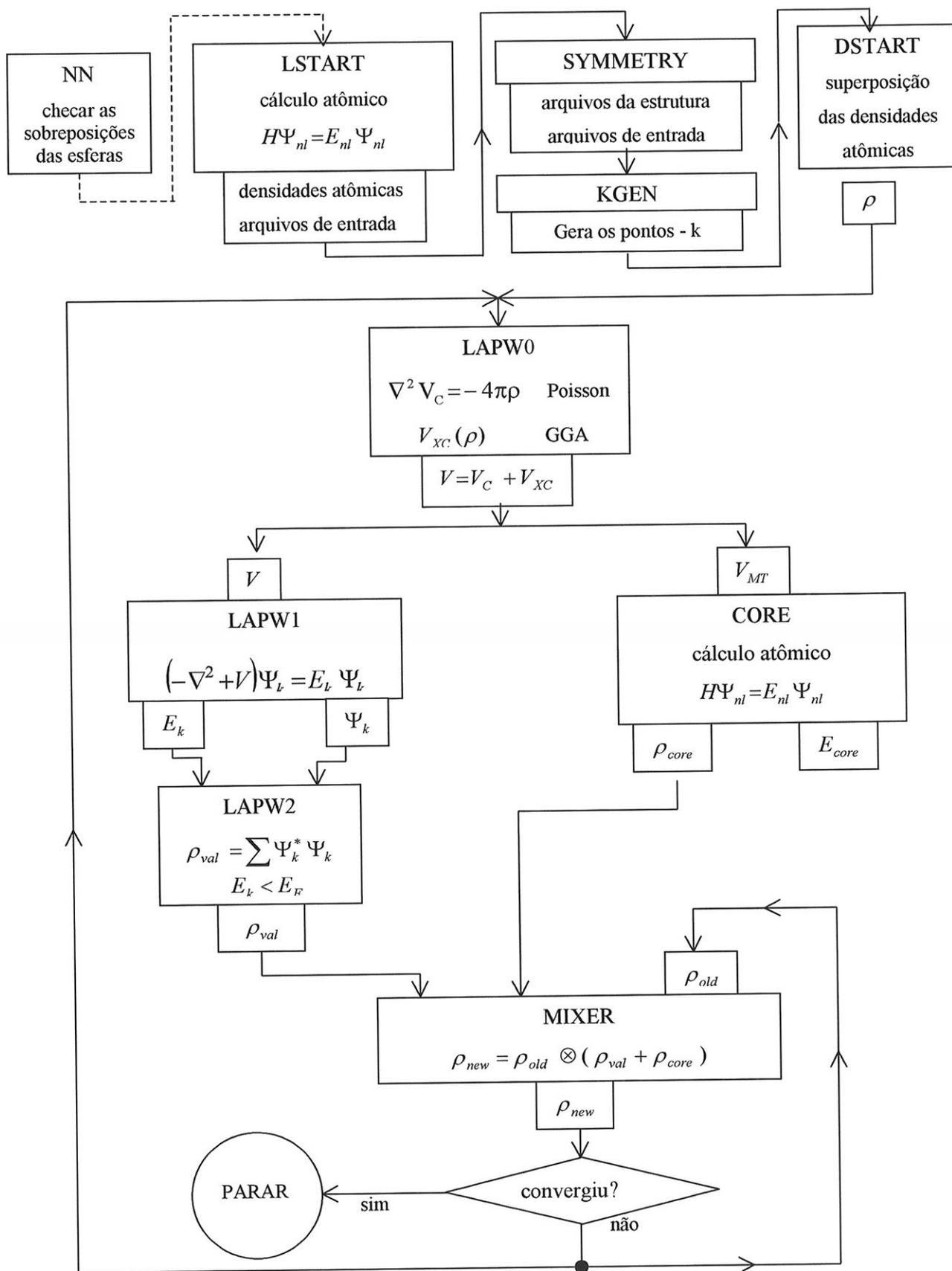


Figura 4.1. Processo autoconsistente na versão computacional do código wien97 para o método FP-LAPW

## **CAPÍTULO 5**

### ***PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS SISTEMAS INTERMETÁLICOS C11<sub>b</sub> USANDO O MÉTODO FP-LAPW***

A metalurgia moderna é um vasto campo de pesquisa onde tem havido um rápido avanço tecnológico nos últimos tempos. Novos materiais apresentam as mais variadas propriedades interessantes, tanto no ponto de vista tecnológico quanto no acadêmico. O crescente aprimoramento de técnicas experimentais, que permitem a confecção e a análise de uma vasta gama de sistemas sólidos, tem renovado e estimulado o estudo teórico destes novos materiais. Neste trabalho procuramos desenvolver pesquisa teórica analisando propriedades eletrônicas e estruturais em compostos intermetálicos com o objetivo de entender o comportamento de alguns destes materiais em função de algumas grandezas físicas. Notamos que a construção de potenciais semi-empíricos (ou fenomenológicos) para o estudo de propriedades termodinâmicas em metalurgia física se alicerça no conhecimento mais preciso dos parâmetros que determinam as estruturas dos compostos. Os resultados aqui obtidos podem também, no futuro, ser utilizados para esta finalidade.

Neste trabalho procuramos determinar as estruturas eletrônicas dos compostos intermetálicos Zr<sub>2</sub>T e Hf<sub>2</sub>T (T= Cu, Ag, Au, Pd), Pd<sub>2</sub>Hf, Pd<sub>2</sub>Zr, Hf<sub>2</sub>Cd e Zr<sub>2</sub>Zn que têm estrutura cristalina C11<sub>b</sub>, utilizando o método Linear Augmented Plane Wave (LAPW) na versão Wien97 [25]. Calculamos também o GCE nos sítios de Zr, Hf e dos átomos designados pela letra T.

Na primeira parte, deste capítulo, seção 5.1, apresentamos, de forma geral as informações estruturais de compostos C11<sub>b</sub> e os cálculos realizados tanto com os

parâmetros estruturais experimentais como os obtidos aqui. Nas seções seguintes apresentamos o estudo dos compostos separando-os em três grupos.

a) O primeiro grupo é constituído pelos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ). Neste caso procuramos estudar como as propriedades estruturais e eletrônicas variam quando o Zr ou Hf interagem com o Cu, Ag e Au, os quais pertencem à mesma coluna da Tabela Periódica e têm a mesma estrutura cristalina. Isto é feito na seção 5.2.

b) O segundo grupo, analisado na seção 5.3, é formado pelos compostos  $Zr_2T$ ,  $Hf_2T$  ( $T = Pd, Ag$ ) e  $Hf_2Cd$ . Neste caso, o interessante destes compostos é que o Pd, Ag e Cd ocupam posições consecutivas na mesma linha 4d da Tabela Periódica e neste caso, procura-se entender como as propriedades estruturais e eletrônicas variam quando o número de elétrons de valência aumenta de Pd a Ag e de Ag a Cd.

c) O terceiro grupo inclui os compostos  $T_2Pd$  e  $Pd_2T$  ( $T = Zr, Hf$ ). Neste caso procuramos entender como variam as características estruturais e eletrônicas quando o Pd, Zr e Hf trocam de sítio na célula unitária, numa mesma estrutura cristalina. Isto é apresentado na seção 5.4.

d) O quarto grupo, apresentado na seção 5.5, é formado pelos compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ . Neste caso, nosso objetivo é entender como as propriedades estruturais e eletrônicas variam quando troca-se o Cu pelo Zn que ocupam posições consecutivas na mesma linha 3d da Tabela Periódica e comparar com o comportamento dos materiais escolhidos no estudo do grupo do item b) acima.

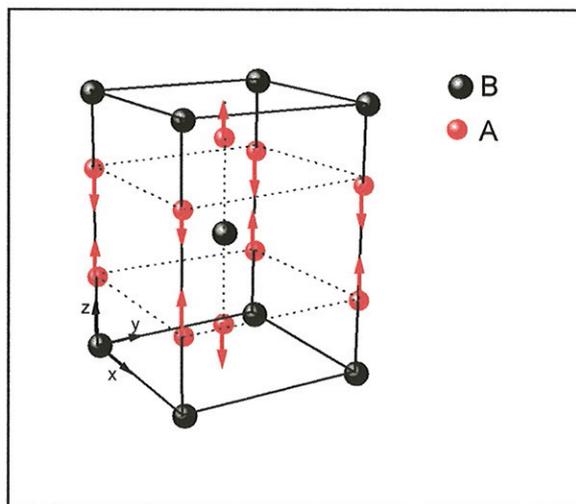
### ***5.1. Descrição Estrutural do Sistema C11<sub>b</sub>***

Nesta seção descreveremos a estrutura cristalina C11<sub>b</sub> que é bastante simples e bem conhecida na literatura. É um sistema tetragonal com 2 átomos não equivalentes na célula unitária, e, na tabela 5.1.1, apresentamos os dados cristalográficos da estrutura obtidos da Tabela Cristalográfica [29].

**Tabela 5.1.1** – Dados cristalográficos da estrutura cristalina  $C11_b$ .

$A_2B$	$C11_b$	$I4/mmm$
Centro de origem (4/mmm)		
Posições equivalentes (0,0,0; 0.5,0.5,0.5)		
B	2	a (0,0,0)
A	4	e (0,0,z) ; (0,0,-z)
Átomo tipo B tem 8 primeiros vizinhos		$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ tipo A} \\ 4 \text{ tipo B} \end{array} \right.$
Átomo tipo A tem 8 primeiros vizinhos tipo B		

Na figura 5.1.1 temos a célula convencional da estrutura cristalina  $C11_b$ , que está formada por uma base de três átomos nas posições (0, 0, 0), (0,0,+z) e (0, 0, -z) numa rede de Bravais BCC. As setas vermelhas indicam a movimentação do átomo A na direção do eixo z, quando aumenta o valor do parâmetro interno z.



**Figura 5.1.1** – Célula convencional da estrutura  $C11_b$ : posição do átomo B em  $A_2B$  é (0, 0, 0) e do átomo A (0, 0,  $\pm z$ ), as setas vermelhas indicam a direção de movimento do átomo A, quando se varia o parâmetro interno z.

Para iniciar nossos cálculos utilizamos os parâmetros de rede ( $c$  e  $a_0$ ) e interno ( $z$ ) experimentais tirados da literatura [29] e apresentados na tabela 5.1.2, juntamente com a distância de primeiros vizinhos.

Composto $C11_b$	$a_0$ (u.a.)	$c/a$	$z$	NN (u.a.)	Composto $C11_b$	$a_0$ (u.a.)	$c/a$	$z$	NN (u.a.)
Zr <sub>2</sub> Cu	6.0840	3.47	0.34	5.472	Hf <sub>2</sub> Cu	5.9895	3.51	0.34	5.410
Zr <sub>2</sub> Ag	6.1341	3.70	0.33	5.754	Hf <sub>2</sub> Ag	6.0471	3.70	0.33	5.674
Zr <sub>2</sub> Au	6.1794	3.52	0.34	5.584	Hf <sub>2</sub> Au	6.1055	3.59	0.33	5.657
Zr <sub>2</sub> Pd	6.2474	3.30	0.33	5.594	Hf <sub>2</sub> Pd	6.1435	3.40	0.33	5.568
Zr <sub>2</sub> Zn	6.2361	3.41	0.34	5.57	Hf <sub>2</sub> Cd	6.1794	3.63	0.34	5.656
Pd <sub>2</sub> Zr	6.4251	2.52	0.33	5.29	Pd <sub>2</sub> Hf	6.4232	2.55	0.33	5.27

**Tabela 5.1.2** – Parâmetro da rede experimental ( $a_0$ ), relação  $c/a$ , parâmetro  $z$  do sítio de Zr e Hf e a primeira vizinhança de cada átomo não equivalente (NN).

Com esses parâmetros experimentais calculamos a energia total por célula unitária de cada composto e a força total no sítio de Zr ou Hf, valor estes apresentados na tabela 5.1.3 obtidos usando as expressões 3.6.6, 3.6.7, 3.6.8, 3.6.9.

Composto C11 <sub>b</sub>	E <sub>tot</sub> (Ry)	F <sub>tot</sub> (mRy/u.a.)	Composto C11 <sub>b</sub>	E <sub>tot</sub> (Ry)	F <sub>tot</sub> (mRy/u.a.)
Zr <sub>2</sub> Cu	-17706.9539	36.420	Hf <sub>2</sub> Cu	-63701.4403	24.388
Zr <sub>2</sub> Ag	-25031.5016	22.401	Hf <sub>2</sub> Ag	-71025.9835	15.135
Zr <sub>2</sub> Au	-52492.8129	-5.821	Hf <sub>2</sub> Au	-98487.2942	36.185
Zr <sub>2</sub> Pd	-24491.0511	-5.821	Hf <sub>2</sub> Pd	-70485.5433	67.740
Zr <sub>2</sub> Zn	-17989.1470	17.573	Hf <sub>2</sub> Cd	-71583.3949	-50.620
Pd <sub>2</sub> Zr	-27386.7902	14.552	Pd <sub>2</sub> Hf	-50384.0409	7.158

**Tabela 5.1.3** - A energia total ( $E_{tot}$ ) de cada composto e a força total ( $F_{tot}$ ) no sítio de Hf e Zr.

Observamos a partir da tabela 5.1.3, que a força total no sítio de Hf ou Zr não é zero. Isto indica que, ao tomarmos os parâmetros experimentais para a realização do cálculo teórico, não obtemos uma estrutura cristalina em equilíbrio e a energia total não é mínima. Otimizamos então o único parâmetro interno,  $z$ , mantendo constante os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , de modo que o sistema atinja o estado de equilíbrio, onde a força no sítio de Zr ou Hf seja igual a zero e a energia seja mínima. Estas duas condições coincidem sempre devido ao fato de que a força total no sítio de um átomo deve ser nula para que o sistema esteja em equilíbrio.

Na tabela 5.1.4 apresentamos os valores otimizados do parâmetro interno  $z$ , da energia total e da força total.

Composto $C11_b$	$z$	NN (u.a.)	$E_{tot}$ (Ry)	$F_{tot}$ (mRy/u.a.)
$Zr_2Cu$	0.345	5.402	-17706.9707	-0.142
$Zr_2Ag$	0.337	5.706	-25031.5034	-0.207
$Zr_2Au$	0.339	5.594	-52492.8133	-0.664
$Zr_2Pd$	0.343	5.474	-24491.0689	0.148
$Hf_2Cu$	0.343	5.369	-63701.4420	0.111
$Hf_2Ag$	0.335	5.647	-71025.9845	-0.786
$Hf_2Au$	0.338	5.599	-98487.2979	0.05
$Hf_2Pd$	0.341	5.465	-70485.5547	-0.029

**Tabela 5.1.4** - Parâmetro  $z$  otimizado e força total ( $F_{tot}$ ) nos sítios de Hf e Zr, energia total ( $E_{tot}$ ) e distância entre os primeiros vizinhos (NN).

Comparando as tabelas 5.1.2 e 5.1.4 observamos que as diferenças entre os parâmetros  $z$  interno otimizado e os valores experimentais correspondentes são ordem de  $10^{-3}$ . Otimizamos também os parâmetros de rede de todos os compostos estudados neste trabalho, variando o volume da célula unitária e mantendo constante a relação  $c/a$  no valor experimental. Notamos que, salvo quando explicitamente mencionado, todos os resultados apresentados daqui para frente serão os obtidos utilizando os parâmetros estruturais otimizados. Por motivo de clareza julgamos por bem repetir em algumas tabelas os valores dos parâmetros estruturais otimizados, como é o caso de  $Zr_2Cu$  (que aparece nas seções 5.2 e 5.5) e dos compostos com Pd (seções 5.3 e 5.4).

## 5.2. Compostos intermetálicos $Zr_2T$ e $Hf_2T$ ( $T = Cu, Ag, Au$ )

Nesta seção analisaremos algumas características eletrônicas e estruturais dos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ). Cu, Ag e Au pertencem ao grupo IB da Tabela Periódica, tendo portanto o mesmo número de elétrons de valência (isoeletrônicos), e pertencem respectivamente as séries 3d, 4d e 5d. O que varia aqui é, basicamente, o número de elétrons de caroço, sendo o átomo de Au o elemento mais pesado.

### 5.2.a Parâmetros estruturais e configuração eletrônica

Primeiramente faremos um estudo estrutural de cada composto. Uma análise que cabe aqui é como o Cu, Ag e Au estão arranjados na rede com o Zr ou Hf. Da literatura [20] sabemos que a relação entre os volumes atômicos nos cristais puros de Zr e Hf (HCP) é  $Vol_{Zr} > Vol_{Hf}$  e nos cristais puros Cu, Ag e Au (FCC) é  $Vol_{Cu} < Vol_{Au} < Vol_{Ag}$ .

Na tabela 5.2.1 apresentamos os valores do parâmetro de rede, parâmetro interno  $z$  e o volume da célula unitária para cada um dos compostos mencionados acima obtidos teoricamente minimizando a energia total do sistema.

Composto	a	c	c/a	Volume	Parâmetro
$C11_b$	(u.a.)	(u.a.)		(u.a. <sup>3</sup> )	z
Zr <sub>2</sub> Cu	6.1225	21.2576	3.472	398.415	0.345
Zr <sub>2</sub> Ag	6.1954	22.9111	3.698	439.698	0.337
Zr <sub>2</sub> Au	6.2721	22.0579	3.517	433.87	0.339
Hf <sub>2</sub> Cu	6.0195	21.1440	3.513	383.067	0.343
Hf <sub>2</sub> Ag	6.1150	22.6255	3.700	423.019	0.335
Hf <sub>2</sub> Au	6.1666	22.1510	3.592	421.163	0.338

**Tabela 5.2.1** – Parâmetros da rede  $a=b$  e  $c$ , relação  $c/a$ , volume da célula unitária e parâmetro interno  $z$  no sítio de Zr ou Hf, dos compostos Zr<sub>2</sub>T e Hf<sub>2</sub>T (T =Cu, Ag, Au).

As tendências que podem ser observadas na tabela 5.2.1 são as seguintes:

a) O parâmetro de rede na direção  $(a,0,0)$  aumenta quando vamos dos compostos com Cu até os com Au, mas na direção  $(0,0,c)$  a ordem deste aumento é Cu, Au e Ag, tanto para os compostos de Hf como de Zr;

b) Os compostos Zr<sub>2</sub>Ag e Hf<sub>2</sub>Ag têm maior volume que os demais compostos o que corresponde ao fato de o volume de Ag no metal puro ser maior;

c) Observamos também que os compostos com Zr têm volume maior que os compostos com Hf. Isto, de maneira análoga ao observado no item b, corresponde ao fato de que Zr e Hf mantêm nos compostos o volume que ocupam nos metais puros.

Para aprofundar um pouco a análise nesta direção nas tabelas 5.2.2 e 5.2.3 informamos a primeira e segunda vizinhança de cada átomo nos diversos compostos. Cu, Ag e Au têm como primeiros vizinhos 8 Zr ou 8 Hf e como segundos vizinhos 4 átomos de Cu, Ag ou Au, respectivamente. Por outro lado, o Zr ou o Hf tem como primeiros vizinhos 4 Cu, Ag ou Au e como segundos vizinhos 4 átomos de Zr ou Hf.

Composto	SÍTIO	NN	Camada	NNN	Camada
$C11_b$		(u.a.)	1	(u.a.)	2
$Zr_2Cu$	Cu	5.435	8 Zr	6.122	4 Cu
	Zr	5.435	4 Cu	5.932	4 Zr
$Zr_2Ag$	Ag	5.763	8 Zr	6.195	4 Ag
	Zr	5.763	4 Ag	5.911	4 Zr
$Zr_2Au$	Au	5.678	8 Zr	6.272	4 Au
	Zr	5.678	4 Au	5.932	4 Zr

**Tabela 5.2.2** Distância de primeiros (NN) e segundos (NNN) vizinhos, número e tipo de vizinhos de cada sítio dos compostos  $Zr_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ).

Composto	SÍTIO	NN	Camada	NNN	Camada
$C11_b$		(u.a.)	1	(u.a.)	2
$Hf_2Cu$	Cu	5.395	8 Hf	6.019	4 Cu
	Hf	5.395	4 Cu	5.801	4 Hf
$Hf_2Ag$	Ag	5.719	8 Hf	6.115	4 Ag
	Hf	5.719	4 Ag	5.774	4 Hf
$Hf_2Au$	Au	5.655	8 Hf	6.167	4 Au
	Hf	5.655	4 Au	5.833	4 Hf

**Tabela 5.2.3** Distância de primeiros (NN) e segundos (NNN) vizinhos, número e tipo de vizinhos de cada sítio nos compostos  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ).

Comparando as tabelas 5.2.3, 5.2.2 e 5.2.1 vemos que a distância dos primeiros vizinhos tem o mesmo comportamento do parâmetro de rede na direção (0,0,c); vemos também que os segundos vizinhos do sítio de Cu ou Ag ou Au estão a uma distância igual ao parâmetro da rede na direção (a,0,0) e estão mais próximos ao Hf nos compostos  $Hf_2T$  que ao Zr nos  $Zr_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ). Agora nos compostos com Zr

observamos que Cu e Au estão mais próximos ao Zr no  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Au$ , respectivamente, que a Ag ao Zr no  $Zr_2Ag$ ; o mesmo comportamento acontece nos compostos com Hf.

Primeiramente na tabela 5.2.4 apresentamos a configuração eletrônica dos elétrons de caroço, semi-caroço e valência do Cu, Ag, Au, Zr e Hf da forma como são tratados no processo de autoconsistência do método FP-LAPW na versão do código Wien97.

Elemento	Caroço	Semi-caroço	Valência
Cu	Ar	-	$3d^{10}4s^1$
Ag	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}5s^1$
Au	$[Kr]4d^{10}5s^24f^{14}$	$5p^6$	$5d^{10}6s^1$
Zr	$[Ar]3d^{10}$	$4s^24p^6$	$4d^25s^2$
Hf	$[Kr]4d^{10}$	$5s^25p^64f^{14}$	$5d^26s^2$

**Tabela 5.2.4** – Configuração eletrônica dos elétrons de caroço, semi-caroço e valência de Cu, Ag, Au, Zr e Hf.

Note-se que Cu, Ag e Au possuem 11 elétrons de valência que vão interagir com 4 elétrons de valência do Zr ou Hf e além disto, Ag e Au possuem 6 elétrons p que são tratados como semi-caroço. Os 14 elétrons f do Au estão dentro do caroço e não interagem diretamente com os elétrons de valência dos outros átomos, mas os 14 elétrons f do Hf são tratados como semi-caroço porque suas funções de onda, apesar de bastante localizadas perto do núcleo, apresentam uma pequena contribuição fora do raio da esfera muffin-tin adotada para o átomo de Hf.

Na figura 5.2.1 apresentamos as curvas de energia total por célula em função da variação do volume mantendo constante a relação c/a ao seu valor experimental. Notamos que na simulação computacional os sistemas ficam em equilíbrio

estrutural ( energia mínima) para volumes 1.8% maior nos compostos com Cu, 3% maior nos compostos Zr<sub>2</sub>Ag e Hf<sub>2</sub>Au, 3.4% maior para Hf<sub>2</sub>Ag e 4.5% maior para Zr<sub>2</sub>Au com relação aos volumes experimentais. A energia total de cada sistema é calculada de acordo com a equação (3.1.13). Na tabela 5.2.5 apresentamos a energia total mínima para cada composto, assim como a energia de coesão que é calculada como a diferença entre a energia total mínima do composto e a energia total na forma estequiométrica do composto A<sub>2</sub>B, utilizando a energia total dos átomos livres A e B, i.e:

$$E_{\text{coesão}} = E_{\text{tot}}^{\text{composto}} - (2E_{\text{tot}}^{\text{átomo..A}} + E_{\text{tot}}^{\text{átomo..B}}) \quad (5.2.1)$$

Por último temos o módulo de compressibilidade volumétrica (B) - “ bulk módulos” - que é calculado como a taxa de variação da energia total do sistema em função do volume em Megabars (Mbar):

$$B = -V \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}^{\text{composto}}}{\partial V^2} \quad (5.2.2)$$

Composto	E <sub>tot</sub>	E <sub>coesão</sub>	B
C11 <sub>b</sub>	(Ry)	(Ry)	(Mbar)
Zr <sub>2</sub> Cu	-17706.9712	-1.40	1.09
Zr <sub>2</sub> Ag	-25031.5042	-1.08	1.00
Zr <sub>2</sub> Au	-52492.8165	-0.68	1.15
Hf <sub>2</sub> Cu	-63701.4550	-0.87	1.16
Hf <sub>2</sub> Ag	-71025.9861	-0.60	1.07
Hf <sub>2</sub> Au	-98487.2993	-0.20	1.33

**Tabela 5.2.5** – Energia total ( $E_{\text{tot}}$ ), energia de coesão ( $E_{\text{coesão}}$ ), módulo de compressibilidade (B) dos compostos Zr<sub>2</sub>T e Hf<sub>2</sub>T ( T = Cu, Ag, Au) .

Observamos na tabela 5.2.5 que, como era de se esperar, devido aos níveis atômicos envolvidos, a energia total aumenta quando vamos de  $Zr_2Cu$  até  $Hf_2Au$ . Mais interessante porém é o comportamento da energia de coesão, que reflete a ligação entre os átomos; é maior para os compostos com Zr sendo que o  $Zr_2Cu$  é o composto com maior energia de coesão e o  $Hf_2Au$  é o que possui menor energia de coesão. O módulo de compressibilidade por sua vez no  $Hf_2Au$  é maior que no  $Zr_2Ag$ .

Apresentamos na tabela 5.2.6 a componente na direção  $(0,0,c)$  da força total ( $F_{tot}$ ) no sítio de Zr ou Hf e as contribuições da força de Hellman- Feynman (FHF) (eq. 3.6.8), força dos elétrons de caroço ( $F_{caroço}$ ) (eq. 3.6.9), e força dos elétrons de valência ( $F_{val}$ ) (eq. 3.6.10) para a força total. Não apresentamos a força no sítio T porque neste sítio a força total é zero.

Composto	FHF (mRy/u.a.)	$F_{caroço}$ (mRy/u.a.)	$F_{val}$ (mRy/u.a.)	$F_{tot}$ (mRy/u.a.)
$Zr_2Cu$	192.429	-195.624	2.599	-0.596
$Zr_2Ag$	275.255	-282.592	5.332	-2.000
$Zr_2Au$	241.126	-245.021	3.951	0.060
$Hf_2Cu$	-11.936	95.994	-84.525	-0.470
$Hf_2Ag$	-49.599	144.827	-94.139	1.090
$Hf_2Au$	-61.143	141.931	-80.971	-0.180

**Tabela 5.2.6** – Força de Hellman- Feynman (FHF), força de caroço ( $F_{caroço}$ ), força de valência ( $F_{val}$ ) e força total nos sítios de Zr e Hf.

A FHF é positiva e tem módulo uma ordem de grandeza maior nos sítios de Zr do que nos sítios de Hf, onde se apresenta com sinal negativo. Conforme discutimos na seção 3.6 as contribuições de caroço e de valência para a força total são correções devido à base (seção 3.6).

### 5.2.b Densidades de estados

Agora apresentamos as densidade de estados e as estruturas de bandas para cada composto. Na figura 5.2.2 apresentamos as densidades de estados total (DOS) e projetados (LDOS) nos sítios de Zr, Hf e T dos compostos aqui estudados. Como era de se esperar as densidades de estado totais apresentadas na figura 5.2.2 (linha preta) têm a mesma forma geral para todos os compostos. No entanto, os detalhes de cada curva, assim como a posição da banda em relação à energia de Fermi, dependem dos tipos de átomos que formam os compostos. Neste caso como o Cu, Ag e Au têm o mesmo número de elétrons de valência observamos que a energia de Fermi para todos eles se encontra depois de um vale nos compostos  $Zr_2Cu$ ,  $Hf_2Cu$ ,  $Zr_2Ag$  (fig. 5.2.2 a), d), b)) e depois de um pequeno patamar neste vale nos compostos  $Hf_2Ag$ ,  $Zr_2Au$  e  $Hf_2Au$  (fig. 5.2.2 e), c), f)). Observamos na figura 5.2.2 que as LDOS de Zr e Hf (linha vermelha) fornecem a maior contribuição à DOS da energia de Fermi até aproximadamente  $-3eV$  e o LDOS de Cu, Ag e Au (linha verde) desde  $-3eV$  até aproximadamente  $-6eV$ . Com relação aos outros compostos a densidade de estados projetada no átomo de Cu nos compostos  $Zr_2Cu$  (fig. 5.2.2 a) e  $Hf_2Cu$  (fig. 5.2.2 d)) está deslocada para mais perto da energia de Fermi. Observamos que em torno de  $-3 eV$  existe um patamar com uma ligeira estrutura para os compostos com Ag (b), e)) e com uma apreciável estrutura para os compostos com Au ((c),f)) que se torna uma estrutura de picos para os compostos com Cu a), d).

Na figura 5.2.3 apresentamos o gráfico das densidades de estados projetadas nos sítios de Cu, Ag, Au e as contribuições das bandas s, d e as cinco bandas d  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz} = d_{yz}$ . Como usual em metais das séries de transição, a banda d

(linha verde) é majoritária (estando cheia para estes metais nobres) em todos os compostos e a banda s (linha vermelha) tem contribuição mais significativa em energias bem profundas tanto para Cu como para Au nos compostos com Zr e Hf. Observamos em energias ao redor de  $-4\text{eV}$  que a LDOS no sítio de Cu tem um pico da banda  $d_{xy}$  e depois o pico da banda  $d_{x^2-y^2}$  no composto  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ , mas no  $\text{Hf}_2\text{Cu}$  no mesmo intervalo de energia as posições destes picos estão invertidas. Nos sítios de Ag e Au os picos das 5 bandas d têm as mesmas ordens de aparecimento tanto para Zr como Hf mas diferentes larguras de banda, o que caracteriza cada composto.

Na figura 5.2.4 apresentamos as densidades de estados projetadas e as contribuições das bandas s, d e as cinco bandas d no sítio de Zr e Hf. Observamos novamente que a maior contribuição vem da banda d (linha verde) e para energias mais profundas relativas ao nível de Fermi a banda s tem maior contribuição (linha vermelha). As maiores contribuições no nível de Fermi no sítio de Zr no  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  é a banda  $d_{xy}$  e no sítio de Zr e Hf nos demais compostos tratados aqui é a banda  $d_{xz} = d_{yz}$ .

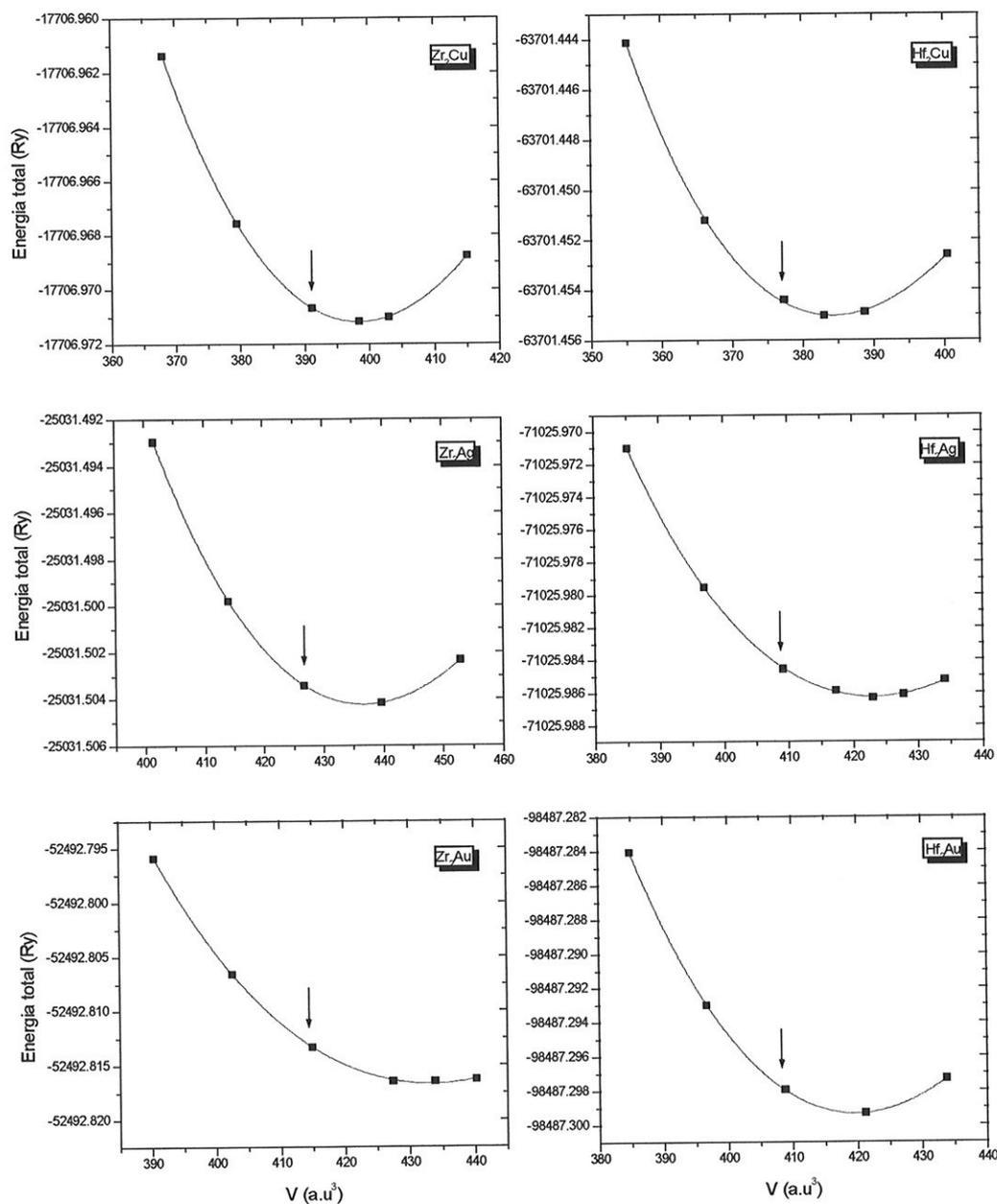
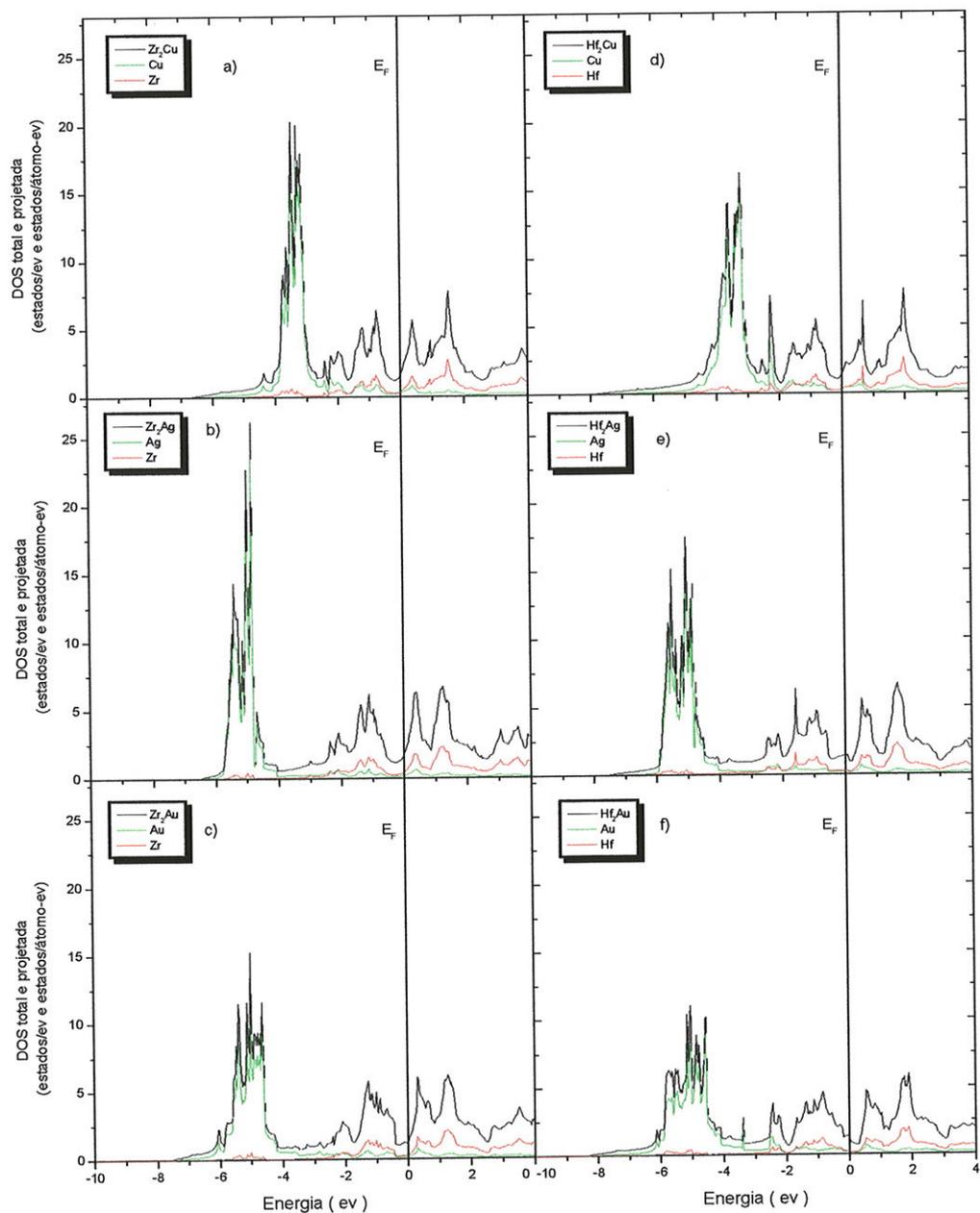
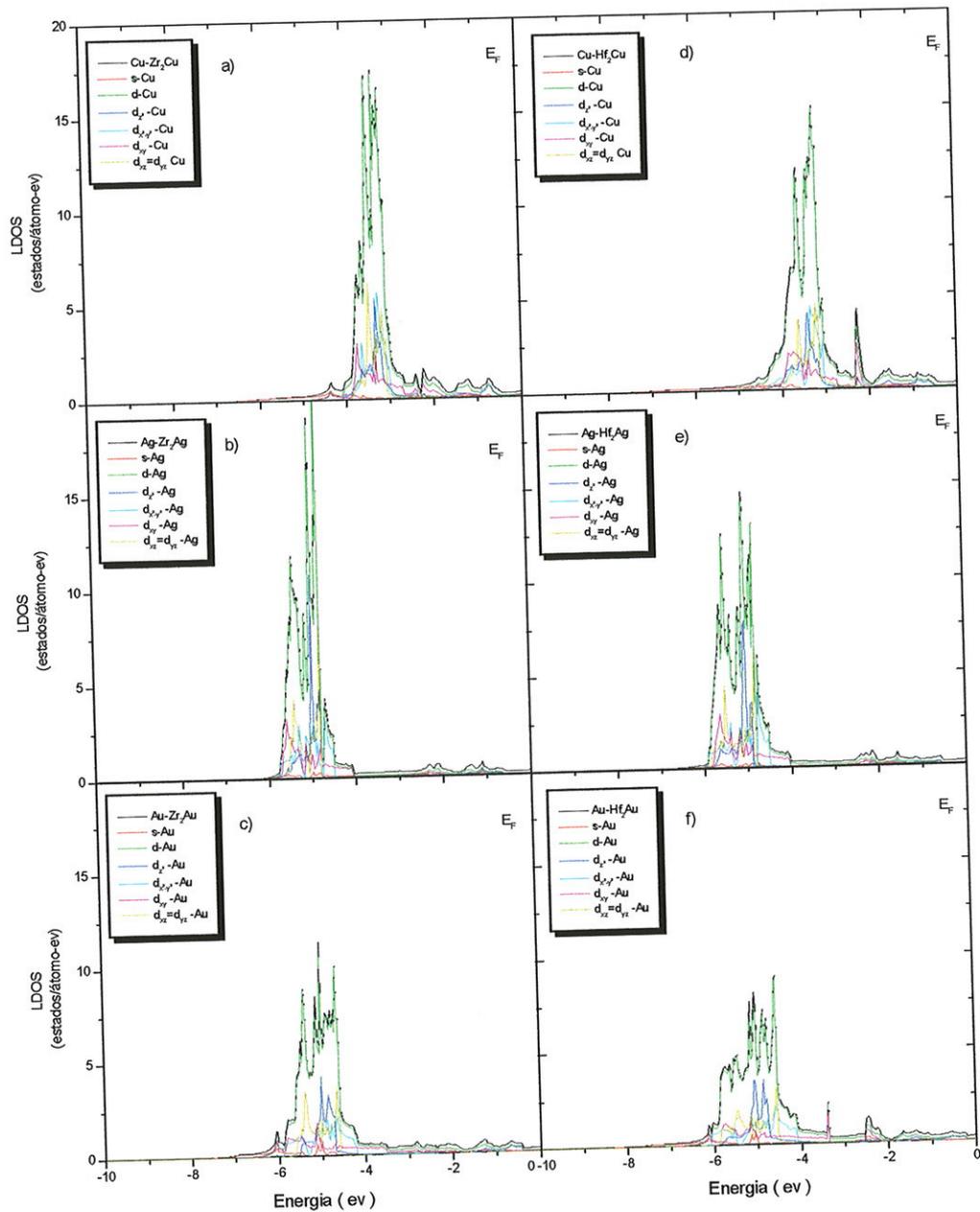


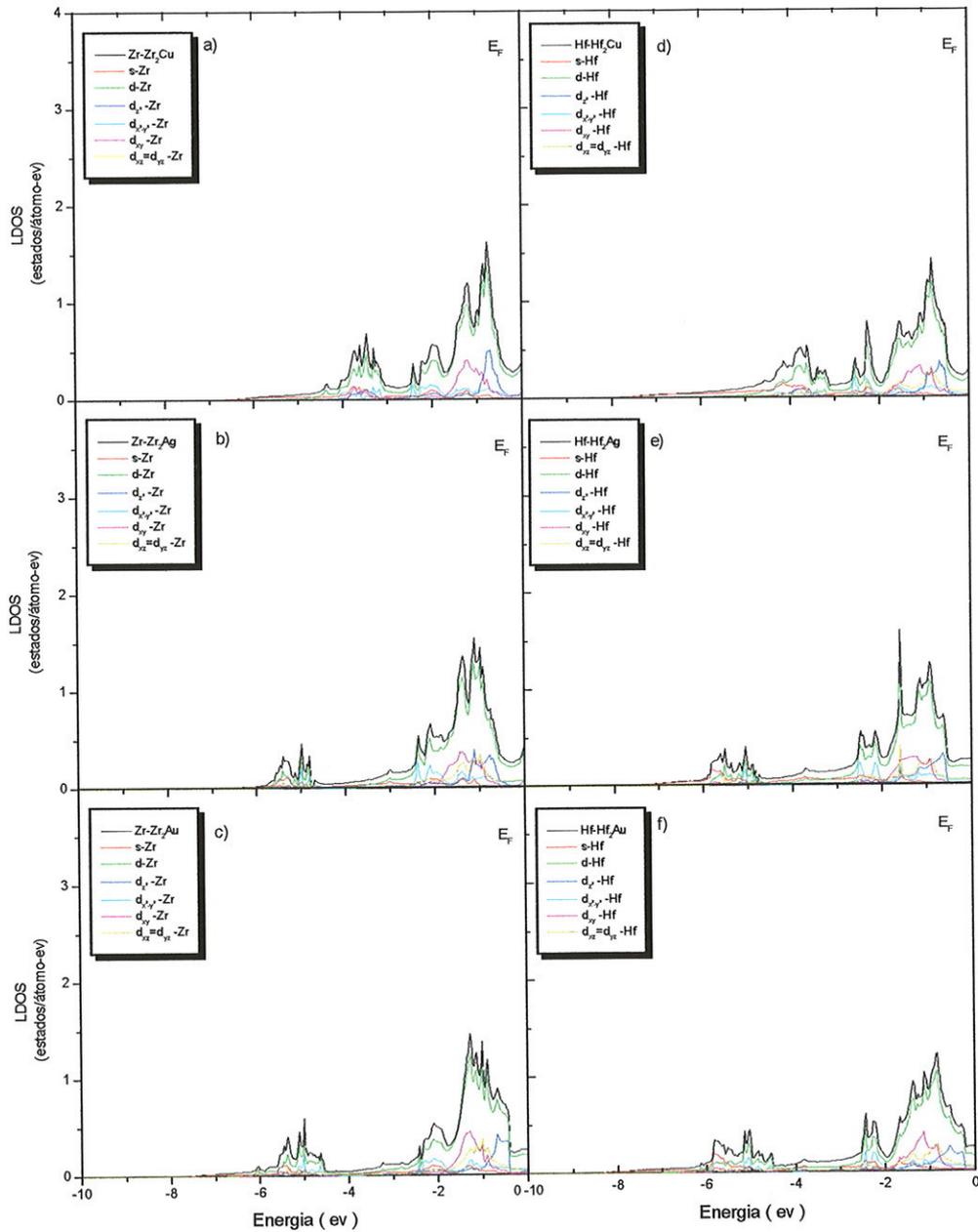
Figura 5.2.1 – Curva da variação da energia total por célula em função do volume para os compostos  $Zr_2Cu$ ,  $Zr_2Ag$ ,  $Zr_2Au$ ,  $Hf_2Cu$ ,  $Hf_2Ag$  e  $Hf_2Au$ , as setas indicam o volume experimental.



**Figura 5.2.2** – Densidade de estados total por célula unitária (preto) e projetada nos sítios de Cu, Ag, Au (verde), Zr e Hf (vermelho) dos compostos a)  $Zr_2Cu$ , b)  $Zr_2Ag$ , c)  $Zr_2Au$ , d)  $Hf_2Cu$ , e)  $Hf_2Ag$  e f)  $Hf_2Au$ .



**Figura 5.2.3** – Densidade de estados projetada nos sítios de Cu, Ag, Au (preto), contribuições da banda s (vermelho), d (verde), quatro diferentes bandas d dos compostos: a)  $Zr_2Cu$ , b)  $Zr_2Ag$ , c)  $Zr_2Au$ , d)  $Hf_2Cu$ , e)  $Hf_2Ag$  e f)  $Hf_2Au$ .



**Figura 5.2.4** – Densidade de estados projetada nos sítios de Zr e Hf (preta), banda s (vermelho), banda d(verde), quatro diferentes bandas d dos compostos: a)  $Zr_2Cu$ , b)  $Zr_2Ag$ , c)  $Zr_2Au$ , d)  $Hf_2Cu$ , e)  $Hf_2Ag$  e f)  $Hf_2Au$ .

### 5.3. Compostos intermetálicos $Zr_2T$ , $Hf_2T$ ( $T = Pd, Ag$ ), $Hf_2Cd$

Nesta seção estudaremos as características estruturais e eletrônicas dos compostos  $Zr_2T$ ,  $Hf_2T$  ( $T = Pd, Ag$ ) e  $Hf_2Cd$ . O interessante destes compostos é que Pd, Ag e Cd ocupam posições consecutivas na mesma linha 4d da Tabela Periódica.

Os resultados do  $Zr_2Ag$  e  $Hf_2Ag$  são repetidos nesta seção para completar esta análise de forma sistemática. Lembramos que Pd, Ag e Cd têm o mesmo número de elétrons de caroço e o Cd tem um elétron de valência a mais que a Ag, e a Ag um elétron a mais que o Pd. O objetivo aqui é procurar entender como a inclusão de um elétron a mais na valência do átomo T, influi nas propriedades eletrônicas e estruturais de cada sistema.

#### 5.3.a Parâmetros estruturais e configuração eletrônica

Primeiramente faremos um estudo estrutural de cada composto. Na Tabela 5.3.1 apresentamos os valores dos parâmetros de rede e o parâmetro interno z de cada composto, obtidos teoricamente minimizando a energia total do sistema.

Composto	a	c	Volume	z
C11 <sub>b</sub>	(u.a.)	(u.a.)	(u.a. <sup>3</sup> )	
$Zr_2Pd$	6.3099	20.7926	413.927	0.343
$Zr_2Ag$	6.1954	22.9111	439.698	0.337
$Hf_2Pd$	6.1717	20.9983	399.91	0.341
$Hf_2Ag$	6.1150	22.6255	423.019	0.335
$Hf_2Cd$	6.2654	22.7622	446.768	0.332

**Tabela 5.3.1** – Parâmetro da rede  $a=b$  e  $c$ , volume da célula unitária, e parâmetro interno z, dos compostos  $Zr_2Pd$ ,  $Zr_2Ag$ ,  $Hf_2Pd$ ,  $Hf_2Ag$  e  $Hf_2Cd$  obtidos no processo de otimização.

Pode-se observar da Tabela 5.3.1 que o volume da célula unitária aumenta à medida que o número de elétrons de valência do metal do final da série também aumenta. É interessante notar porém, que este aumento sistemático é devido a uma compensação de variações nos parâmetros  $a$  e  $c$  em direções opostas: verifica-se uma contração em  $a$  de Pd para Ag simultaneamente acompanhada de uma expansão em  $c$ ; por outro lado, uma expansão em  $c$  de Ag para Cd simultaneamente acompanhado por uma expansão em  $a$ .

Na Tabela 5.3.2 apresentamos os sítios não equivalentes de cada composto e suas vizinhanças. Aqui, as colunas estão na mesma ordem descrita na seção 5.2, para a Tabela 5.2.2.

Composto $C11_b$	SÍTIO	NN (u.a.)	camada 1	NNN (u.a.)	camada 2
$Zr_2Pd$	Pd	5.528	8 Zr	6.310	4 Pd
	Zr	5.528	4 Pd	5.905	4 Zr
$Zr_2Ag$	Ag	5.763	8 Zr	6.195	4 Ag
	Zr	5.763	4 Ag	5.911	4 Zr
$Hf_2Pd$	Pd	5.490	8 Hf	6.172	4 Pd
	Hf	5.490	4 Pd	5.812	4 Hf
$Hf_2Ag$	Ag	5.719	8 Hf	6.115	4 Ag
	Hf	5.719	4 Ag	5.774	4 Hf
$Hf_2Cd$	Cd	5.849	8 Hf	6.265	4 Cd
	Hf	5.801	4 Hf	5.849	4 Cd

**Tabela 5.3.2** Distância de primeiros (NN) e segundos (NNN) vizinhos e o número de vizinhos de cada sítio dos compostos  $Zr_2Pd$ ,  $Hf_2Pd$  e  $Hf_2Cd$ .

Podemos observar que a distância de primeiros vizinhos de cada átomo não equivalente aumenta à medida que aumenta o número de elétrons de valência. Os

primeiros vizinhos dos átomos Pd, Ag e Cd estão na direção  $(0, 0, c)$ , então a expansão do parâmetro  $c$  de Pd até Cd faz com que aumente a distância de primeiros vizinhos.

Passemos agora à análise das características eletrônicas destes compostos; primeiramente na Tabela 5.3.3 apresentamos a configuração eletrônica para os elétrons de caroço, semicarço e valência de Pd, Ag e Cd na forma como é tratado no processo de autoconsistência aqui utilizado. A configuração eletrônica dos elétrons de caroço e semi-caroço no Pd, Ag e Cd é a mesma.

Elemento	Caroço	Semi caroço	Valência
Pd	$Ar3d^{10}4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}5s^0$
Ag	$Ar3d^{10}4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}5s^1$
Cd	$Ar3d^{10}4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}5s^2$

**Tabela 5.3.3** – Configuração eletrônica para os elétrons de caroço, semicarço e valência de Pd, Ag e Cd.

Na figura 5.3.1 apresentamos a curva da energia total em função da variação do volume mantendo constante a relação  $c/a$  medida experimentalmente. Observamos que a simulação teórica do sistema fica em equilíbrio (energia mínima) a um volume 3% maior para  $Zr_2Pd$ , 1.8% maior para  $Hf_2Pd$  e 4.5% maior para  $Hf_2Cd$ , com relação ao volume experimental.

Na Tabela 5.3.4 apresentamos a energia total, a energia de coesão e o módulo de compressibilidade ( $B$ ). Como esperado devido aos níveis atômicos envolvidos, da Tabela 5.3.3, a energia total aumenta (negativamente) à medida que aumenta o número de elétrons de valência. Tanto a energia de coesão quanto o  $B$  diminui quando aumenta a valência. A energia de coesão depende da energia total e o “módulo de

compressibilidade” da taxa de variação da energia total em função do volume da célula unitária

Composto	$E_{tot}$	$E_{coesão}$	B
C11 <sub>b</sub>	(Ry)	(Ry)	(Mbar)
Zr <sub>2</sub> Pd	-24491.0699	-1.32	1.30
Zr <sub>2</sub> Ag	-25031.5042	-1.08	1.00
Hf <sub>2</sub> Pd	-70485.5549	-0.84	1.34
Hf <sub>2</sub> Ag	-71025.9861	-0.6	1.06
Hf <sub>2</sub> Cd	-71583.4057	-0.44	1.01

**Tabela 5.3.4** – Energia total ( $E_{tot}$ ), energia de coesão ( $E_{coesão}$ ), “módulo de compressibilidade “ (B).

Na Tabela 5.3.5 apresentamos as forças de FHF, de caroço, de valência e as forças totais nos sítios de Zr e Hf dos compostos Zr<sub>2</sub>Pd, Zr<sub>2</sub>Ag, Hf<sub>2</sub>Pd, Hf<sub>2</sub>Ag e Hf<sub>2</sub>Cd.

Composto	FHF	$F_{caroço}$	$F_{val}$	$F_{tot}$
C11 <sub>b</sub>	(mRy/u.a.)	(mRy/u.a.)	(mRy/u.a.)	(mRy/u.a.)
Zr <sub>2</sub> Pd	496.488	-493.307	-2.191	0.990
Zr <sub>2</sub> Ag	275.255	-282.592	5.332	-2.000
Hf <sub>2</sub> Pd	429.860	-303.975	-125.681	0.204
Hf <sub>2</sub> Ag	-49.599	144.827	-94.139	1.090
Hf <sub>2</sub> Cd	-489.717	517.690	-29.933	-1.960

**Tabela 5.3.5** – Forças de Hellman- Feynman (FHF), de caroço ( $F_{caroço}$ ), de valência ( $F_{val}$ ) e força total ( $F_{tot}$ ) nos sítios de Zr e Hf.

Observamos que as FHF nos sítios de Zr ou Hf apresentam uma correlação com o aumento da valência: FHF decresce de Pd à Ag nos compostos com Zr, e nos compostos com Hf, FHF vai de positiva no Pd a mais negativa no Cd.

### 5.3.b Densidades de estados

Nas figuras 5.3.2 e 5.3.3 apresentamos as DOS totais e LDOS projetadas nos sítios de Zr, Hf, Pd e Cd em  $Zr_2Pd$ ,  $Hf_2Pd$  e  $Hf_2Cd$ . Como observado na seção anterior, as DOS têm a mesma forma geral para todos os compostos, porém os detalhes dependem dos átomos que compõe o cristal. Ao compararmos as densidades de estados totais na ordem  $Zr_2Pd$  (fig. 5.3.2 a)),  $Zr_2Ag$  (fig. 5.2.2 b)) ou  $Hf_2Pd$  (fig. 5.3.2 b)),  $Hf_2Ag$  (fig. 5.2.2 e)) e  $Hf_2Cd$  (fig. 5.3.3 a)) observamos que toda a banda se desloca para energias mais negativas, à medida que aumenta o número de elétrons de valência de Pd até Cd. A largura da banda do Pd em  $Hf_2Pd$  é maior que no  $Zr_2Pd$ . Observamos na figura 5.3.2 a) e b) que as LDOS de Zr e Hf (linha vermelha) fornecem a maior contribuição à DOS da energia de Fermi até aproximadamente  $-2eV$  e a LDOS do Pd (linha verde) é dominante desde aproximadamente  $-2eV$  até  $-7eV$ . Este é a banda d de Pd que esta completamente cheia e bem abaixo do nível de Fermi.

Na figura 5.3.2 c) e d) apresentamos as densidades de estados projetadas nos sítios de Pd e as suas contribuições parciais s, d e as cinco bandas d:  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz} = d_{yz}$ . Novamente, como usual em metais de transição a banda d (linha verde) é majoritária em todos os compostos e a banda s (linha vermelha) tem contribuição mais significativa em energias bem profundas para Pd nos compostos com Zr e Hf. Na figura 5.3.2 e) e f) apresentamos as densidades de estados projetadas e as contribuições das bandas s, d e as cinco bandas d nos sítios de Zr e Hf. Observamos novamente que a maior contribuição vem da banda d (linha verde) que neste caso de metais do início da

série não está cheia e para energias mais profundas relativas ao nível de Fermi a banda s têm maior contribuição (linha vermelha). As maiores contribuições no nível de Fermi no sítio de Zr e Hf são da banda  $d_{z^2}$ . Na figura 5.3.3 observamos que a densidade de estados projetada no sítio de Cd está mais localizada e profunda em energia, com uma largura de banda de aproximadamente 1eV. A maior contribuição no nível de Fermi no sítio de Hf é da banda  $d_{xy}$ .

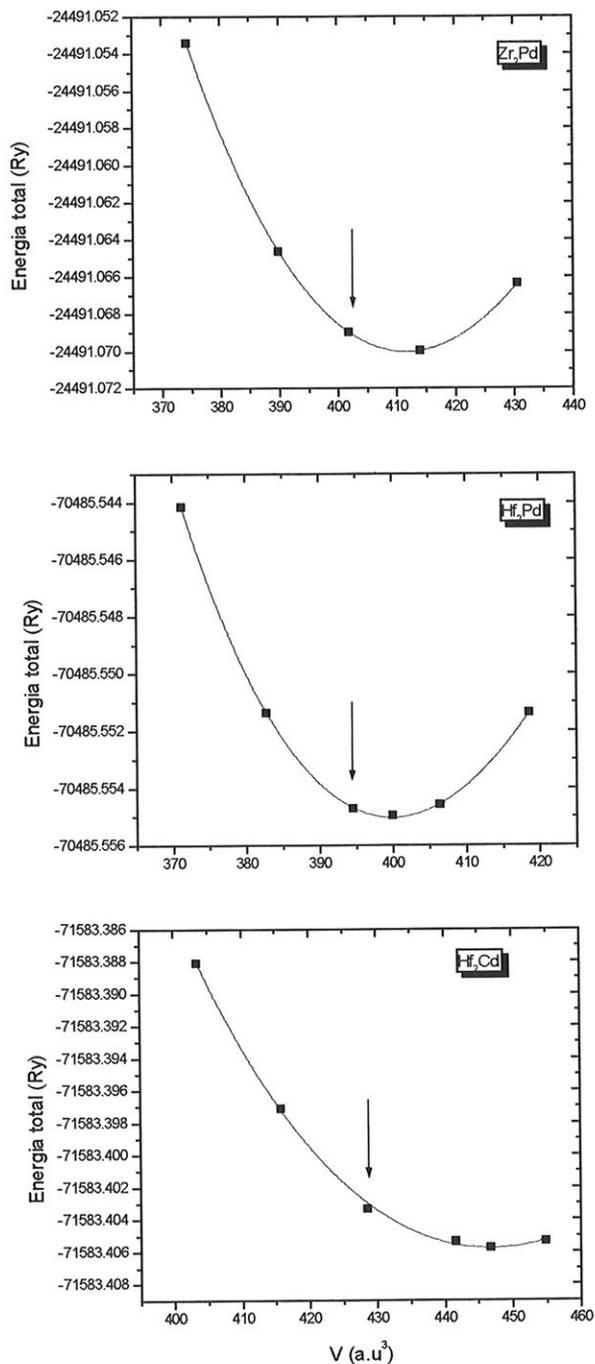
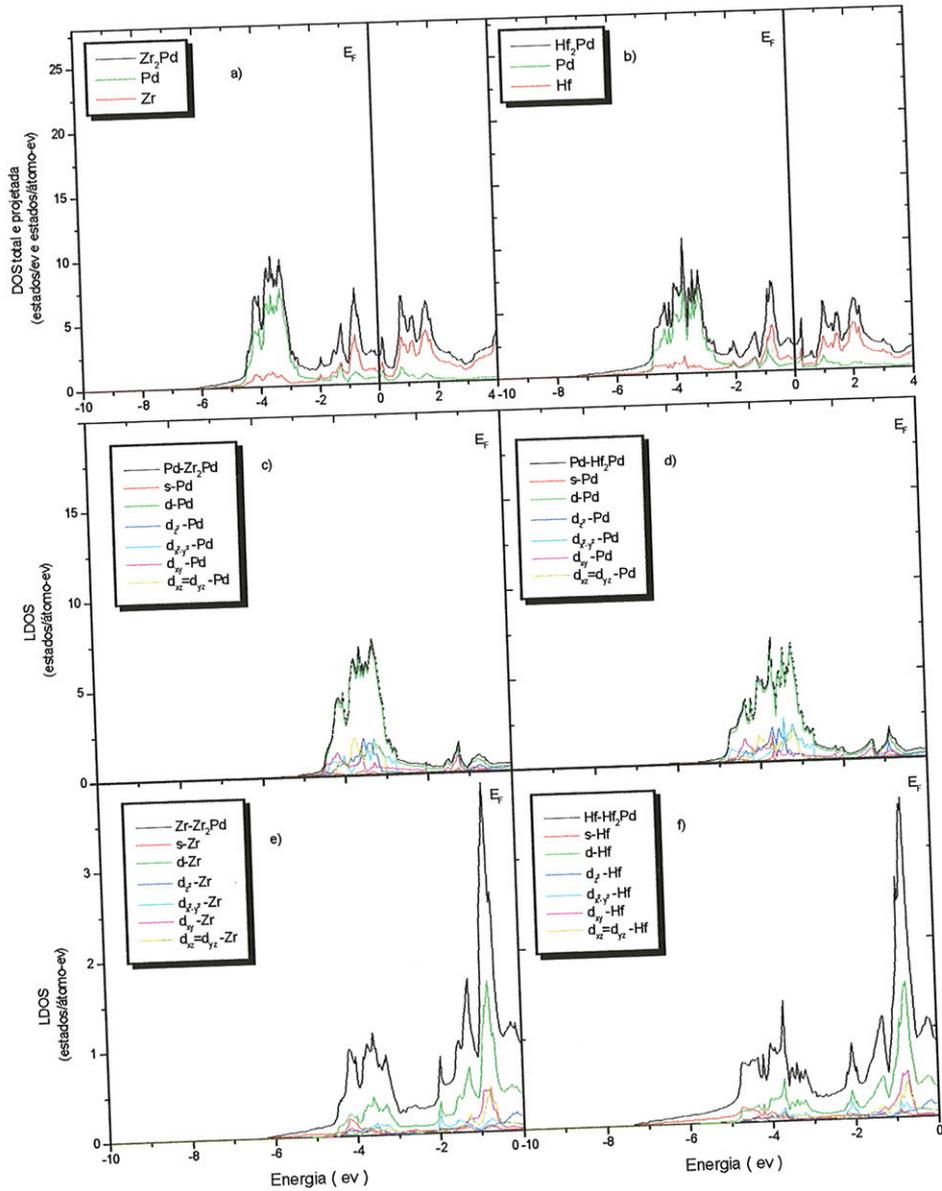
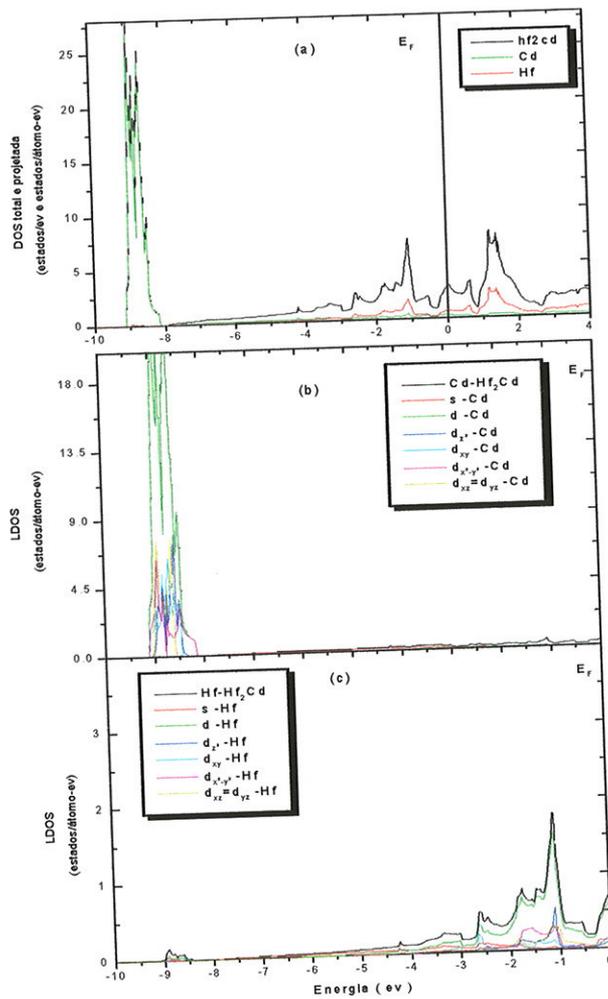


Figura 5.3.1 – Curva da variação da energia total por célula em função do volume dos compostos  $Zr_2Pd$ ,  $Hf_2Pd$  e  $Hf_2Cd$ , as setas indicam o volume experimental.



**Figura 5.3.2** – Densidade de estados total (preto) e projetadas nos sítios de Pd (verde), Zr ou Hf (vermelho) no  $Zr_2Pd$  (a) e  $Hf_2Pd$  (b). Contribuições das bandas s (vermelho), d (verde) e as quatro diferentes bandas d para os LDOS nos sítios de Pd (c) e Zr (e) no  $Zr_2Pd$  e Pd (d) e Hf (f) no  $Hf_2Pd$ .



**Figura 5.3.3** – Densidade de estados total (preto) e projetadas nos sítios de Cd (verde) e Hf (vermelho) no  $Hf_2Cd$  (a). Contribuições das bandas s (vermelho), d (verde) e as quatro diferentes bandas d para as LDOS nos sítios de Cd (b) e Hf (c) no  $Hf_2Cd$ .

#### 5.4. Compostos intermetálicos $T_2Pd$ e $Pd_2T$ ( $T = Zr, Hf$ ).

##### 5.4.a Parâmetros estruturais e configuração eletrônica

Ambos os compostos  $T_2Pd$  e  $Pd_2T$  ( $T = Zr, Hf$ ) cristalizam na estrutura  $C11_b$ . Nesta seção vamos estudar como as características eletrônicas e estruturais destes compostos variam quando os átomos ocupam diferentes sítios na mesma estrutura. Nos compostos  $Pd_2T$ , os átomos de Pd estão nos sítios  $(0,0,\pm z)$  e T está no sítio  $(0,0,0)$ ; nos compostos  $T_2Pd$ , Pd ocupa o sítio  $(0,0,0)$  e T os sítios  $(0,0,\pm z)$ . Na tabela 5.4.1 mostramos os valores dos parâmetros de rede e o parâmetro interno  $z$  de cada um destes compostos obtidos teoricamente, minimizando a energia total do sistema. Podemos notar que os parâmetros de rede são bastantes similares para  $Pd_2Zr$  e  $Pd_2Hf$  mas diferentes quando se compara  $Zr_2Pd$  e  $Hf_2Pd$ . Notamos que, embora o Hf e Pd sejam elementos mais pesados que o Zr, os tamanhos dos átomos de Zr e Hf (segundo a tabela periódica) são maiores do que o Pd. Observamos também que o Zr e o Hf não mantêm uma relação de escala direta com os volumes dos cristais puros porque o volume de  $Pd_2Hf$  é maior que  $Pd_2Zr$ , embora o Zr hcp possua volume ligeiramente maior do que o Hf hcp.

Na tabela 5.4.2 apresentamos os detalhes estruturais destes compostos. O interessante a se notar aqui é que a segunda vizinhança de Pd, no composto  $Pd_2Zr$ , corresponde à quarta vizinhança do Zr no  $Zr_2Pd$ . A distância entre primeiros vizinhos é menor nos compostos  $Pd_2T$ .

Composto	a	c	Volume	z
$C11_b$	(u.a.)	(u.a.)	(u.a. <sup>3</sup> )	
$Pd_2Zr$	6.5536	16.5381	355.151	0.337
$Zr_2Pd$	6.3099	20.7924	413.925	0.343
$Pd_2Hf$	6.5080	16.5773	355.991	0.339
$Hf_2Pd$	6.1717	20.9981	399.91	0.341

**Tabela 5.4.1** – Parâmetros de rede  $a(=b)$  e  $c$ , volume da célula unitária e parâmetro interno  $z$ , dos compostos  $T_2Pd$  e  $Pd_2T$  ( $T = Zr, Hf$ ).

Composto	SÍTIO	NN	camada	NNN	Camada
$C11_b$		(u.a.)	1	(u.a.)	2
$Pd_2Zr$	Pd	5.353	4 Zr	5.358	1 Pd
	Zr	5.353	8 Pd	5.590	2 Pd
$Zr_2Pd$	Pd	5.528	8 Zr	6.310	4 Pd
	Zr	5.528	4 Pd	5.905	4 Zr
$Pd_2Hf$	Pd	5.324	4 Hf	5.354	1 Pd
	Hf	5.324	8 Pd	5.611	2 Pd
$Hf_2Pd$	Pd	5.490	8 Hf	6.172	4 Pd
	Hf	5.490	4 Pd	5.812	4 Hf

**Tabela 5.4.2** Distância de primeiros(NN) e segundos(NNN) vizinhos e número de vizinhos de cada sítio nos compostos  $Pd_2T$  e  $T_2Pd$  ( $T = Zr, Hf$ ).

Na figura 5.4.1 apresentamos a curva da energia total em função da variação do volume mantendo constante a relação  $c/a$  medida experimentalmente. Observamos que simulação teórica do sistema fica no equilíbrio (energia mínima) a um volume 6% maior para  $Pd_2Zr$  e 4.5% maior para  $Pd_2Hf$ , com relação ao volume experimental.

Na tabela 5.4.3 apresentamos a energia total, a energia de coesão e o módulo de compressibilidade, dos compostos aqui analisados.

Composto	$E_{tot}$ (Ry)	$E_{coesão}$ (Ry)	B (Mbar)
$Pd_2Zr$	-27386.7983	-1.2	1.52
$Zr_2Pd$	-24491.0699	-1.32	1.30
$Pd_2Hf$	-50384.0439	-1.0	1.49
$Hf_2Pd$	-70485.5549	-0.84	1.34

**Tabela 5.4.3** – Energia total ( $E_{tot}$ ), energia de coesão ( $E_{coesão}$ ), módulo de compressibilidade ( $B$ ).

Novamente como esperado devido aos níveis atômicos envolvidos, (valor do número atômico) a energia total é mais negativa no composto  $Pd_2Zr$  do que no  $Zr_2Pd$  porém mais negativa para  $Hf_2Pd$  do que para  $Pd_2Hf$ . A energia de coesão é similar para todos os compostos com a tendência para valores mais positivos segundo a ordem  $Zr_2Pd$ ,  $Pd_2Zr$ ,  $Pd_2Hf$  e  $Hf_2Pd$ . O módulo de compressibilidade é maior para os compostos  $Pd_2Zr$  e  $Pd_2Hf$  do que para  $Zr_2Pd$  e  $Hf_2Pd$ .

Na tabela 5.5.5 apresentamos as forças nos sítios de Pd nos compostos  $Pd_2T$  ( $T = Zr, Hf$ ), onde podemos observar que a FHF é quase a mesma.

Composto	FHF (mRy/u.a.)	F <sub>caroço</sub> (mRy/u.a.)	F <sub>val</sub> (mRy/u.a.)	F <sub>tot</sub> (mRy/u.a.)
Pd <sub>2</sub> Zr	54.450	-26.075	-29.895	-1.52
Pd <sub>2</sub> Hf	58.468	-24.764	-32.484	1.22

**Tabela 5.5.5** Forças de Hellman- Feynman (FHF), de caroço (F<sub>caroço</sub>), de valência (F<sub>val</sub>) e força total (F<sub>tot</sub>) nos sítios de Pd.

#### 5.4.b Densidades de estados

Na figura 5.4.2 apresentamos as DOS totais e LDOS projetadas nos sítios de Pd, Zr e Hf de Pd<sub>2</sub>T ( T = Zr, Hf). Observamos que a densidade de estados total têm a mesma forma para Pd<sub>2</sub>Zr e Pd<sub>2</sub>Hf sendo entretanto diferente das DOS de Zr<sub>2</sub>Pd e Hf<sub>2</sub>Pd (fig. 5.3.2). A maior contribuição para a DOS desde a energia de Fermi até a região mais profunda, em torno de -6 eV, é das bandas projetadas no sítio de Pd. Na figura 5.4.2 c) e d) apresentamos as densidades de estados projetadas no sítio de Pd e as suas contribuições parciais s, d e as cinco bandas d. Observamos novamente o comportamento usual de que a maior contribuição venha da banda d (linha verde) e que em energias mais profundas, relativas ao nível de Fermi, a banda s tenha a maior contribuição (linha vermelha). A maior contribuição no nível de Fermi no sítio de Pd nos dois compostos é da banda  $d_{x^2-y^2}$ .

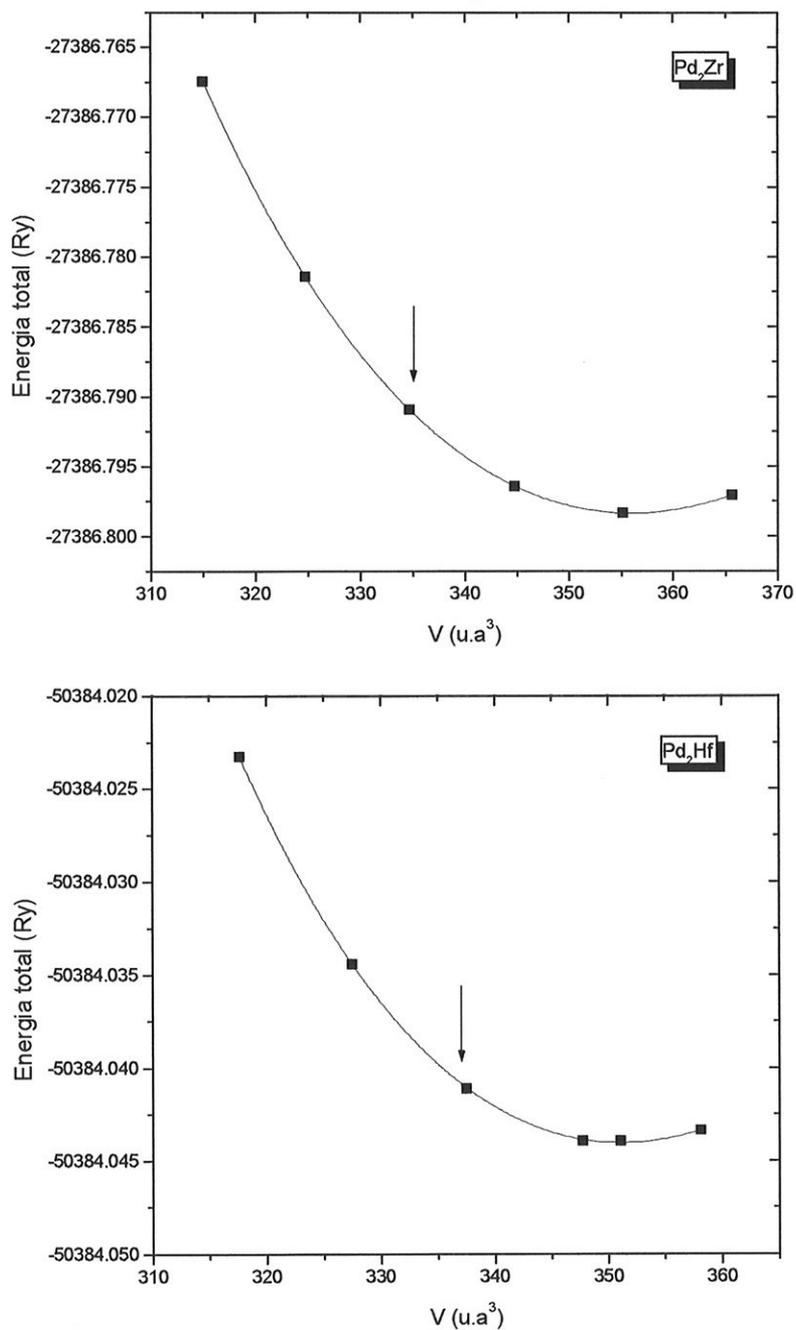
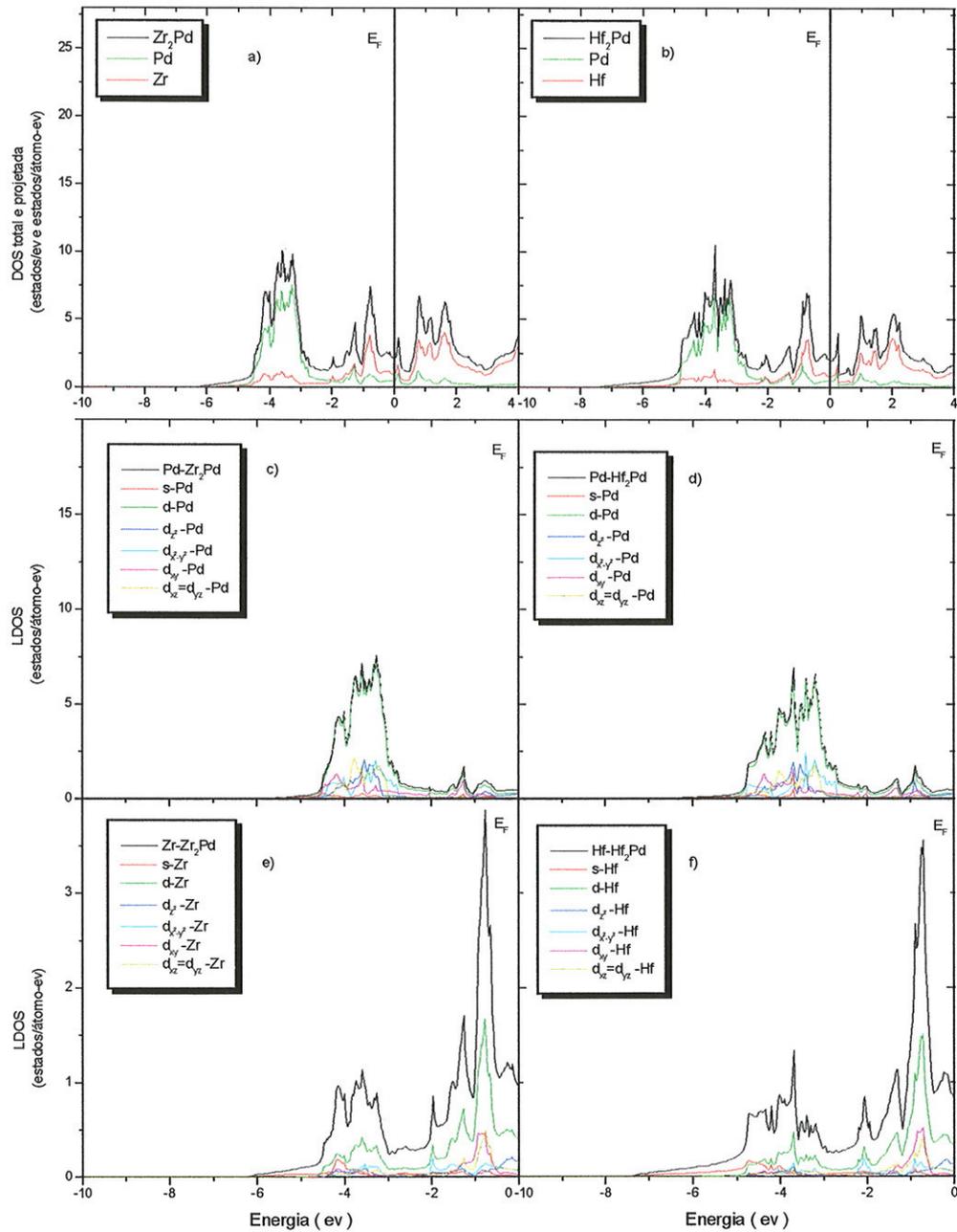


Figura 5.4.1 – Curva da variação da energia total por célula em função do volume, dos compostos  $\text{Pd}_2\text{Zr}$  e  $\text{Pd}_2\text{Hf}$ , as setas indicam o volume experimental.



**Figura 5.4.2**– Densidade de estados total (preto) e projetada nos sítios de Pd (verde), Zr e Hf (vermelho) no  $Pd_2Zr$  (a) e  $Pd_2Hf$  (b). Contribuições das bandas s (vermelho), d (verde) e as quatro diferentes bandas d para as LDOS nos sítios de Pd (c) e Zr (e) no  $Pd_2Zr$  e Pd (d) e Hf (f) no  $Pd_2Hf$ .

## 5.5. Compostos intermetálicos $Zr_2Cu$ e $Zr_2Zn$ .

### 5.5.a Parâmetros estruturais e configuração eletrônica

Nesta seção estudaremos as características estruturais e eletrônicas dos compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ . O interessante destes compostos é que tendo a mesma estrutura cristalina e o Zr como elemento em comum, formam ligas com Cu e Zn que ocupam posições consecutivas na mesma série 3d da Tabela Periódica.

Na tabela 5.5.1 apresentamos os valores dos parâmetros de rede e o parâmetro interno  $z$  de cada composto, obtido teoricamente minimizando a energia total do sistema.

Composto	a	c	Volume	z
$C11_b$	(u.a.)	(u.a.)	(u.a. <sup>3</sup> )	
$Zr_2Cu$	6.1225	21.2576	398.415	0.345
$Zr_2Zn$	6.2609	21.3630	418.707	0.343

**Tabela 5.5.1** – Parâmetros de rede  $a(=b)$  e  $c$ , volume da célula unitária e parâmetro interno  $z$  do sítio de Zr dos compostos  $Zr_2T$  ( $T = Cu, Zn$ )

Pode-se observar da tabela 5.5.1 que o volume da célula unitária aumenta à medida que o número de elétrons de valência do metal do final da série também aumenta. O mesmo comportamento observamos nos compostos  $Hf_2Ag$  e  $Hf_2Cd$  como mostramos na tabela 5.3.1 da seção 5.3.a. Na tabela 5.5.2 apresentamos os detalhes estruturais dos compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ . Podemos observar que a distância de primeiros vizinhos de cada átomo não equivalente aumenta a medida que aumenta o número de elétrons de valência no composto.

Composto	SÍTIO	NN (u.a.)	Camada 1	NNN (u.a.)	camada 2
$Zr_2Cu$	Cu	5.435	8 Zr	6.122	4 Cu
	Zr	5.435	4 Cu	5.932	4 Zr
$Zr_2Zn$	Zn	5.554	8 Zr	6.261	4 Zn
	Zr	5.554	4 Zn	5.948	4 Zr

**Tabela 5.5.2** Distância de primeiros (NN) e segundos (NNN) vizinhos e número de vizinhos de cada sítio dos compostos  $Zr_2T$  ( $T = Cu, Zn$ ).

Na figura 5.5.1 apresentamos a curva da energia total em função da variação do volume mantendo constante a relação c/a medida experimentalmente, para o  $Zr_2Zn$ . Observamos que simulação teórica do  $Zr_2Zn$  fica no equilíbrio (energia mínima) a um volume 1.8% maior do que o volume experimentalmente obtido.

A configuração eletrônica para os elétrons de caroço, semi-caroço e valência de Zn é tratada no processo de autoconsistência, aqui utilizado, da mesma forma que o Cu, apresentado na tabela 5.2.4, possuindo um caroço de [Ar] e os elétrons  $3d^{10}4s^2$  na valência.

Composto	$E_{tot}$ (Ry)	$E_{coesão}$ (Ry)	B (Mbar)
$Zr_2Cu$	-17706.9712	-1.4	1.09
$Zr_2Zn$	-17989.1483	-1.1	0.98

**Tabela 5.5.3** – Energia total ( $E_{tot}$ ), energia de coesão ( $E_{coesão}$ ) e módulo de compressibilidade (B) dos compostos  $Zr_2T$  ( $T = Cu, Zn$ ).

Na tabela 5.5.3 apresentamos a energia total, a energia de coesão e o B dos compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ . Novamente observamos que a energia total aumenta a medida

que aumenta o número de elétrons de valência no composto enquanto que tanto a energia de coesão quanto o módulo de compressibilidade diminuem em módulo, este último comportamento segue a sistemática observada na tabela 5.3.4 para a serie 4d.

Na tabela 5.5.4 apresentamos as forças nos sítios de Zr no Zr<sub>2</sub>Cu e Zr<sub>2</sub>Zn. Observamos de maneira análoga ao observado na tabela 5.3.5 para a série 4d, que as FHF nos sítios de Zr apresentam um decréscimo com o aumento da valência no composto. Também  $F_{val}$  apresenta uma tendência a valores mais positivos de forma similar ao observado na tabela 5.3.5 e caminhando na direção inversa à FHF.

Composto	FHF (mRy/u.a.)	$F_{caroço}$ (mRy/u.a.)	$F_{val}$ (mRy/u.a.)	$F_{tot}$ (mRy/u.a.)
Zr <sub>2</sub> Cu	192.429	-195.624	2.599	-0.596
Zr <sub>2</sub> Zn	41.756	-47.657	5.139	-0.762

**Tabela 5.5.4** – Forças de Hellman-Feynman (FHF), de caroço ( $F_{caroço}$ ), de valência ( $F_{val}$ ) e força total ( $F_{tot}$ ) nos sítios de Zr, Zr<sub>2</sub>Cu e Zr<sub>2</sub>Zn.

Observamos que as FHF,  $F_{caroço}$  são maiores e a  $F_{val}$  é menor no sítio de Zr no composto Zr<sub>2</sub>Cu que no Zr<sub>2</sub>Zn.

#### 5.4.b Densidades de estados

Na figura 5.5.2 apresentamos as DOS total e LDOS projetadas nos sítios de Zr e Zn em Zr<sub>2</sub>Zn. Ao comparamos as DOS totais do Zr<sub>2</sub>Cu (fig. 5.2.2 a)) e Zr<sub>2</sub>Zn (fig. 5.5.2 a)) observamos que toda a banda se desloca para energias mais negativas, à medida que se varia o número atômico de Cu para o Zn. Observamos da figura 5.5.2 a) que a LDOS de Zr (linha vermelha) fornece a maior contribuição à DOS na região

compreendida entre a energia de Fermi até aproximadamente  $-3\text{eV}$  e a LDOS do Zn (linha verde) é completamente dominante na região entre aproximadamente  $-3$  até  $-7\text{eV}$ . Observamos que a densidade de estados projetada no sítio de Zn está mais localizado e profunda em energia com uma largura de banda  $d$  de aproximadamente  $1\text{eV}$ . Na figura 5.5.2 b) e c) apresentamos também as LDOS projetadas nos sítios de Zn e Zr e as contribuições parciais  $s$ ,  $d$  e as cinco bandas  $d$   $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz} = d_{yz}$ . O mesmo comportamento geral observado anteriormente é também verificado aqui. A maior contribuição no nível de Fermi no sítio de Zr vem da banda  $d_{xy}$ .

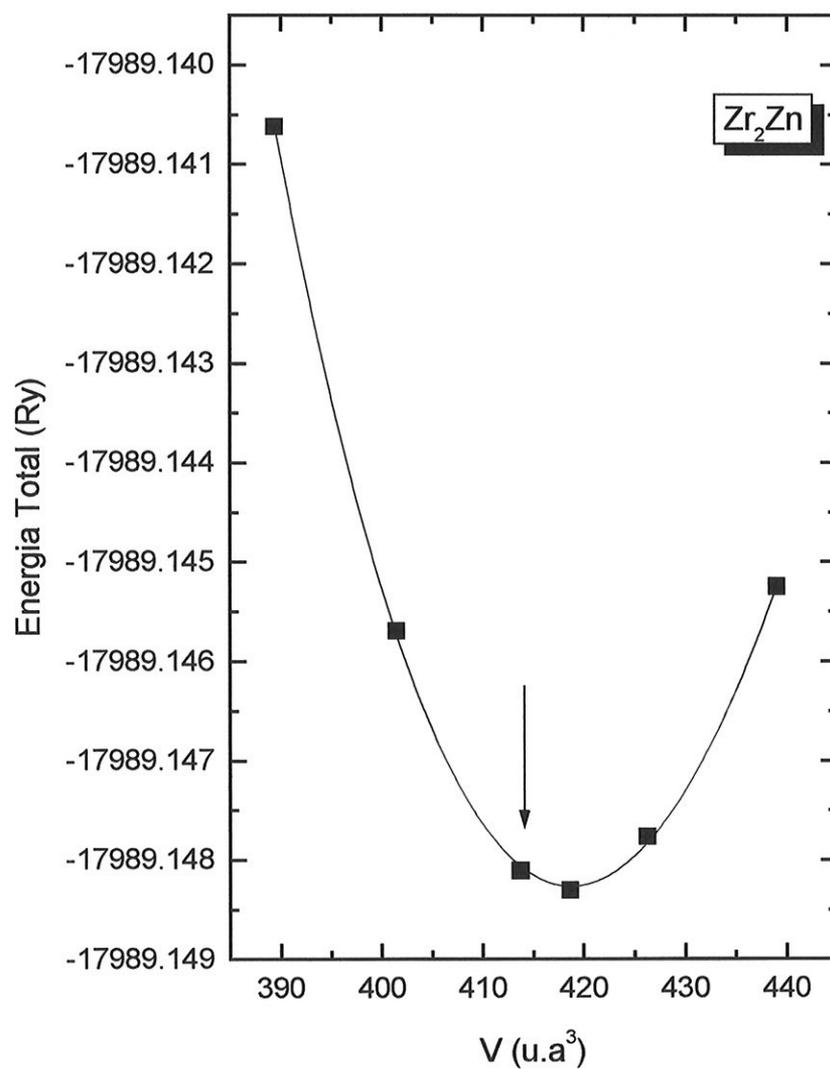
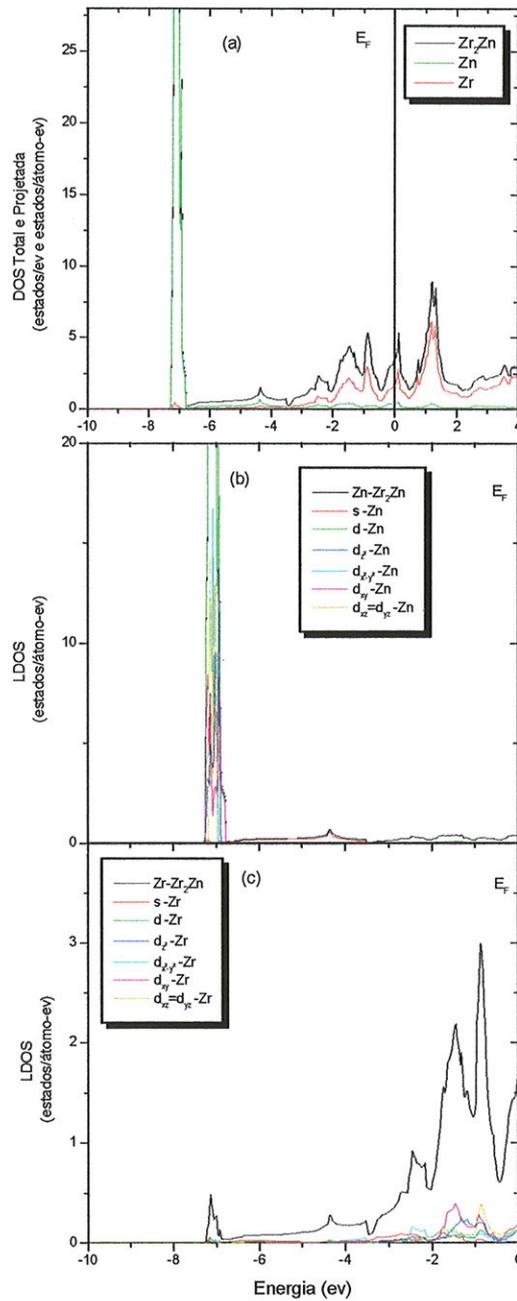


Figura 5.5.1 – Variação da energia total por célula em função do volume, para o  $Zr_2Zn$ ; a seta indica o volume experimental.



**Figura 5.5.2** – Densidade de estados total (preto) e projetada no sítio de Zn (verde), Zr (vermelho) no  $Zr_2Zn$  (a). Contribuições das bandas s (vermelho), d (verde) e as quatro bandas d para as LDOS nos sítios de Zn (b) e Zr (c) no  $Zr_2Zn$ .

## CAPÍTULO 6

### *GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NOS SISTEMAS INTERMETÁLICOS C11<sub>b</sub>*

#### **6.1. Introdução**

Neste capítulo procuramos investigar se o gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo apresenta algum comportamento sistemático nos sítios não equivalentes dos compostos com estrutura cristalina C11<sub>b</sub> apresentados no capítulo 5. Investigamos também o comportamento do GCE no sítio da impureza substitucional de Ta em alguns destes compostos intermetálicos e comparamos nossos resultados com medidas experimentais realizadas através da técnica “Time Differential Perturbed Angular Correlations” (TDPAC).

Existem na literatura diversas tentativas de se encontrar correlações entre o GCE e as propriedades estruturais e eletrônicas de vários sistemas. Em 1965, Watson et al. [31], construíram um modelo teórico para avaliar o GCE em metais, a partir da expressão:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{\text{ion}} + (1 - R) V_{zz}^{\text{val}} \quad (6.1.1)$$

O primeiro termo refere-se à contribuição  $V_{zz}^{\text{ion}}$  dos íons (em uma rede não-cúbica) e o segundo termo é a contribuição dos elétrons pertencentes ao próprio átomo, denominada  $V_{zz}^{\text{val}}$ ,  $R$  e  $\gamma_{\infty}$  representam o quanto os elétrons de caroço são polarizados pelas outras cargas do sólido. Os efeitos são assim chamados de “blindagem”, quando a constante é positiva e de “fator de anti-blindagem de

Sternheimer” [32] quando é negativa[33]. Este procedimento de dividir o GCE em diferentes contribuições calculadas separadamente, era uma maneira de contornar o difícil problema de calcular o GCE, diretamente, através da distribuição total de cargas no sólido em questão. Na ausência de cálculos mais precisos, a grande maioria dos esforços realizados para a determinação teórica do GCE, constantes na literatura da época, e revisada por Das e Schmidt [34], concentrava-se no aprimoramento dos cálculos das diferentes contribuições,  $V_{zz}^{\text{ion}}$ ,  $V_{zz}^{\text{val}}$  e dos fatores de blindagem, acima citados. A contribuição da rede para o GCE,  $V_{zz}^{\text{ion}}$ , era usualmente calculada assumindo-se que os íons positivos são colocados em uma distribuição uniforme de um gás de elétrons livres e executa-se uma soma sobre os íons do primeiro termo da expressão (6.1.1). Este modelo, denominado modelo de cargas pontuais, era freqüentemente utilizado na literatura para interpretação de resultados experimentais pela sua simplicidade. Os esforços nos cálculos com este modelo têm sido no sentido de otimizar a execução da soma sobre os íons, que nem sempre é rapidamente convergente. Neste sentido, muitas vezes não era necessário repetir o processo de soma para todos os casos, já que para uma dada estrutura, a dependência de  $V_{zz}^{\text{ion}}$  com os parâmetros de rede era bastante suave. Em um metal, o valor da carga de um dado sítio é usualmente tomado como a valência nominal do íon metálico. Embora este procedimento possa até ser justificado na descrição de compostos iônicos, para sistemas metálicos a grande mobilidade eletrônica tornava muito pouco confiável a representação do GCE neste contexto. É por esta razão, que as medidas experimentais de GCE diferem substancialmente da predição através da soma de íons pontuais na rede, fato este que, já há muito tempo, foi tomado como evidência da presença e importância da contribuição eletrônica. A contribuição eletrônica,  $V_{zz}^{\text{val}}$ , por outro lado, requer uma avaliação teórica da densidade eletrônica através das funções de onda nos metais. Devido à dificuldade do problema, vários procedimentos aproximados foram desenvolvidos. A maneira mais

simples, e mais rudimentar, de avaliar esta contribuição  $V_{zz}^{val}$ , é subtrair do valor experimental a contribuição da rede. Este procedimento, entretanto, tem a única função, conforme já mencionamos, de estabelecer a predominância sistemática da contribuição eletrônica. Na ausência de qualquer outra alternativa, muitas vezes a contribuição eletrônica foi descrita através de uma correlação empírica, que previa uma proporcionalidade entre as contribuições da rede e eletrônicas, na forma:

$$V_{zz}^{val} = V_{zz}^{ion} (1 - \gamma_{\infty})(1 - k) \quad k \approx 3, \quad (6.1.2)$$

proposta em 1975 por Raghavan, Kaufmann e Raghavan [35]. Aqui  $V_{zz}^{ion}$  era normalmente calculada usando o modelo de cargas pontuais. Esta correlação empírica, entretanto, se mostrou claramente inadequada para sistemas metálicos em geral, conforme dados experimentais coletados por Vianden [36], onde a avaliação da contribuição eletrônica foi feita usando o modelo rudimentar descrito acima.

O problema fundamental dos procedimentos anteriormente citados, baseados na partição de  $V_{zz}$  em contribuições segundo a expressão (6.1.1), era o fato de o GCE não ser obtido a partir da resolução direta da equação de Poisson, para o potencial no sólido. Entretanto, um formalismo mais exato, onde a equação de Poisson é resolvida exatamente foi aplicado inicialmente ao  $Li_3N$  [37]. Em 1988, Blaha, Schwarz e Dederichs [3], efetuaram cálculos de estruturas de bandas autoconsistentes utilizando o FP-LAPW, para toda a série de metais com estrutura hcp. Neste cálculo, a densidade de carga total (eletrônica mais nuclear mais caroço) é calculada de forma autoconsistente, dentro da aproximação de densidade local LDA. Esta abordagem era fundamentalmente diferente da descrita anteriormente já que, levando em conta explicitamente os estados de caroço, valência e ions na construção da densidade de carga, não necessita de nenhum fator de Sternheimer. De posse da distribuição de cargas, podemos utilizar a componente  $L = 2$  do

potencial gerado na vizinhança do núcleo, para determinarmos  $V_{zz}$  diretamente. Para um sistema qualquer, é necessário diagonalizar uma matriz 3x3 para obtenção da componente  $V_{zz}$  do tensor de GCE. Para sistemas com simetria axial, é suficiente considerarmos o termo principal da componente com  $L = 2$  e  $M = 0$  do potencial eletrostático (ver seção 4.6):

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{V_{20}(r)}{r^2} \right), \quad (6.1.3)$$

aqui  $V_{20}$  é a parte radial da componente com  $L = 2$ ,  $M = 0$  do potencial eletrostático sentido pelo núcleo. Seus cálculos, que concordam bastante bem em módulo e sinal com os resultados experimentais existentes, evidenciam as falhas das premissas usada pelos métodos semi-empíricos e ressaltam a necessidade de cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios para a descrição do GCE. Suas análises sugerem fortemente que o GCE é determinado pela distribuição não esférica da densidade eletrônica proveniente dos elétrons de valência perto do núcleo, ressaltando a predominância dos elétrons  $p$ , mesmo nos metais de transição. Os resultados de Blaha et al [3] levam a uma crítica a todo o procedimento descrito anteriormente, conforme discutido na referência 33 :

1. O modelo de cargas pontuais não dá uma boa descrição da contribuição da rede, uma vez que a contribuição calculada por Blaha et al, tem, em alguns casos, o sinal contrário do previsto por Das e Pomerantz [38];
2. Os fatores de Sternheimer sugeriam uma significativa contribuição devida aos estados de caroço, bem maiores que as atribuídas as cargas externas; por outro lado, nos cálculos de Blaha et al, a polarização do caroço apresenta contribuições extremamente pequenas, desprezíveis em relação as demais;

Blaha et al [3], em analogia ao procedimento utilizado em conjunto com uma base tipo Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) definiram as chamadas assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  como

$$\Delta n_p = \frac{1}{2}(n_{p_x} + n_{p_y}) - n_{p_z} \quad (6.1.8)$$

$$\Delta n_d = (n_{d_{xy}} + n_{d_{x^2-y^2}}) - \frac{1}{2}(n_{d_{xz}} + n_{d_{yz}}) - n_{d_{3z^2-r^2}}, \quad (6.1.9)$$

Aqui  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  são as assimetrias angulares para os elétrons p e d correspondentemente e  $n_t$  são as ocupações projetadas nos orbitais com simetria t ( $t = P_x, P_y, P_z, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{3z^2-r^2}$ ), segundo a notação usual na literatura. Blaha et al [39,40] definiram também os momentos  $M_p$  e  $M_d$

$$M_p = \frac{V_{zz}^{p-p}}{\Delta n_p} \quad (6.1.10)$$

$$M_d = \frac{V_{zz}^{d-d}}{\Delta n_d} \quad (6.1.11)$$

Conforme estes autores mostraram, os valores de  $M_p$  e  $M_d$  são proporcionais ao valor esperado  $\langle r^{-3} \rangle$  da função de onda dentro da esfera. Note-se porém que no formalismo FP-LAPW, o valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  depende do raio da esfera em cada sítio não sendo em geral uma quantidade transferível, contrariamente ao verificado quando da utilização do método “Linear Muffin-Tin Orbital in the Atomic Sphere Approximation” (LMTO-ASA) [41].

## 6.2. GCE nos compostos intermetálicos C11<sub>b</sub>.

Nesta seção vamos estudar com maior detalhe o GCE nos sítios não equivalentes dos compostos intermetálicos C11<sub>b</sub>, utilizando o método FP-LAPW. Analisaremos o comportamento do GCE nos sítios de Zr e Hf quando eles têm como segundo elemento no composto o Cu, a Ag e o Au que pertencem respectivamente as séries 3d, 4d e 5d na mesma coluna da tabela periódica. Também analisaremos a influência do Zr e Hf ao GCE nos sítios de Cu, Ag e Au.

Os GCE, para os sistemas aqui estudados foram calculados utilizando os parâmetros de rede otimizados da tabela (5.2.1). Apresentamos na tabela 6.2.1 o GCE nos sítios de Zr, Hf e T, a contribuição da rede  $V_{zz}^{rede}$  e a contribuição de valência  $V_{zz}^{val}$  dos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ).

Composto C11 <sub>b</sub>	GCE (10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> )	$V_{zz}^{rede}$	$V_{zz}^{val}$	Composto C11 <sub>b</sub>	GCE (10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> )	$V_{zz}^{rede}$	$V_{zz}^{val}$
Zr <sub>2</sub> Cu	Cu -2.98	0.014	-2.994	Hf <sub>2</sub> Cu	Cu -3.92	-0.132	-3.789
	Zr -0.25	-0.003	-0.246		Hf 0.48	-0.023	0.503
Zr <sub>2</sub> Ag	Ag -5.4	0.017	-5.417	Hf <sub>2</sub> Ag	Ag -6.48	0.021	-6.501
	Zr 0.9	0.011	0.889		Hf 4.61	0.009	4.601
Zr <sub>2</sub> Au	Au -19.52	0.022	-19.498	Hf <sub>2</sub> Au	Au -22.18	-0.012	-22.167
	Zr 0.95	0.019	0.931		Hf 3.79	0.045	3.746

**Tabela 6.2.1** – GCE nos sítios de Zr, Hf e T ( $T = Cu, Ag, Au$ ), contribuições da rede ( $V_{zz}^{rede}$ ) e de valência ( $V_{zz}^{val}$ ).

Podemos observar dos resultados da tabela 6.2.1 que a contribuição da rede ao GCE é muito menor que a contribuição de valência em todos os casos. Este comportamento usualmente observado em compostos metálicos, justifica o procedimento comumente adotado na literatura de desprezar a contribuição de rede[41].

Para fazer uma análise mais detalhada, apresentamos nas tabelas 6.2.2 e 6.2.3 as contribuições para o GCE, assim como os momentos  $M_p$  e  $M_d$  (6.1.10 e 6.1.11) e as assimetrias angulares (6.1.8 e 6.1.9).

Composto	SÍTIO	$V_{zz}^{p-p}$	$V_{zz}^{d-d}$	$V_{zz}^{s-d}$	$V_{zz}^{sc}$	$M_p$	$M_d$	$\Delta n_p$	$\Delta n_d$
C11 <sub>b</sub>									
Zr <sub>2</sub> Cu	Cu	-1.338	-1.650	-0.006	0	72	49	-0.0185	-0.0335
	Zr	0.292	-0.549	0.010	-0.059	292	17	0.001	-0.033
Zr <sub>2</sub> Ag	Ag	-4.601	-0.832	0.016	0.352	180	47	-0.0255	-0.0175
	Zr	1.263	-0.387	0.013	-0.133	316	17	0.004	-0.0225
Zr <sub>2</sub> Au	Au	-17.438	-2.363	0.303	0.280	484	87	-0.036	-0.027
	Zr	1.482	-0.564	0.013	0.247	423	17	0.0035	-0.032

**Tabela 6.2.2** – Contribuições  $p-p$  ( $V_{zz}^{p-p}$ ),  $d-d$  ( $V_{zz}^{d-d}$ ),  $s-d$  ( $V_{zz}^{s-d}$ ) e de semicaroço ( $V_{zz}^{sc}$ ) para o GCE de valência ( $V_{zz}^{val}$ ) (em  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>), nos sítios de Zr e T dos compostos Zr<sub>2</sub>T (T = Cu, Ag, Au). Também são apresentados os momentos  $M_p$  e  $M_d$  em ( $\text{Å}^3$ ) e as assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ .

Composto	SÍTIO	$V_{zz}^{p-p}$	$V_{zz}^{d-d}$	$V_{zz}^{s-d}$	$V_{zz}^{sc}$	$M_p$	$M_d$	$\Delta n_p$	$\Delta n_d$
C11 <sub>b</sub>									
Hf <sub>2</sub> Cu	Cu	-2.179	-1.600	-0.009	0.178	65	47	-0.0335	-0.034
	Hf	1.152	-0.758	0.109	-0.458	576	34	0.002	-0.022
Hf <sub>2</sub> Ag	Ag	-5.887	-0.630	0.016	0.409	189	45	-0.032	-0.014
	Hf	5.036	-0.573	0.138	-0.312	839	37	0.006	-0.0155
Hf <sub>2</sub> Au	Au	-21.164	-1.247	0.243	0.442	486	73	-0.0435	-0.017
	Hf	4.263	-0.678	0.160	0.318	775	37	0.0055	-0.018

**Tabela 6.2.3** – Contribuições  $p-p$  ( $V_{zz}^{p-p}$ ),  $d-d$  ( $V_{zz}^{d-d}$ ),  $s-d$  ( $V_{zz}^{s-d}$ ) e de semicaroço ( $V_{zz}^{sc}$ ) para o GCE de valência ( $V_{zz}^{val}$ ) (em  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>), nos sítios de Hf e T dos compostos Hf<sub>2</sub>T (T = Cu, Ag, Au). Também são apresentados os momentos  $M_p$  e  $M_d$  em ( $\text{Å}^3$ ) e as assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ .

Observamos das tabelas 6.2.1, 6.2.2 e 6.2.3 que as contribuições  $V_{zz}^{s-d}$  e  $V_{zz}^{sc}$  para  $V_{zz}^{val}$  são sistematicamente pequenas, tendo módulo menor do que  $0.5 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> em todos os casos aqui observados.

Analisemos primeiramente o GCE nos sítios de Cu, Ag e Au nos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag$  e  $Au$ ) (tabelas 6.2.1, 6.2.2 e 6.2.3). Podemos observar da tabela 6.2.1 que o GCE apresenta um ligeiro aumento (negativo) nos sítios de Cu para Ag e um significativo aumento deste para o sítio de Au tanto nos compostos de Zr como nos de Hf. Isto sugere uma correlação entre o valor do módulo do GCE nos sítios de Cu, Ag e Au e o aumento do número de elétrons de cada um deles, isto é, o GCE aumenta, negativamente, a medida que o número de elétrons aumenta. Os sinais são determinados pelas assimetrias  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  (tabela 6.2.2 e 6.2.3) que são ambas negativas e da mesma ordem de grandeza. O sinal negativo de  $\Delta n_p$  reflete o fato de que a ocupação de  $P_z$ ,  $n_{pz}$  em 6.1.8, é maior do que a soma das ocupações  $n_{px}$  e  $n_{py}$ . Existem portanto mais estados ocupados na densidade de estados projetada  $P_z$ . Nos sítios de Cu, Ag e Au, a contribuição  $V_{zz}^{p-p}$  é sempre maior do que  $V_{zz}^{d-d}$ , com exceção do sítio de Cu no composto  $Zr_2Cu$ . Neste sítio,  $\Delta n_d$  é quase o dobro de  $\Delta n_p$  e  $V_{zz}^{d-d}$  é ligeiramente maior do que  $V_{zz}^{p-p}$ . Vemos assim que o fator responsável para que  $V_{zz}^{d-d}$  seja maior que  $V_{zz}^{p-p}$  neste caso, é a assimetria  $\Delta n_d$ . No composto  $Hf_2Cu$  o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é ligeiramente maior que  $V_{zz}^{d-d}$ , mas os valores de  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  são quase iguais. Observamos que o valor do  $M_p$  aumenta de Cu até Au e  $M_d$  permanece aproximadamente constante de Cu até Ag e é o dobro no Au.

Analisaremos agora as contribuições para o GCE nos sítios de Zr (tabela 6.2.1). Nos sítios de Zr o GCE aumenta desde um valor negativo no composto com Cu, ficando cada vez mais positivo nos compostos com Ag e Au. Este mesmo comportamento observamos no valor de  $V_{zz}^{p-p}$  mas não no de  $V_{zz}^{d-d}$  (tabela 6.2.2). Note-se que,  $V_{zz}^{p-p}$  tem sinal positivo (determinado pelo  $\Delta n_p$  que tem magnitude sistematicamente muito

pequena) o que significa de maneira análoga ao que dissemos anteriormente que a soma das ocupações  $n_{px}$  e  $n_{py}$  é maior do que  $n_{pz}$ . Por outro lado  $V_{zz}^{d-d}$  tem sinal negativo e vemos também que, o valor de  $\Delta n_p$  é muito pequeno comparado com  $\Delta n_d$  no sítio de Zr nestes compostos. Como já foi chamado a atenção anteriormente num trabalho utilizando o método LMTO-ASA [42], o GCE no sítio de Zr no  $Zr_2Cu$ , resulta de uma situação bastante particular onde ocorre um cancelamento de efeitos provenientes das contribuições p e d: é pequeno e negativo (quase  $\frac{1}{4}$  do também pequeno valor observado nos compostos com Ag e Au). Notemos também que neste sítio,  $V_{zz}^{d-d}$  é maior do que  $V_{zz}^{p-p}$  o que resulta do fato de que  $\Delta n_d$  é muito maior que o  $\Delta n_p$ . Na tabela 6.2.2 podemos observar que o valor de  $M_p$  nos sítios de Zr aumenta desde os compostos com Cu ate os com Au. Isto é devido ao fato de que a função 5p não tem só contribuições deste sítio mas também tem contribuições das caldas de Cu-4p ou Ag-5p ou Au-6p. Por outro lado  $M_d$  permanece constante indicando que nos sítios de Zr o valor esperado  $\langle r_d^{-3} \rangle$  não difere muito entre os compostos da tabela 6.2.2. Note-se que num formalismo LMTO-ASA para sistemas metálicos (densamente empacotados) mostra-se que  $\langle r_d^{-3} \rangle$  e  $\langle r_p^{-3} \rangle$  são parâmetros usualmente característicos de um elemento e portanto bastante transferíveis. Este não é o caso num formalismo FP-LAPW, como já dissemos anteriormente.

Analisando agora o GCE nos sítios de Hf (tabela 6.2.1) vemos que ele aumenta de Cu para Ag mas diminui de Ag para Au. Os valores de  $V_{zz}^{p-p}$  e  $\Delta n_p$  tem esse mesmo comportamento (tabela 6.2.3). Aqui também como no sítio de Zr o valor de  $\Delta n_p$  é muito pequeno comparado com  $\Delta n_d$ , o valor de  $M_p$  aumenta de Cu ate Au e  $M_d$  permanece aproximadamente constante.

Podemos agora comparar o GCE nos sítios de Zr com os sítios de Hf. Observamos pela tabela 6.2.1 que o GCE é maior no sítio de Hf que no Zr porque os valores de  $V_{zz}^{p-p}$  e  $\Delta n_p$  nos sítios de Hf (tabela 6.2.3) são maiores que nos sítios de Zr (tabela 6.2.2). Entretanto os valores de  $\Delta n_d$  são maiores nos sítios de Zr que nos sítios

de Hf. Os valores de  $M_p$  nos sítios de Hf são maiores e os  $M_d$  são o dobro dos que nos Zr.

Agora vamos analisar como varia o GCE em compostos intermetálicos com Zr e Hf quando os elementos T ocupam posições no final da mesma série da tabela periódica.

No primeiro caso temos os compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ , onde o Cu e o Zn estão na série 3d da tabela periódica e o Zn tem um elétron de valência a mais que o Cu. No segundo caso temos os compostos  $Zr_2Pd$  e  $Zr_2Ag$ , onde o Pd e a Ag pertencem a série 4d da tabela periódica e a Ag tem um elétron de valência a mais que o Pd. Como terceiro caso temos os compostos  $Hf_2Pd$ ,  $Hf_2Ag$  e  $Hf_2Cd$ , onde Pd, Ag e Cd pertencem à série 4d da tabela periódica e o Cd, Ag e Au tem respectivamente um elétron de valência a mais que o outro. Nas tabelas 6.2.4, 6.2.5 e 6.2.6 apresentamos os valores do GCE total, contribuição da rede  $V_{zz}^{rede}$  e a contribuição de valência  $V_{zz}^{val}$  em cada sítio não equivalente dos compostos nestes três casos. Na tabela 6.2.7 apresentamos os valores das diferentes contribuições ao GCE, momentos  $M_p$  e  $M_d$  e assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ , com exceção dos compostos  $Zr_2Cu$ ,  $Zr_2Ag$  que já foram apresentados na tabela 6.2.2.

Composto	GCE	$V_{zz}^{rede}$	$V_{zz}^{val}$
C11 <sub>b</sub>	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )
$Zr_2Cu$	Cu -2.98	0.014	-2.994
	Zr -0.25	-0.003	-0.246
$Zr_2Zn$	Zn -1.14	0.012	-1.152
	Zr 0.11	0.006	0.104

**Tabela 6.2.4** – GCE nos sítios não equivalentes dos compostos  $Zr_2Zn$ ,  $Zr_2Cu$ , contribuições da rede ( $V_{zz}^{rede}$ ) e de valência ( $V_{zz}^{val}$ ).

Composto	GCE	$V_{zz}^{rede}$	$V_{zz}^{val}$
C11 <sub>b</sub>	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )
Zr <sub>2</sub> Pd	Pd -5.08	-0.003	-5.077
	Zr 2.92	0.021	2.899
Zr <sub>2</sub> Ag	Ag -5.4	0.017	-5.417
	Zr 0.9	0.011	0.889

**Tabela 6.2.5** – GCE nos sítios não equivalentes dos compostos Zr<sub>2</sub>Pd e Zr<sub>2</sub>Ag, contribuições da rede ( $V_{zz}^{rede}$ ) e de valência ( $V_{zz}^{val}$ ).

Composto	GCE	$V_{zz}^{rede}$	$V_{zz}^{val}$
C11 <sub>b</sub>	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )
Hf <sub>2</sub> Pd	Pd -5.14	-0.002	-5.138
	Hf 5.64	0.043	5.597
Hf <sub>2</sub> Ag	Ag -6.48	0.021	-6.501
	Hf 4.61	0.009	4.601
Hf <sub>2</sub> Cd	Cd -2.72	0.015	-2.735
	Hf 9.40	0.047	9.343

**Tabela 6.2.6** – GCE nos sítios não equivalentes dos compostos Hf<sub>2</sub>Cd e Hf<sub>2</sub>T (T=Pd, Ag), contribuições da rede ( $V_{zz}^{rede}$ ) e de valência ( $V_{zz}^{val}$ ).

Como podemos ver nas tabelas 6.2.4, 6.2.5, 6.2.6 todas as contribuições de rede para o GCE apresentadas são desprezíveis comparadas às de valência.

Composto	SÍTIO	$V_{zz}^{p-p}$	$V_{zz}^{d-d}$	$V_{zz}^{s-d}$	$V_{zz}^{sc}$	$M_p$	$M_d$	$\Delta n_p$	$\Delta n_d$
C11 <sub>b</sub>									
	Zr <sub>2</sub> Zn								
Zr <sub>2</sub> Zn	Zn	-1.104	-0.046	-0.002	0	73	18	-0.015	-0.0025
	Zr	0.417	-0.327	0.014	0.132	416	17	0.001	-0.0185
Zr <sub>2</sub> Pd	Pd	-6.079	0.904	0.098	-0.217	217	47	-0.028	0.019
	Zr	2.921	-0.025	0.003	0.333	389	50	0.0075	-0.0005
Hf <sub>2</sub> Pd	Pd	-6.587	1.397	0.052	-0.064	212	52	-0.031	0.026
	Hf	5.097	0.402	0.098	0.196	926	27	0.006	0.015
Hf <sub>2</sub> Cd	Cd	-3.019	0.256	0.028	0.161	177	256	-0.017	0.001
	Hf	9.259	-0.088	0.172	0.357	805	176	0.0115	-0.0005

**Tabela 6.2.7** – Contribuições p-p ( $V_{zz}^{p-p}$ ), d-d ( $V_{zz}^{d-d}$ ), s-d ( $V_{zz}^{s-d}$ ) e de semicarço ( $V_{zz}^{sc}$ ) para o GCE de valência ( $V_{zz}^{val}$ ), (em  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>). Também são apresentados os momentos  $M_p$  e  $M_d$  em ( $\text{Å}^{-3}$ ) e as assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ .

Analisando os resultados apresentados na tabela 6.2.7 podemos observar que as contribuições  $V_{zz}^{s-d}$  e  $V_{zz}^{sc}$  ao  $V_{zz}^{val}$  são pequenas. Nos compostos Zr<sub>2</sub>Pd e Hf<sub>2</sub>Cd a contribuição de  $V_{zz}^{sc}$  é maior que o valor extremamente pequeno de  $V_{zz}^{d-d}$  no sítio de Zr ou Hf.

Analisemos as diferentes contribuições para o GCE nos sítios de Zn e Zr do composto Zr<sub>2</sub>Zn da tabela 6.2.7, ambos bem pequenos (tabela 6.2.4). No sítio de Zn  $V_{zz}^{p-p}$  tem uma maior contribuição que o  $V_{zz}^{d-d}$  que é praticamente nulo porque  $\Delta n_d$  é também extremamente pequeno. Isto se deve ao fato de que as bandas d do Zn estão completamente cheias e localizadas em energias bem profundas com relação a energia de Fermi conforme se pode ver da fig. 5.5.2. No sítio de Zr, o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é ligeiramente maior que  $V_{zz}^{d-d}$ , porém tem sinal oposto o que resulta num valor de GCE total extremamente pequeno.

Podemos comparar agora, as contribuições para o GCE nos sítios de Zn (tabela 6.2.7) e de Cu (tabela 6.2.2), nos compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ . Analisando a tabela 6.2.4 vemos que o GCE apresenta uma ligeira diminuição ficando menos negativo à medida que aumenta o número de elétrons de valência de Cu para Zn. Isto é devido ao fato de que o valor de  $V_{zz}^{d-d}$  é muito maior no sítio de Cu que no de Zn e com mesmo sinal que  $V_{zz}^{p-p}$ . Isto ocorre porque  $\Delta n_d$  é muito pequeno (10 vezes menor) no sítio de Zn. O valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é ligeiramente menor no sítio de Zn (tabela 6.2.7) que no sítio de Cu (tabela 6.2.2), o que corresponde a um  $\Delta n_p$  ligeiramente menor. O valor de  $M_p$  é praticamente o mesmo nos dois compostos porém  $M_d$  é bastante diferente, sendo quase três vezes maior no Cu. No sítio de Zr o GCE vai de negativo no  $Zr_2Cu$  a positivo no  $Zr_2Zn$ (tabela 6.2.4). Isto se deve ao fato de que o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é maior no  $Zr_2Zn$  que no  $Zr_2Cu$  mas  $V_{zz}^{d-d}$  apresenta um comportamento inverso e de sinal contrário. Interessante aqui, é que  $\Delta n_p$  permanece constante (praticamente nulo) enquanto que  $\Delta n_d$  é quase o dobro no  $Zr_2Cu$ . Note-se que ambos os valores de GCE são extremamente pequenos e uma mudança de sinal do GCE reflete a enorme sutileza envolvido no cálculo desta grandeza. O valor de  $M_p$  é bem maior para o Zr no  $Zr_2Zn$  e o  $M_d$  tem o mesmo valor nos dois compostos.

Vamos analisar agora o GCE nos sítios de Pd e Zr no  $Zr_2Pd$  apresentado na tabela 6.2.7. No sítio de Pd,  $V_{zz}^{p-p}$  é bem maior tem sinal negativo e oposto ao  $V_{zz}^{d-d}$  o que corresponde ao fato de que  $\Delta n_p$  é maior que  $\Delta n_d$ . No sítio de Zr, o mesmo comportamento é observado, porém os sinais de  $V_{zz}^{p-p}$  e  $V_{zz}^{d-d}$  estão trocados, e o valor de  $V_{zz}^{d-d}$  é praticamente nulo.

Comparemos agora os compostos  $Zr_2Pd$  (tabela 6.2.7) e  $Zr_2Ag$  (tabela 6.2.2). Vemos na tabela 6.2.5 que o valor do GCE no sítio de Pd aumenta no sentido negativo de Pd para Ag. Note-se que este comportamento vai na direção contrária do observado de Cu para Zn na tabela 6.2.4, onde o GCE diminui com o aumento do número

de elétrons de valência no composto. Isto se deve ao fato de que embora  $V_{zz}^{p-p}$  seja maior no sítio de Pd (tabela 6.2.7) que no sítio de Ag (tabela 6.2.2) (o que corresponde a um  $\Delta n_p$  ligeiramente maior)  $V_{zz}^{d-d}$  é praticamente o mesmo nos dois sítios porém tem mesmo sinal que  $V_{zz}^{p-p}$  no sítio de Ag e sinal contrário a  $V_{zz}^{p-p}$  no sítio de Pd. O momento  $M_p$  é diferente em ambos sítios; no entanto o  $M_d$  é o mesmo. No sítio de Zr a magnitude do GCE diminui de Pd a Ag (tabela 6.2.5) num comportamento análogo ao observado para os compostos com Cu e Zn da tabela 6.2.4 sendo porém que aqui ambos apresentam o mesmo sinal positivo. Isto é devido ao fato de que o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é maior no  $Zr_2Pd$  o que corresponde a um  $\Delta n_p$  maior. Os valores de  $M_p$  e  $M_d$  são diferentes nos dois compostos.

Analisemos agora as contribuições ao GCE nos sítios de Pd e Hf no composto  $Hf_2Pd$  da tabela 6.2.7. No sítio de Pd, o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é maior e de sinal negativo e oposto ao  $V_{zz}^{d-d}$  o que corresponde a um  $\Delta n_p$  maior que o  $\Delta n_d$ . No sítio de Hf, o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  é uma ordem de grandeza maior e de mesmo sinal positivo que o  $V_{zz}^{d-d}$  embora o  $\Delta n_p$  seja muito menor que o  $\Delta n_d$ . Este comportamento é bastante diferente do observado nos outros compostos.

Ainda com relação a tabela 6.2.7, analisemos as contribuições aos GCEs nos sítios de Cd e Hf no  $Hf_2Cd$ . A magnitude de  $V_{zz}^{p-p}$  no sítio de Cd é uma ordem de grandeza maior e de sinal negativo e oposto ao  $V_{zz}^{d-d}$  o que corresponde a um  $\Delta n_p$  maior que o  $\Delta n_d$ . No sítio de Hf, o valor de  $V_{zz}^{p-p}$  compõe quase que totalmente o GCE no sítio de Hf (é cem vezes maior que  $V_{zz}^{d-d}$ ), já que o valor de  $V_{zz}^{d-d}$  é praticamente zero.

Comparemos agora os GCEs nos sítios de Pd no  $Hf_2Pd$ , Ag no  $Hf_2Ag$  e Cd no  $Hf_2Cd$  segundo a tabela 6.2.6. Observamos que a magnitude do GCE aumenta (com sinal negativo) do sítio Pd a Ag, comportamento este que é similar ao dos compostos com Zr (tabela 6.2.5) e depois diminui do sítio de Ag a Cd, tendência esta que é similar à dos sítios de Cu e Zn nos compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$  (tabela 6.2.4). Esse comportamento

se deve ao fato de  $V_{ZZ}^{p-p}$  e  $V_{ZZ}^{d-d}$  tem o mesmo sinal no sítio de Ag mas sinais contrários nos sítios de Pd e Cd ( tabelas 6.2.2, 6.2.3; 6.2.7). No sítio de Hf o valor do GCE diminui de Pd a Ag e aumenta de Ag para Cd (tabela 6.2.6); isto é devido ao fato de que  $V_{ZZ}^{p-p}$  é ligeiramente maior no Hf<sub>2</sub>Pd que no Hf<sub>2</sub>Ag e muito maior no Hf<sub>2</sub>Cd e o  $V_{ZZ}^{d-d}$  tem sinais contrários em Pd e Ag. Interessante notar que os valores de  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  são constantes nos compostos com Pd e Ag sendo no último de sinal contrário. Os valores de  $M_p$  e  $M_d$  de Hf são diferentes nos três compostos.

Comparando os GCEs nos sítios de Pd no Hf<sub>2</sub>Pd (tabela 6.2.6) e no Zr<sub>2</sub>Pd (tabela 6.2.5) vemos que o GCE é ligeiramente maior no Hf<sub>2</sub>Pd que no Zr<sub>2</sub>Pd. Como se pode ver pela tabela 6.2.7, isto é devido ao fato de que, embora  $V_{ZZ}^{p-p}$  tenha sinal contrario a  $V_{ZZ}^{d-d}$ , em ambos os casos são ligeiramente maiores no Hf<sub>2</sub>Pd que corresponde a um  $\Delta n_p$ , e  $\Delta n_d$  maiores. Note-se porém que este balaço de contribuições é neste caso absolutamente sutil. Os valores de  $M_p$  e  $M_d$  são praticamente os mesmos nos sítios de Pd nos dois compostos. O sítio de Hf apresenta um GCE maior que o do sítio de Zr. Isto é resultado do fato de que no Hf<sub>2</sub>Pd o  $V_{ZZ}^{p-p}$  no sítio de Hf apresenta o mesmo sinal positivo que o  $V_{ZZ}^{d-d}$  e é maior que o  $V_{ZZ}^{p-p}$  no Zr<sub>2</sub>Pd onde as contribuições p e d apresenta sinais contrários. O interessante é que o valor de  $\Delta n_p$  é ligeiramente menor no sítio de Hf que no sítio de Zr. Os valores de  $M_p$  e  $M_d$  são diferentes nos sítios de Hf e Zr.

Vamos analisar agora o interessante caso de como muda o GCE quando o Pd e o Zr ocupam os diferentes sítios na estrutura C11<sub>b</sub>.

Na tabela 6.2.8 apresentamos os valores do GCE nos sítios de Pd, Hf e Zr nos compostos Pd<sub>2</sub>Zr, Pd<sub>2</sub>Hf, Zr<sub>2</sub>Pd e Hf<sub>2</sub>Pd. O GCE nos sítios de Zr e Hf nos compostos Pd<sub>2</sub>T são menores do que nos compostos T<sub>2</sub>Pd. Estas diferenças podem estar relacionadas a que os números de coordenação destes sítios nos compostos Pd<sub>2</sub>T são diferentes que nos compostos T<sub>2</sub>Pd como se vê da tabela 5.4.2. O GCE é quase o mesmo nos sítios de Zr e Hf nos compostos Zr<sub>2</sub>Pd e Pd<sub>2</sub>Hf.

Na tabela 6.2.9 apresentamos as contribuições ao GCE em cada sítio não equivalente dos compostos Pd<sub>2</sub>Zr, Pd<sub>2</sub>Hf. O GCE no sítio de Pd, no Pd<sub>2</sub>Zr, é mais negativo que no Zr<sub>2</sub>Pd sendo que no Pd<sub>2</sub>Zr,  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  possuem sinais iguais e no Zr<sub>2</sub>Pd sinais opostos (tabela 6.2.9 e 6.2.7). No sítio de Zr o GCE, é bem menor no Pd<sub>2</sub>Zr do que no Zr<sub>2</sub>Pd.

Comparando agora o GCE nos sítios de Pd, no Pd<sub>2</sub>Hf e Hf<sub>2</sub>Pd (tabela 6.2.8) vemos que o GCE no sítio de Pd no Pd<sub>2</sub>Hf é mais negativo que no Hf<sub>2</sub>Pd seguindo a mesma tendência que os compostos similares com Zr. Nos sítios de Hf também é seguida a mesma tendência observada nos compostos com Zr sendo que o GCE é maior no Hf<sub>2</sub>Pd que no Pd<sub>2</sub>Hf.

Composto C11 <sub>b</sub>	GCE (10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> )	V <sub>zz</sub> <sup>rede</sup> (10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> )	V <sub>zz</sub> <sup>val</sup> (10 <sup>21</sup> V/m <sup>2</sup> )
Pd <sub>2</sub> Zr	Pd -8.41	0.027	-8.437
	Zr 0.37	0.001	0.369
Zr <sub>2</sub> Pd	Pd -5.08	-0.003	-5.077
	Zr 2.92	0.021	2.899
Pd <sub>2</sub> Hf	Pd -8.61	0.014	-8.623
	Hf 2.9	-0.01	2.910
Hf <sub>2</sub> Pd	Pd -5.14	-0.002	-5.138
	Hf 5.64	0.043	5.597

**Tabela 6.2.8** – GCE nos sítios de Zr, Hf e T ( T = Pd, Ag), contribuições da rede (V<sub>zz</sub><sup>rede</sup>) e de valência (V<sub>zz</sub><sup>val</sup>)

Composto C11 <sub>b</sub>	SÍTIO	$V_{zz}^{p-p}$	$V_{zz}^{d-d}$	$V_{zz}^{s-d}$	$V_{zz}^{sc}$	$M_p$	$M_d$	$\Delta n_p$	$\Delta n_d$
Pd <sub>2</sub> Zr	Pd	-8.429	-0.060	0.016	-0.759	237	5	-0.0355	-0.011
	Zr	0.847	-0.493	0.052	-1.118	423	19	0.002	-0.025
Pd <sub>2</sub> Hf	Pd	-8.596	-0.084	0.129	-1.335	235	7	-0.0365	-0.011
	Hf	3.040	-0.259	0.057	0.518	675	64	0.0045	-0.004

**Tabela 6.2.9** – Contribuição  $p-p$  ( $V_{zz}^{p-p}$ ),  $d-d$  ( $V_{zz}^{d-d}$ )  $s-d$  ( $V_{zz}^{s-d}$ ) e de semicaroço ( $V_{zz}^{sc}$ ) para o GCE de valência ( $V_{zz}^{val}$ ), (em  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>). Também são apresentados os momentos  $M_p$  e  $M_d$  em ( $\text{Å}^{-3}$ ) e as assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ .

Vamos analisar as contribuições para o GCE nos sítios de Pd, Zr e Hf nos compostos Pd<sub>2</sub>Zr e Pd<sub>2</sub>Hf apresentadas na tabela 6.2.9. Nos sítios de Pd, os valores de  $V_{zz}^{p-p}$  são negativos e fornecem praticamente toda a contribuição ao GCE, já que  $V_{zz}^{d-d}$  é praticamente nulo. Interessante porém é o fato de que  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  são da mesma ordem de grandeza, diferindo apenas por um fator de três. Neste caso, os  $M_d$  nos sítios de Pd são bem pequenos. No sítio de Zr, o valor do  $V_{zz}^{p-p}$  é maior tem sinal positivo e oposto ao  $V_{zz}^{d-d}$  embora o  $\Delta n_p$  seja menor que o  $\Delta n_d$ . No sítio de Hf, um comportamento similar é observado, interessante porém aqui é que  $\Delta n_p$  é maior do que  $\Delta n_d$ .

### 6.3. GCE no sítio da impureza substitucional Ta nos compostos intermetálicos C11<sub>b</sub>.

Existem na literatura [43,44,45,46], medidas experimentais do GCE no sítio do átomo de prova <sup>181</sup>Ta que ocupa um sítio substitucional ao sítio de Zr ou Hf nos compostos C11<sub>b</sub>.

Nesta seção vamos comparar nossos resultados teóricos de GCE com as medidas experimentais realizadas através da técnica “Time Differential Perturbed Angular Correlation” (TDPAC). Uma comparação direta entre nossos resultados obtidos

no cristal puro apresentados na seção 6.2, e as medidas experimentais não é possível, devido à presença do átomo prova  $^{181}\text{Ta}$  no sítio de Zr e Hf nas medidas TDPAC. A técnica do TDPAC poder obter a interação quadrupolar elétrica que acontece entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear do átomo de prova radiativo e o GCE. Assim, para comparação e interpretação dos resultados experimentais de GCE incluiremos em nossos cálculos uma impureza substitucional Ta no sítio de Zr ou Hf nos compostos  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Ag}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Au}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Ag}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Au}$  e  $\text{Hf}_2\text{Pd}$ .

Para poder realizar o cálculo da estrutura eletrônica de uma impureza substitucional de Ta nos compostos intermetálicos C11<sub>b</sub>, utilizaremos também aqui a versão wien97 do método FP-LAPW, usando a técnica de "supercélula", ou célula unitária aumentada. O parâmetro de rede de nossa "supercélula" é  $2a$ ,  $2b$  e  $2c$ , onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros de rede da célula unitária original. Obtemos assim 48 átomos em nossa "supercélula", que com a utilização de propriedades de simetria se reduz a 24 átomos não equivalentes. A impureza foi colocada no centro desta célula, no sítio de Zr ou Hf. Apresentamos na tabela 6.3.1 a distancia dos primeiros(NN) e segundos vizinhos (NNN) da impureza Ta, como também o número e tipo de vizinhos da cada camada.

Compostos $C11_b$	NN (u.a.)	Camada 1	NNN (u.a.)	Camada 2
Ta-Zr <sub>2</sub> Cu	5.287	4 Cu	5.785	4 Zr
Ta-Zr <sub>2</sub> Ag	5.611	4 Zr	5.628	4 Ag
Ta-Zr <sub>2</sub> Au	5.71	4 Au	5.77	4 Zr
Ta-Zr <sub>2</sub> Pd	5.47	4 Pd	5.79	4 Zr
Ta-Hf <sub>2</sub> Cu	5.34	4 Cu	5.67	4 Zr
Ta-Hf <sub>2</sub> Ag	5.577	4 Ag	5.662	4 Hf
Ta-Hf <sub>2</sub> Au	5.609	4 Au	5.649	4 Hf
Ta-Hf <sub>2</sub> Pd	5.449	4 Pd	5.649	4 Hf

**Tabela 6.3.1** Distância dos primeiros(NN) e segundos(NNN) vizinhos e o número de vizinhos do sítio da impureza Ta nos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au, Pd$ ).

Na tabela 6.3.2 apresentamos os resultados teóricos obtidos neste trabalho e experimentais[43,44,45,46] para o GCE. Na segunda e terceira coluna temos os resultados teórico e experimentais para o GCE nos sítios de Ta nos compostos com Zr, respectivamente. Na primeira apresentamos os resultados teórico do GCE no sítio de Zr nos compostos sem impureza discutidos nas seções precedentes. Note-se que o sinal do GCE não é acessível experimentalmente.

Composto C11 <sub>b</sub>	GCE(Zr) (Teórico) sem impureza	GCE (Ta) (Teórico)	GCE( <sup>181</sup> Ta) (experimental)
Ta-Zr <sub>2</sub> Cu	-0.25	0.65	±0.69
Ta-Zr <sub>2</sub> Ag	0.9	4.38	±4.41
Ta-Zr <sub>2</sub> Au	0.95	3.6	±1.37
Ta-Zr <sub>2</sub> Pd	2.92	5.46	±4.79

**Tabela 6.3.2** – GCE (em  $10^{21} V/m^2$ ) teórico(GCE(Ta)) e experimental(GCE(<sup>181</sup>Ta))[43,44,45,46] no sítio de Ta nos compostos com impureza Ta-Zr<sub>2</sub>T ( T = Cu, Ag, Au, Pd ). Apresentamos também os GCE teórico(GCE(Zr)) no sítio de Zr nos compostos sem impureza Zr<sub>2</sub>T.

Observamos da tabela 6.3.2 que os valores de GCE nos sítios de Zr nos compostos sem impureza estão longe dos valores experimentais. A introdução da impureza Ta corrige de forma geral esta discrepância e nossos resultados reproduzem bem os resultados experimentais. Uma exceção é o caso de Ta-Zr<sub>2</sub>Au onde a correção atua na direção correta, porém não é suficiente para reproduzir exatamente a situação experimental. Voltaremos a este ponto mais tarde.

Apresentamos também, na tabela 6.3.3, as contribuições de rede e de valência para GCE e na tabela 6.3.4 as contribuições parciais e quantidades relevantes para a contribuição de valência.

Composto C11 <sub>b</sub>	SÍTIO	$V_{zz}^{rede}$	$V_{zz}^{val}$
Ta-Zr <sub>2</sub> Cu	Ta	0.041	0.609
Ta-Zr <sub>2</sub> Ag	Ta	-0.421	4.811
Ta-Zr <sub>2</sub> Au	Ta	-0.368	3.968
Ta-Zr <sub>2</sub> Pd	Ta	0.02	5.44

**Tabela 6.3.3** – Contribuições da rede ( $V_{zz}^{rede}$ ) e de valência ( $V_{zz}^{val}$ ) para o GCE (em  $10^{21} V/m^2$ ), no sítio de Ta dos compostos Ta-Zr<sub>2</sub> Cu, Ta-Zr<sub>2</sub> Ag, Ta-Zr<sub>2</sub> Au, Ta-Zr<sub>2</sub> Pd.

Composto C11 <sub>b</sub>	SÍTIO	$V_{zz}^{p-p}$	$V_{zz}^{d-d}$	$M_p$	$M_d$	$\Delta n_p$	$\Delta n_d$
Ta-Zr <sub>2</sub> Cu	Ta	2.01	-1.5	670	39	0.003	-0.038
Ta-Zr <sub>2</sub> Ag	Ta	6.367	-1.693	795	37	0.0080	-0.0450
Ta-Zr <sub>2</sub> Au	Ta	6.354	-2.518	847	41	0.0075	-0.0615
Ta-Zr <sub>2</sub> Pd	Ta	6.677	-1.264	834	41	0.0080	-0.0305

**Tabela 6.3.4** – Contribuições p-p ( $V_{zz}^{p-p}$ ), d-d ( $V_{zz}^{d-d}$ ), s-d ( $V_{zz}^{s-d}$ ) para o GCE de valência ( $V_{zz}^{val}$ ) (em  $10^{21} V/m^2$ ), no sítio de Ta dos compostos Ta-Zr<sub>2</sub> Cu, Ta-Zr<sub>2</sub> Ag, Ta-Zr<sub>2</sub> Au, Ta-Zr<sub>2</sub> Pd. Também são apresentados os momentos  $M_p$  e  $M_d$  em ( $\text{Å}^{-3}$ ) e as assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ .

Como podemos ver na tabela 6.3.3 todas as contribuições de rede para o GCE apresentadas são desprezíveis comparadas às de valência. Comparando o GCE no sítio de Ta no Ta-Zr<sub>2</sub>Ag e Zr no Zr<sub>2</sub>Ag(tabela 6.3.2) vemos que o GCE no sítio de Ta é quatro vezes o do Zr. Comparando as contribuições parciais das tabelas 6.2.2 e 6.3.4 vemos que ambos  $V_{zz}^{p-p}$  e  $V_{zz}^{d-d}$  são aumentados por um fator de aproximadamente seis

do Zr para Ta. Isto acompanha um aumento por um fator de dois comum aos  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  do Zr para o Ta.

Comparando o GCE no sítio de Ta no Ta-Zr<sub>2</sub>Au e Zr no Zr<sub>2</sub>Au (tabela 6.3.2) vemos que o GCE no sítio de Ta é três vezes o do Zr. Comparando as contribuições parciais das tabelas 6.2.2 e 6.3.4 vemos que ambos  $V_{zz}^{p-p}$  e  $V_{zz}^{d-d}$  são aumentados por um fator de aproximadamente quatro do Zr para Ta. Isto acompanha um aumento por um fator de dois comum aos  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  do Zr para o Ta.

Comparando agora o GCE no sítio de Ta no Ta-Zr<sub>2</sub>Pd e Zr no Zr<sub>2</sub>Pd (tabela 6.3.2), observamos que o valor do GCE no sítio de Ta é maior que no sítio de Zr por um fator de quase dois. É interessante notar que neste caso,  $V_{zz}^{p-p}$  aumenta por um fator de dois (tabela 6.2.7 e 6.3.4) mas  $V_{zz}^{d-d}$  que era praticamente nulo aumenta 100 vezes do Zr para o Ta. O valor de  $\Delta n_p$  é quase o mesmo nestes dois sítios enquanto  $\Delta n_d$  varia duas ordens de magnitude. De nossa análises podemos concluir que a influência do átomo de prova Ta para o GCE nos compostos com Zr é bastante significativa.

Analogamente ao apresentado na tabela 6.3.2, apresentamos na tabela 6.3.5 os resultados teóricos e experimentais do GCE no sítio de Hf nos compostos sem impureza discutidos na seção 6.2 assim como os resultados teóricos e experimentais no sítio de Ta nos compostos com Hf. Na tabela 6.3.6 e 6.3.7, apresentamos as diferentes contribuições para GCE nestes casos.

Composto C11 <sub>b</sub>	GCE(Hf) (Teórico)	GCE(Ta) (Teórico)	GCE(Ta) experimental)
Ta-Hf <sub>2</sub> Cu	0.48	0.43	0.43
Ta-Hf <sub>2</sub> Ag	4.61	4.61	4.69
Ta-Hf <sub>2</sub> Au	3.79	3.41	1.91
Ta-Hf <sub>2</sub> Pd	5.64	5.74	5.03

**Tabela 6.3.5** –  $GCE(em\ 10^{21}V/m^2)$  teórico( $GCE(Ta)$ ) e experimental( $GCE(^{181}Ta)$ )[43,44,45,46] no sítio de Ta nos compostos com impureza Ta-Hf<sub>2</sub>T ( T = Cu, Ag, Au, Pd),apresentamos também os GCE teórico( $GCE(Hf)$ ) no sítio de Hf nos compostos sem impureza Hf<sub>2</sub>T.

Da tabela 6.3.5 observamos que nossos resultados do GCE no sítio de Ta e no sítio de Hf concordam bem com as medidas experimentais, com exceção de Ta-Hf<sub>2</sub>Au onde o valor teórico é quase o dobro do valor experimental. Vemos aqui que a introdução da impureza Ta praticamente não altera o GCE o que indica uma grande similaridade de comportamento entre Hf e Ta nestes compostos. O caso do Au reflete o observado para o composto com Zr(tabela 6.3.2) onde mesmo após a introdução do Ta, o resultado teórico difere do experimental por um fator entre 2 e 3.

Observamos a partir da tabela 6.3.6 que a contribuição da rede é significativa no sítio de Ta.

Composto C11 <sub>b</sub>	SÍTIO	$V_{ZZ}^{rede}$	$V_{ZZ}^{val}$
Ta-Hf <sub>2</sub> Cu	Ta	-0.034	0.464
Ta-Hf <sub>2</sub> Ag	Ta	0.812	3.798
Ta-Hf <sub>2</sub> Au	Ta	0.110	3.3
Ta-Hf <sub>2</sub> Pd	Ta	-1.239	6.979

**Tabela 6.3.6** – Contribuições da rede ( $V_{ZZ}^{rede}$ ) e de valência ( $V_{ZZ}^{val}$ ) para o GCE (em  $10^{21} V/m^2$ ), no sítio de Ta dos compostos Ta-Hf<sub>2</sub>Cu, Ta-Hf<sub>2</sub>Ag, Ta-Hf<sub>2</sub>Au, Ta-Hf<sub>2</sub>Pd.

Omposto C11 <sub>b</sub>	SÍTIO	$V_{ZZ}^{p-p}$ ( $10^{21} V/m^2$ )	$V_{ZZ}^{d-d}$ ( $10^{21} V/m^2$ )	$M_p$	$M_d$	$\Delta n_p$	$\Delta n_d$
Ta-Hf <sub>2</sub> Cu	Ta	1.941	-1.644	647	41	0.003	-0.04
Ta-Hf <sub>2</sub> Ag	Ta	5.038	-1.412	720	39	0.0070	-0.0360
Ta-Hf <sub>2</sub> Au	Ta	5.388	-2.271	770	41	0.0070	-0.055
Ta-Hf <sub>2</sub> Pd	Ta	7.579	-0.735	798	49	0.0095	-0.0150

**Tabela 6.3.7** – Contribuições p-p ( $V_{ZZ}^{p-p}$ ), d-d ( $V_{ZZ}^{d-d}$ ), s-d ( $V_{ZZ}^{s-d}$ ) para o GCE de valência ( $V_{ZZ}^{val}$ ) (em  $10^{21} V/m^2$ ), no sítio de Ta dos compostos Ta-Hf<sub>2</sub>Cu, Ta-Hf<sub>2</sub>Ag, Ta-Hf<sub>2</sub>Au, Ta-Hf<sub>2</sub>Pd. Também são apresentados os momentos  $M_p$  e  $M_d$  em ( $\text{Å}^{-3}$ ) e as assimetrias angulares  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ .

Comparemos as contribuições ao GCE no sítio da impureza Ta no Ta-Hf<sub>2</sub>Cu (tabela 6.3.7) e no sítio de Hf no Hf<sub>2</sub>Cu (tabela 6.2.3). O valor do GCE nos sítios de Hf e Ta são quase os mesmos porque embora  $V_{ZZ}^{p-p}$  seja maior no sítio de Ta

(que corresponde a um  $\Delta n_p$  maior),  $V_{zz}^{d-d}$  também é maior e, como  $V_{zz}^{p-p}$  e  $V_{zz}^{d-d}$  tem sinais contrários, sua soma permanece constante.

Comparamos as contribuições ao GCE no sítio da impureza Ta no Ta-Hf<sub>2</sub>Ag (tabela 6.3.7) e no sítio de Hf no Hf<sub>2</sub>Ag (tabela 6.2.3). O valor do GCE nos sítios de Hf e Ta são os mesmos porque  $V_{zz}^{p-p}$  é praticamente o mesmo e embora  $V_{zz}^{d-d}$  no Hf seja três vezes menor que no Ta, a contribuição da rede no caso com a impureza passa a ser mas significativa e suficiente para compensar a contribuição d no Ta. Os valores de  $M_p$  são um pouco diferentes e os  $M_d$  são constantes nos dois sítios.

Comparando as contribuições para o GCE no sítio de Ta no Ta-Hf<sub>2</sub>Au (tabela 6.3.7) e no sítio de Hf no Hf<sub>2</sub>Au (tabela 6.2.3), vemos que os valores do GCE estão na mesma ordem de grandeza (tabela 6.3.5) devido a um aumento tanto da contribuição  $V_{zz}^{p-p}$  como em  $V_{zz}^{d-d}$  que deixa os valores finais do GCE inalterados.

Comparando agora as contribuições para o GCE no sítio de Ta no Ta-Hf<sub>2</sub>Pd (tabela 6.3.7) e no sítio de Hf no Hf<sub>2</sub>Pd (tabela 6.2.6), vemos que o valor do GCE é quase o mesmo nos dois sítios porque  $V_{zz}^{p-p}$  é maior no sítio de Ta (que corresponde a  $\Delta n_p$  maior) mas o  $V_{zz}^{d-d}$  tem sinais trocados no Hf e no Ta. Interessante notar que a magnitude do  $\Delta n_d$  é a mesma nos dois sítios. Podemos concluir que o Ta e Hf se comportam de maneira similar quanto ao GCE nos compostos com Hf, embora tenha ficado claro que fatores diferentes contribuem para esta semelhança nos compostos aqui estudados.

#### 6.4. GCE com variação de volume dos compostos intermetálicos C11<sub>b</sub>.

Nesta seção vamos estudar o comportamento do GCE com a variação do volume do sistema, mantendo sempre a relação c/a experimental.

Na figura 6.4.1 apresentamos os gráficos do GCE no sítio T em função da variação do volume dos compostos Zr<sub>2</sub>T e Hf<sub>2</sub>T (T = Cu, Ag, Au). A seta indica o

volume teórico onde o sistema esta em equilíbrio. Notemos primeiramente que a medida que o volume vai diminuindo, o Zr ou o Hf ficam perto de Cu, Ag e Au. Podemos observar que em todos os casos apresentados na figura 6.4.1 as magnitudes dos GCEs nos sítios de Cu, Ag e Au aumentam de forma aproximadamente linear. De nossa análise podemos observar que a influência do Zr no GCE da Ag e Au são quase similares quando o volume diminui. Na figura 6.4.2 analisamos as contribuições ao GCE nos sítios de Ag e Au quando o volume varia. Observamos que os valores de  $V_{ZZ}^{p-p}$  e  $V_{ZZ}^{d-d}$  aumentam negativamente quando o volume diminui o que corresponde a um aumento (também com sinal negativo) de  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ . O valor de  $M_p$  oscila e  $M_d$  cresce de forma aproximadamente linear embora a variação de ambos seja pequena. Os  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  parecem controlar assim o comportamento de  $V_{ZZ}^{p-p}$  e  $V_{ZZ}^{d-d}$  quando o volume diminui.

Na figura 6.4.3 apresentamos os gráficos do GCE nos sítios de Zr e Hf em função do volume para os compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag$  e  $Au$ ). Quando o volume diminui podemos observar que a magnitude do GCE diminui no sítio de Zr e Hf nos compostos  $Zr_2Ag$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag$ ) porém nos compostos  $Zr_2Cu$ ,  $Zr_2Au$  e  $Hf_2Au$  o valor do GCE aumenta num comportamento similar ao observado no sítio T. No sítio de Zr (figura 6.4.4) no composto  $Zr_2Ag$  observamos que a magnitude da contribuição  $V_{ZZ}^{p-p}$  (que tem sinal positivo) diminui e a magnitude de  $V_{ZZ}^{d-d}$  (com sinal negativo) também diminui o que corresponde a uma diminuição nos  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$ . Agora no sítio de Zr no composto  $Zr_2Au$  o módulo de  $V_{ZZ}^{p-p}$  aumenta e o módulo de  $V_{ZZ}^{d-d}$  (que é negativo) diminui mas o valor de  $\Delta n_p$  tem um comportamento oscilatorio e o  $\Delta n_d$  diminui. Os valores de  $M_p$  tem comportamentos diferentes e os  $M_d$  variam muito pouco nos dois compostos. Concluimos assim que a Ag e o Au tem influências diferentes no sítio de Zr nos compostos  $Zr_2Ag$  e  $Zr_2Au$  quando o volume diminui.

Na figura 6.4.5 apresentamos os gráficos do GCE em função da variação do volume nos sítios de Pd, Zn e Cd nos compostos  $Zr_2Pd$ ,  $Hf_2Pd$ ,  $Pd_2Zr$ ,  $Pd_2Hf$ ,  $Zr_2Zn$  e

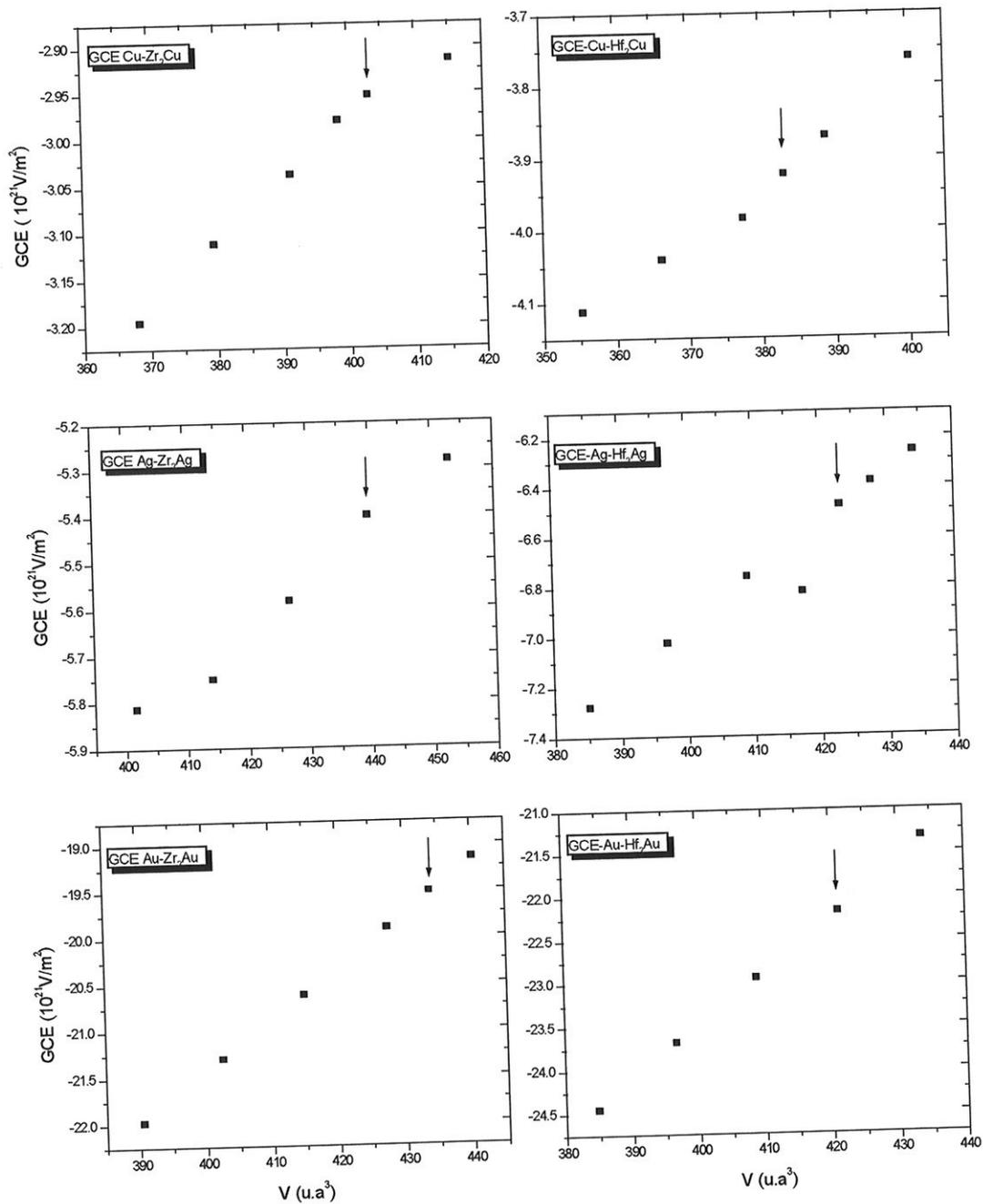
Hf<sub>2</sub>Cd. Observamos que o GCE nos sítios de Pd, Zn e Cd, tem o mesmo comportamento que nos sítios de Ag e Au (figura 6.4.2), que aumenta negativamente à medida que o volume vai diminuindo.

Na figura 6.4.6 apresentamos os gráficos do GCE em função da variação do volume no sítio de Zr e Hf nos compostos Zr<sub>2</sub>Pd, Hf<sub>2</sub>Pd, Pd<sub>2</sub>Zr, Pd<sub>2</sub>Hf, Zr<sub>2</sub>Zn e Hf<sub>2</sub>Cd. Observamos que o GCE nos sítios de Zr e Hf aumenta quando o volume diminui nos compostos Zr<sub>2</sub>Pd, Zr<sub>2</sub>Zn e Hf<sub>2</sub>Pd e o GCE diminui (vai no sentido mais negativo) nos compostos Pd<sub>2</sub>Zr, Pd<sub>2</sub>Hf e Hf<sub>2</sub>Cd.

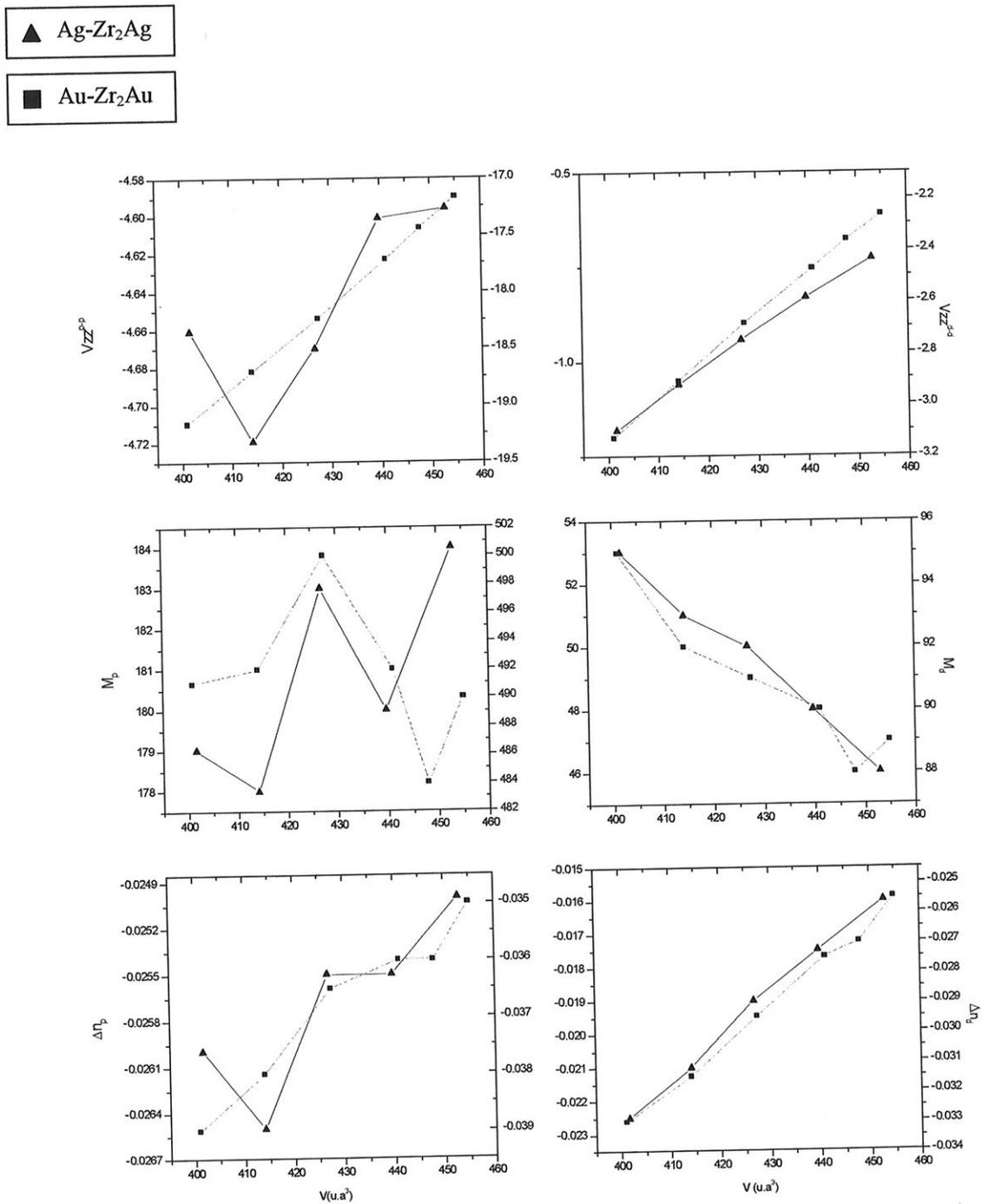
Na figura 6.4.7 apresentamos as contribuições ao GCE nos sítios Zr e Hf dos compostos Zr<sub>2</sub>Pd e Hf<sub>2</sub>Pd com a variação de volume. Observamos que com a diminuição do volume os módulos de  $V_{zz}^{p-p}$  nos sítios de Zr e Hf aumentam porém o  $V_{zz}^{d-d}$  no sítio de Zr aumenta negativamente e no Hf diminui. Isto corresponde a um aumento de  $\Delta n_p$  e um comportamento oscilatório de  $\Delta n_d$  nos dois sítios.

Na figura 6.4.8 apresentamos as contribuições ao GCE nos sítios Zr e Hf dos compostos Pd<sub>2</sub>Zr e Pd<sub>2</sub>Hf com variação de volume. As magnitudes de  $V_{zz}^{p-p}$  nos dois sítios diminuem e trocam de sinal o que corresponde a uma diminuição e troca de sinal em  $\Delta n_p$ . O  $V_{zz}^{d-d}$  apresenta um aumento em módulo o que indica que neste caso o Pd tem a mesma influência nos sítios de Zr e Hf.

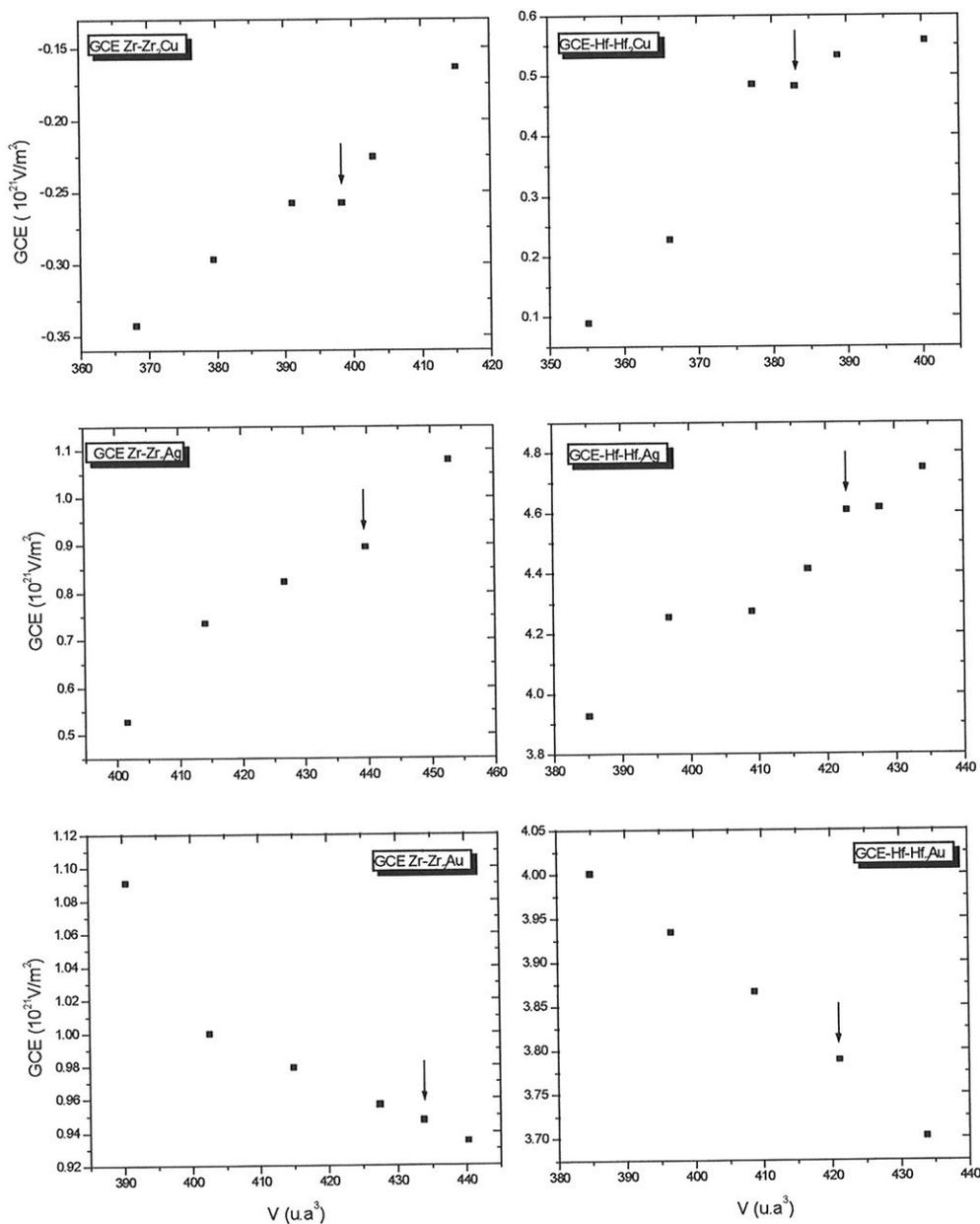
Finalmente, na figura 6.4.9 apresentamos as contribuições ao GCE nos sítios de Zr e Hf dos compostos Zr<sub>2</sub>Zn e Hf<sub>2</sub>Cd quando o volume diminui. Observamos que o módulo de  $V_{zz}^{p-p}$  aumenta e  $V_{zz}^{d-d}$  diminui no sítio de Zr enquanto que  $V_{zz}^{p-p}$  diminui e  $V_{zz}^{d-d}$  aumenta no sítio de Hf. Isto corresponde a um aumento de  $\Delta n_p$  no sítio de Zr e uma diminuição de  $\Delta n_p$  no sítio de Hf. Concluimos que o Zn e o Cd tem influências diferentes no sítio de Zr e Hf nos compostos Zr<sub>2</sub>Zn e Hf<sub>2</sub>Cd respectivamente.



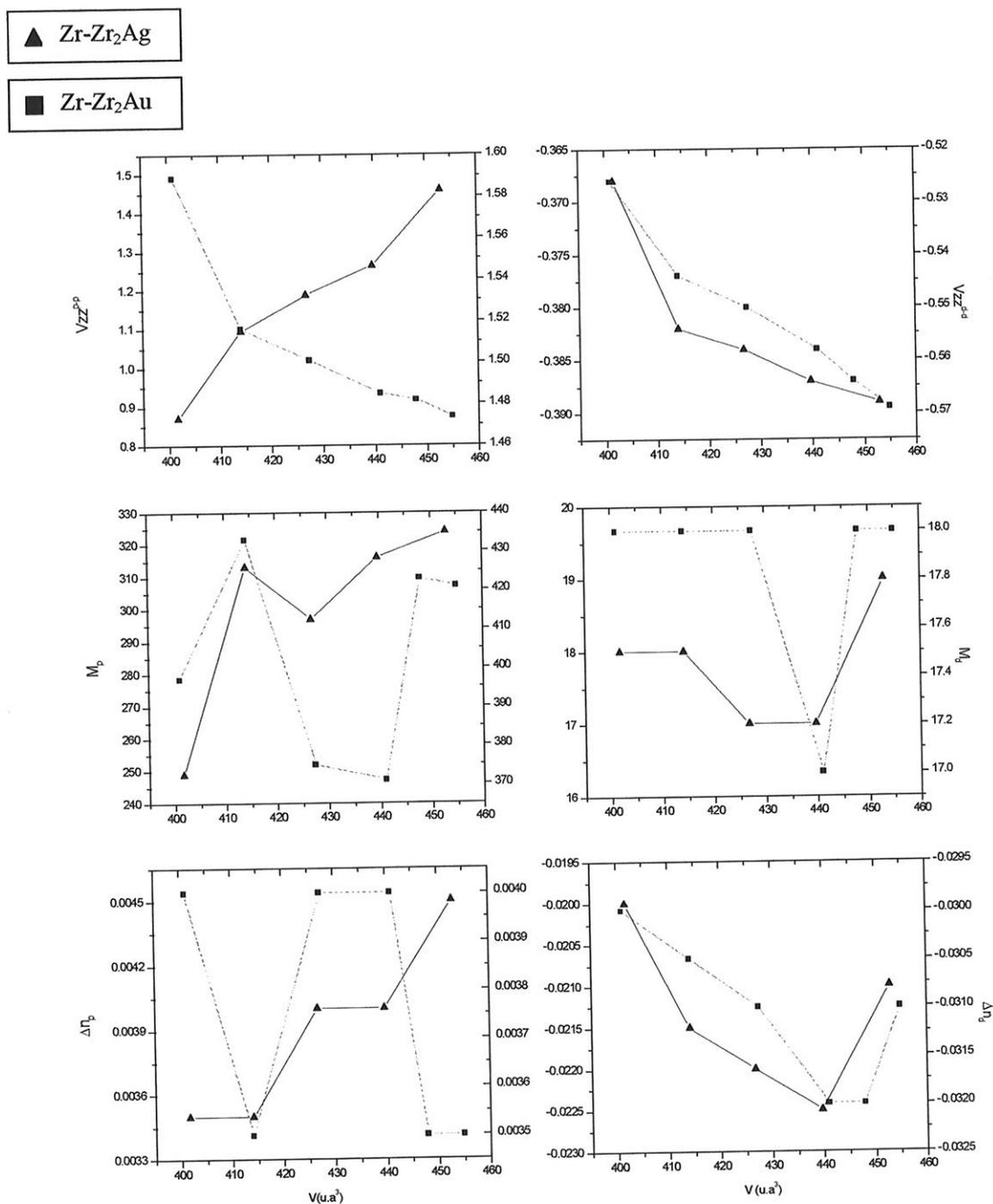
**Figura 6.4.1** – GCE no sitio  $T$  dos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) como função da variação do volume da célula unitária. As setas indicam o volume onde o sistema está em equilíbrio.



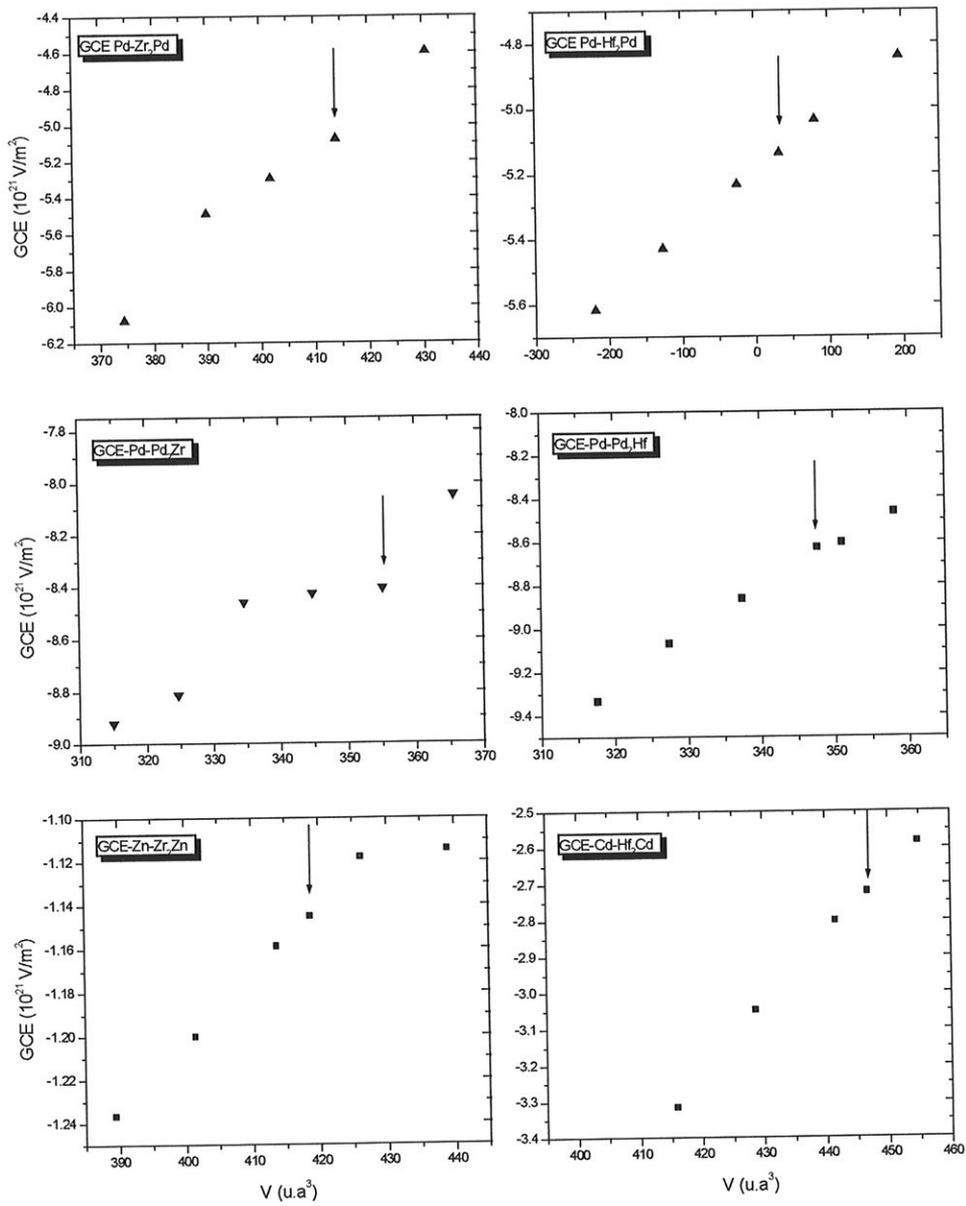
**Figura 6.4.2** – Contribuições  $V_{ZZ}^{p-p}$ ,  $V_{ZZ}^{d-d}$ ,  $M_p$ ,  $M_d$ ,  $\Delta\Pi_p$  e  $\Delta\Pi_d$  para o GCE nos sítios de Ag(triângulos) e Au(quadrado) dos compostos  $Zr_2T$  ( $T = Ag, Au$ ) como função da variação do volume da célula unitária. A escala para Ag é o lado esquerdo e para Au o lado direito.



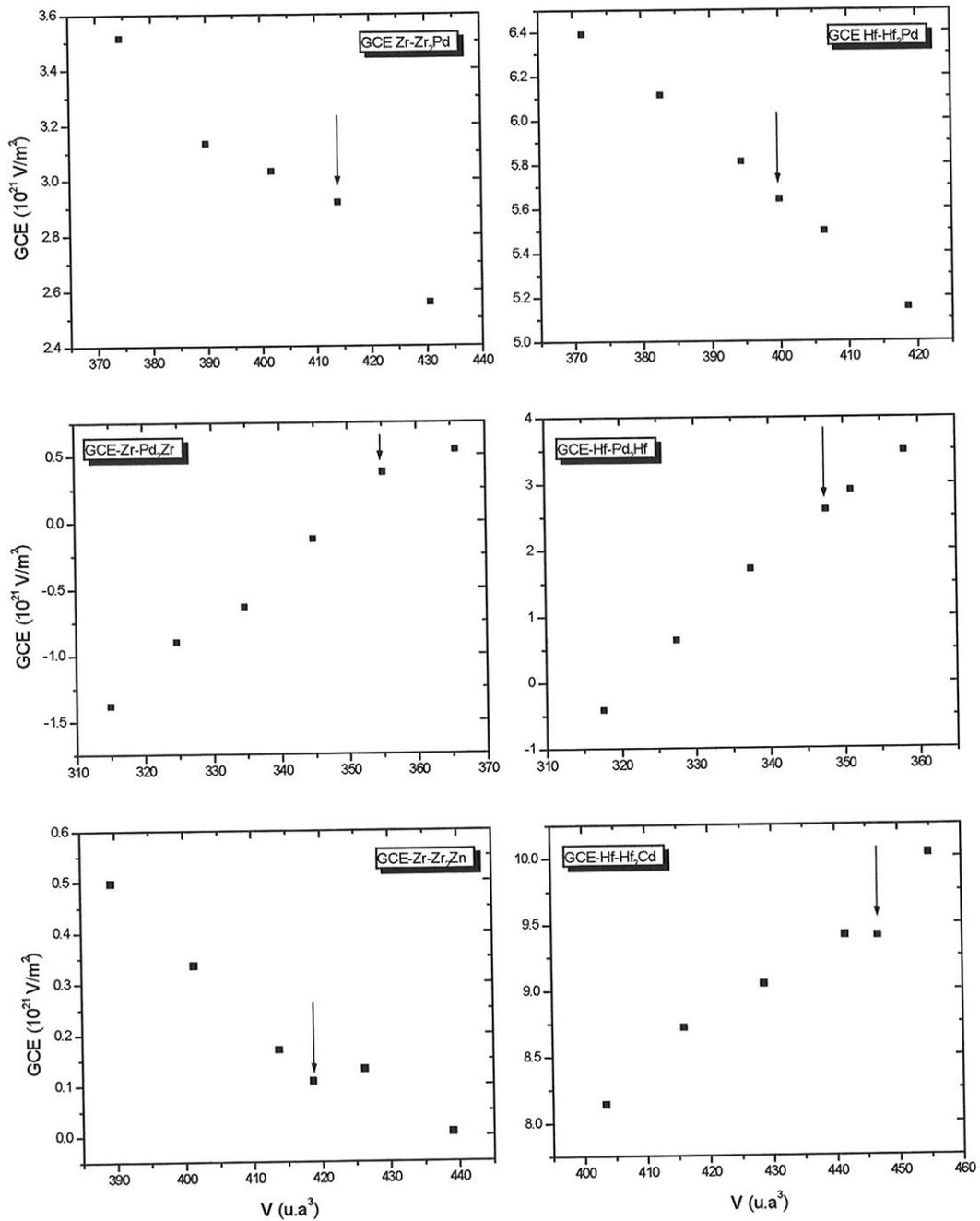
**Figura 6.4.3** – GCE nos sítios de Zr e Hf dos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = \text{Cu, Ag, Au}$ ) como função da variação do volume da célula unitária. As setas indicam o volume onde o sistema está em equilíbrio.



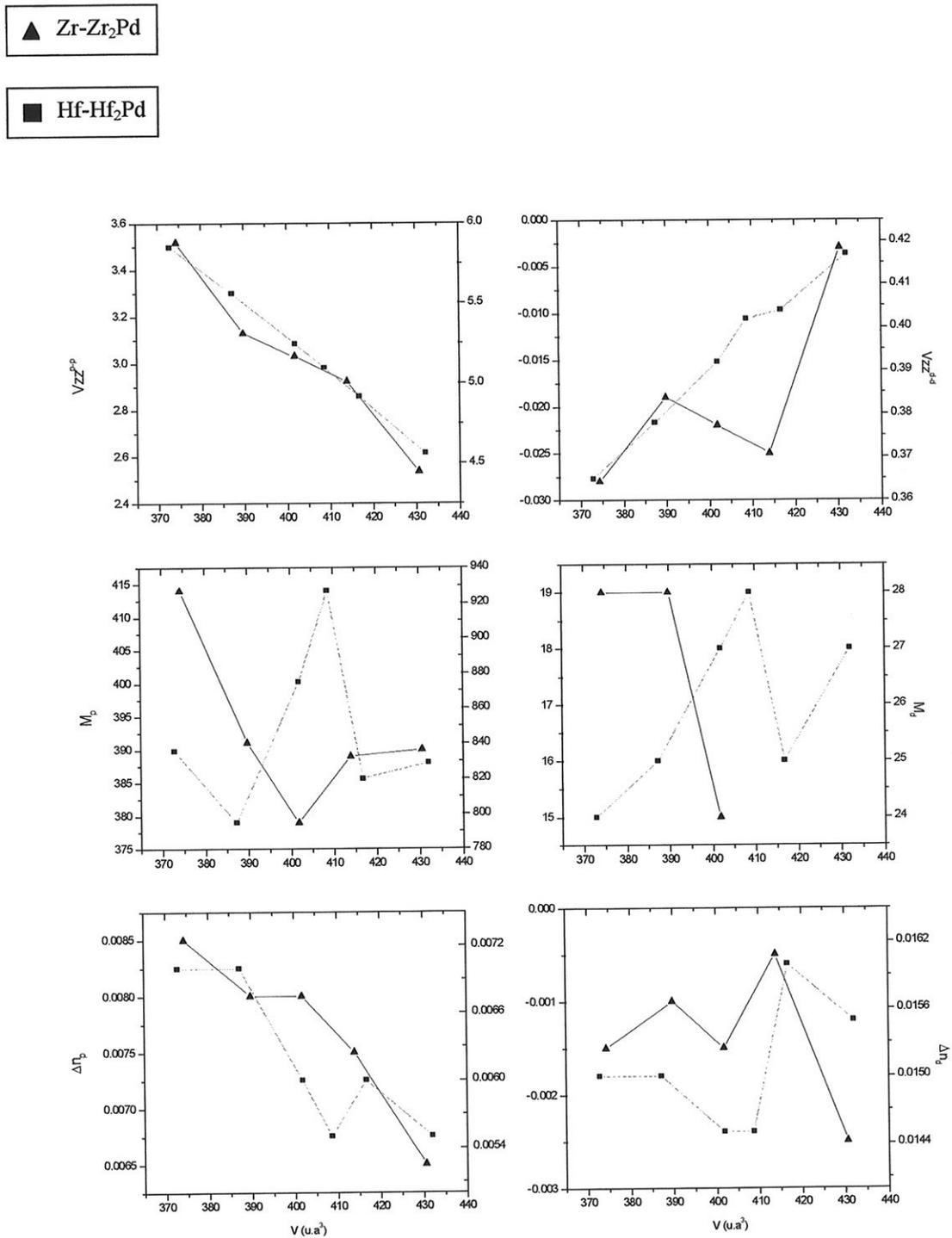
**Figura 6.4.4** – Contribuições  $V_{ZZ}^{p-p}$ ,  $V_{ZZ}^{d-d}$ ,  $M_p$ ,  $M_d$ ,  $\Delta\Gamma_p$  e  $\Delta\Gamma_d$  para o GCE no sitio de Zr dos compostos  $Zr_2T$  ( $T = Ag, Au$ ) como função da variação do volume da célula unitária. A escala para Zr do  $Zr_2Ag$  (triângulo) é o lado esquerdo e para Zr do  $Zr_2Au$  (quadrado) é o lado direito.



**Figura 6.4.5**– GCE nos sítios de Pd, Zn e Cd dos compostos  $\text{Zr}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Zr}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Hf}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Zn}$  e  $\text{Hf}_2\text{Cd}$  como função da variação do volume da célula unitária. As setas indicam o volume onde o sistema está em equilíbrio



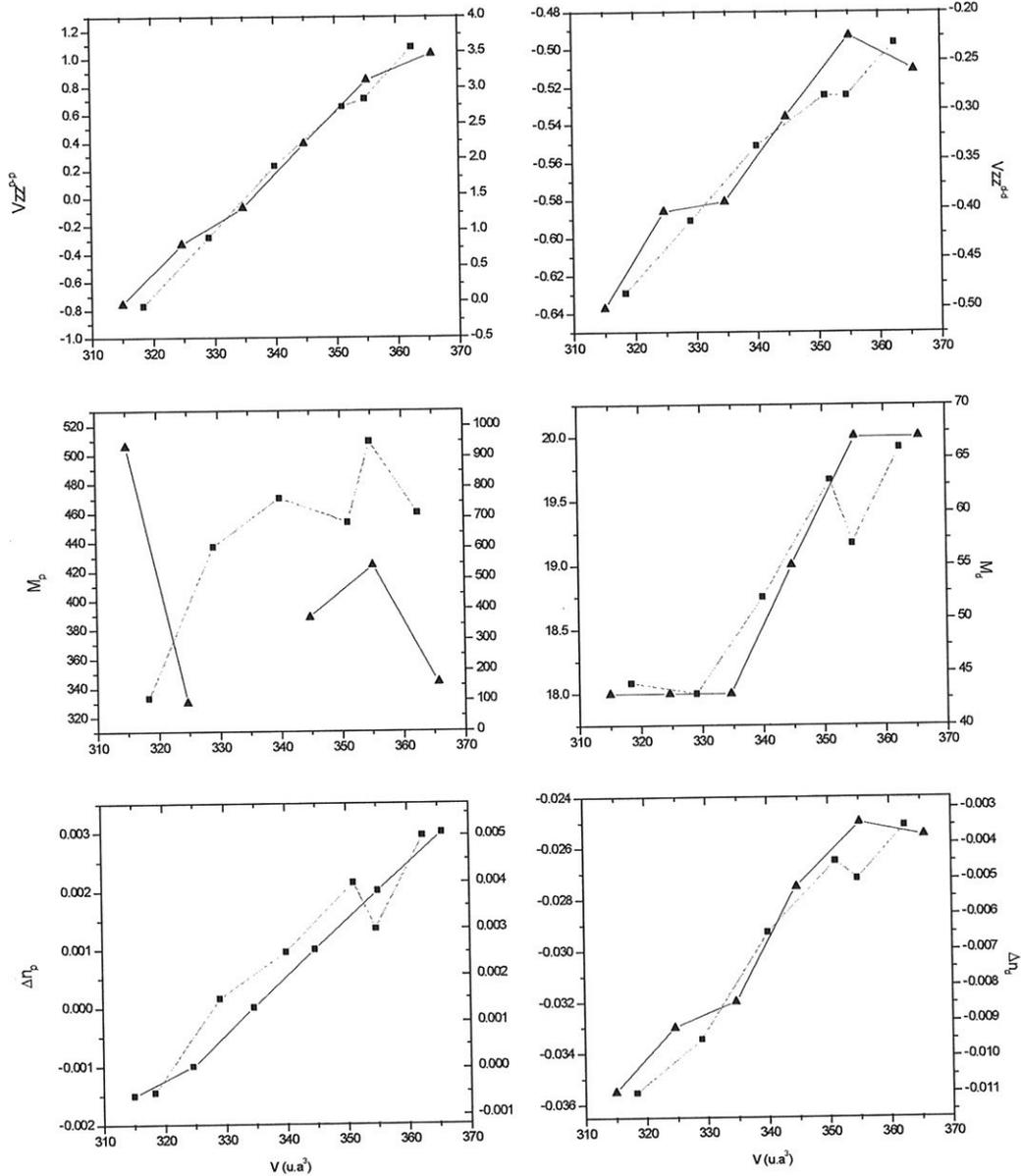
**Figura 6.4.6**– GCE nos sítios de Zr e Hf dos compostos  $\text{Zr}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Zr}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Hf}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Zn}$  e  $\text{Hf}_2\text{Cd}$  como função da variação do volume da célula unitária. As setas indicam o volume onde o sistema está em equilíbrio



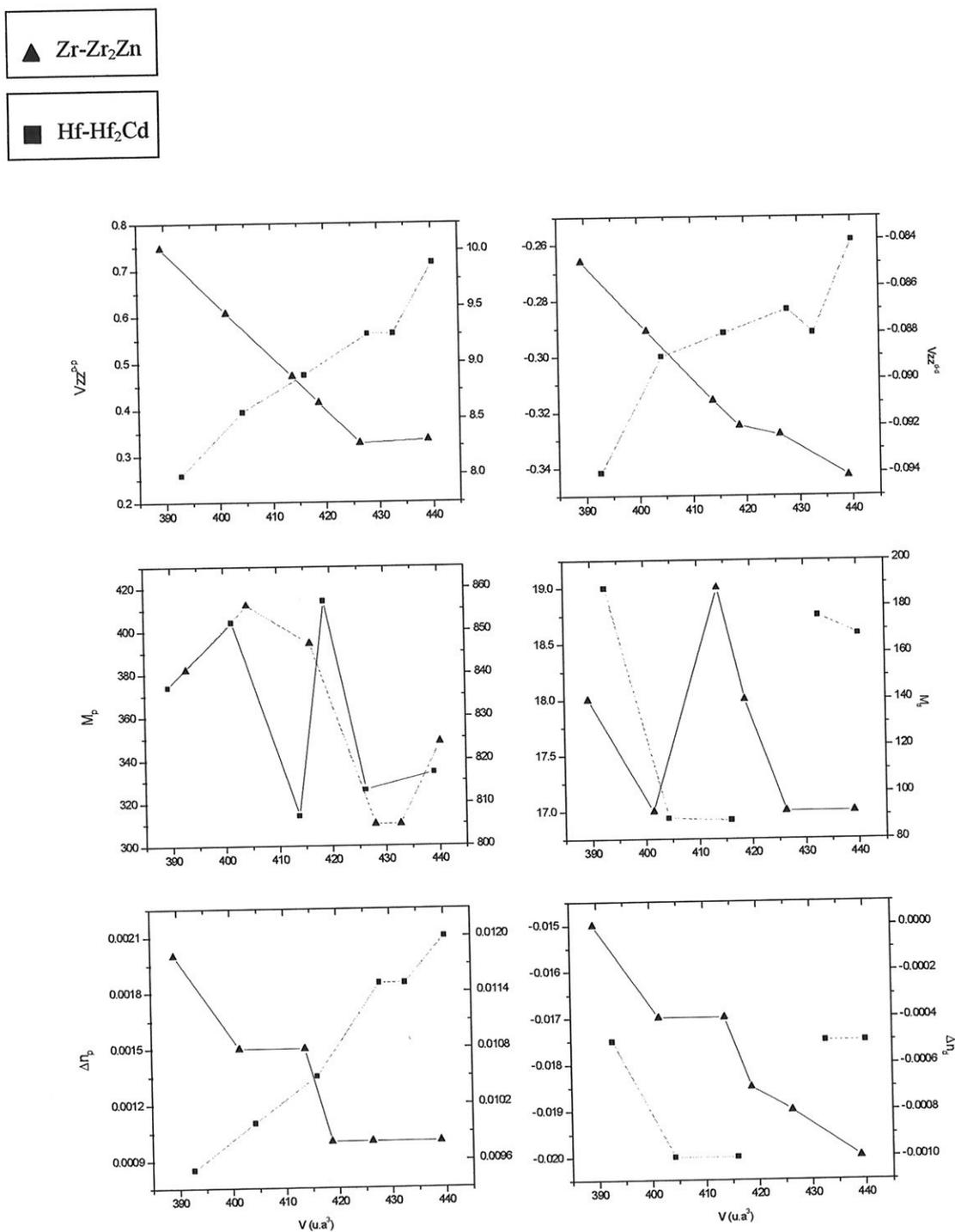
**Figura 6.4.7**– Contribuições  $V_{ZZ}^{p-p}$ ,  $V_{ZZ}^{d-d}$ ,  $M_p$ ,  $M_d$ ,  $\Delta\Pi_p$  e  $\Delta\Pi_d$  para o GCE nos sítios de Zr e Hf dos compostos  $Zr_2Pd$ ,  $Hf_2Pd$  como função da variação do volume da célula unitária. As escalas de Zr(triângulo) são da esquerda e de Hf(quadrado) da direita.

▲ Zr-Pd<sub>2</sub>Zr

■ Hf-Pd<sub>2</sub>Hf



**Figura 6.4.8**– Contribuições  $V_{zz}^{p-p}$ ,  $V_{zz}^{d-d}$ ,  $M_p$ ,  $M_d$ ,  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_d$  para o GCE nos sítios de Zr e Hf dos compostos  $\text{Pd}_2\text{Zr}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Hf}$  como função da variação do volume da célula unitária. As escalas de Zr(triângulo) são da esquerda e de Hf (quadrado) da direita.



**Figura 6.4.9**– Contribuições  $V_{ZZ}^{p-p}$ ,  $V_{ZZ}^{d-d}$ ,  $M_p$ ,  $M_a$ ,  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_a$  para o GCE nos sítios de Zr e Hf dos compostos  $Zr_2Zn$ ,  $Hf_2Cd$  como função da variação do volume da célula unitária. As escalas de Zr(triângulo) são da esquerda e de Hf(quadrado) da direita.

## CAPÍTULO 7

### *SUMÁRIO E CONCLUSÕES*

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos intermetálicos  $Zr_2T$ ,  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au, Pd$ ),  $Zr_2Zn$ ,  $Hf_2Cd$ ,  $Pd_2Zr$  e  $Pd_2Hf$  que cristalizam na estrutura  $C11_b$ .

Estudamos também o comportamento do GCE no sítio de cada átomo não equivalente destes compostos intermetálicos e no sítio da impureza substitucional Ta no sítio de Zr e Hf nos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au, Pd$ ). Realizamos cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios, utilizando o código wien97 do método FP-LAPW para estes compostos intermetálicos. Obtivemos assim o GCE nos sítios de Zr e Hf nos compostos binários puros. Nos compostos com impureza substitucional Ta utilizamos células unitárias aumentadas sempre num tratamento de primeiros princípios. O GCE foi assim obtido a partir de um potencial total em todas as situações. Notamos que estes cálculos são bastante custosos computacionalmente e se constituem no “estado da arte” para estes sistemas. Esta é a primeira vez que um estudo sistemático tão extenso e detalhado é realizado através de cálculos ab-initio precisos. Isto foi possível devido ao fato de que todos estes compostos intermetálicos cristalizam na mesma estrutura  $C11_b$  à temperatura ambiente. Exploramos também o fato de que alguns destes compostos  $AB_2$  se apresenta também na forma  $BA_2$ .

Em nossa análise sistemática, inicialmente otimizamos o parâmetro interno e o da rede de cada sistema para obter o mínimo de energia, isto é, onde o sistema está em equilíbrio. Realizamos uma completa otimização dos parâmetros estruturais. A diferença entre o parâmetro interno otimizado e os valores experimentais foi encontrada

ao redor de  $10^{-3}$  vezes o parâmetro de rede  $c$  e o volume otimizado entre 1.8% e 6% maior do que o volume obtido experimentalmente.

Estudamos os compostos em quatro grupos separados de acordo com as características eletrônicas de cada componente na Tabela Periódica.

O primeiro grupo é constituído pelos compostos  $Zr_2T$  e  $Hf_2T$  ( $T = Cu, Ag, Au$ ), onde o Cu, Ag e Au têm o mesmo número de elétrons de valência porque pertencem à mesma coluna da Tabela Periódica. Mostramos que o volume ocupado por Zr, Hf, Cu, Ag e Au nos cristais puros mantém-se aproximadamente constante quando se formam os compostos. Isto explica as tendências estruturais, tais como a distância de primeiros vizinhos e o volume da célula unitária de cada composto. Obtivemos a energia de coesão e o módulo de compressibilidade, sendo que infelizmente não encontramos na literatura medidas experimentais para essas grandezas.

Verificamos que as densidades de estados totais têm a mesma forma geral para todos os compostos. A LDOS de Zr e Hf fornecem a maior contribuição à DOS na energia de Fermi e a LDOS de Cu, Ag e Au para energias profundas. Encontramos uma correlação entre o valor do GCE nos sítios de Cu, Ag e Au e o número de elétrons de cada um deles: o GCE aumenta negativamente à medida que o número atômico aumenta. Em geral a contribuição da rede ao GCE é muito menor que a contribuição de valência e que as contribuições  $V_{ZZ}^{s-d}$  e  $V_{ZZ}^{sc}$  ao  $V_{ZZ}^{val}$  são pequenas. A contribuição de  $V_{ZZ}^{p-p}$  é a maior, o que corresponde a um  $\Delta n_p$  maior, com exceção do sítio de Cu no composto  $Zr_2Cu$  onde o  $V_{ZZ}^{d-d}$  é maior. Nos sítios de Zr e Hf não conseguimos encontrar uma correlação embora o GCE no sítio de Hf seja sempre maior que no sítio de Zr.

No segundo grupo temos os compostos  $Zr_2T$ ,  $Hf_2T$  ( $T = Pd, Ag$ ) e  $Hf_2Cd$ . O interessante destes compostos é que o Pd, Ag e Cd ocupam posições consecutivas na mesma linha 4d da Tabela Periódica. Mostramos que o comportamento do volume da célula unitária e a distância dos primeiros vizinhos tem uma correlação com o aumento

do número de elétrons de valência do metal do final da série: o volume e a distância de primeiros vizinhos aumentam a medida que o número atômico aumenta. Mostramos que tanto a magnitude da energia de coesão quanto o “módulo de compressibilidade“ diminuem quando aumenta o número de elétrons da valência. Por outro lado, as FHF no sítio de Zr ou Hf apresentam uma correlação com o aumento da valência: FHF decresce de Pd a Ag nos compostos com Zr mas nos compostos com Hf, FHF vai de positiva no Pd a mais negativa no Cd. Mostramos que as DOS de  $Zr_2Pd$  e  $Zr_2Ag$  ou  $Hf_2Pd$ ,  $Hf_2Ag$  e  $Hf_2Cd$  se movem para energias mais negativas, à medida que aumenta o número de elétrons de valência de Pd a Cd sendo que a densidade de estados projetada no sítio de Cd está mais localizada e profunda em energia. A magnitude do GCE nos sítios de Pd, Ag e Cd, diminui de Pd a Ag e aumenta de Ag a Cd. Esse mesmo comportamento acontece nos sítios de Zr e Hf nos compostos com Pd, Ag e Cd.

No terceiro grupo temos os compostos  $B_2A$  e  $A_2B$  sendo  $A = Zr$  e  $Hf$  e  $B = Pd$ . Mostramos que o Zr e Hf não mantêm o mesmo volume ocupado pelo átomo no cristal puro. O número de segundos vizinhos muda nos compostos  $B_2A$  em relação a  $A_2B$ . Verificamos que a maior contribuição à DOS em toda a banda ocupada é do Pd. O GCE aumenta no sítio de Pd e diminui no sítio de Zr e Hf quando as posições são trocadas dos compostos  $A_2B$  a  $B_2A$ .

No quarto grupo temos os compostos  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$ . O interessante destes compostos é que Cu e Zn ocupam posições consecutivas na mesma série 3d da Tabela Periódica. O volume e a distância entre primeiros vizinhos aumentam à medida que o número atômico aumenta. Mostramos que tanto a magnitude da energia de coesão quanto o “módulo de compressibilidade“ diminuem quando aumenta a valência. Por outro lado, as FHF decrescem de Cu a Zn. Mostramos que as DOS de  $Zr_2Cu$  e  $Zr_2Zn$  se movem para energias mais negativas a medida que aumenta o número de elétrons de valência de Cu a Zn, sendo que a densidade de estados projetada no sítio de Zn esta mais localizada e

profunda em energia. A magnitude do GCE nos sítios de Cu e Zn, diminui negativamente de Cu a Zn e nos sítios de Zr vai de negativo a mais positivo de Cu a Zn.

Estudamos o comportamento do GCE quando o volume dos compostos intermetálicos diminui. Mostramos que a influência de Zr e Hf para o GCE no sítio T (T= Cu, Ag, Au, Pd e Cd) é a mesma em todos estes compostos mas, por outro lado o Au tem uma influência diferente que a Ag no GCE do sítio de Zr.

Nossos resultados teóricos do GCE no sítio da impureza substitucional de Ta nos compostos intermetálicos  $Zr_2Cu$ ,  $Zr_2Ag$ ,  $Zr_2Pd$ ,  $Hf_2Ag$ ,  $Hf_2Pd$  concordam bem com as medidas experimentais. Mostramos que a influência de Ta sobre o GCE nos compostos com Zr é significativa e que o Hf e Ta têm a mesma influência sobre o GCE nos compostos com Hf. A única discrepância com resultados experimentais foi observada no caso dos compostos com Au. Nossa sugestão é de que provavelmente algo tenha ocorrido com as medidas neste caso que foge a sistemática observada. Entretanto, infelizmente, não é possível uma afirmação conclusiva neste caso.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1].Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [2].W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev A* **140**, 1133 (1965).
- [3] Blaha P., Schwarz K. and Dederichs P., *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988)
- [4] Slater, J.C., *Phys. Rev. B* **51**, 846 (1937)
- [5] M. H. Cohen and F. Reif, “*Solid State Physics*”, ed. H. Enrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press,N. Y.) vol. **5**, 322 (1967); H.M.Petrilli, P.E.Blöchl, P.Blaha, K.Schwarz, *Phys. Rev. B* **57**, 14690 (1998)
- [6] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [7] Perdew J.P. and Wang Y., *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- [8] Perdew J.P., Chevary J.A, Vosko S.H, Jackson K.A, Pederson M.R., Singh D.J., and Fiolhais C., *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992)
- [9] Perdew J.P, Burke S., and Ernzerhof M., *Phys. Rev. Let.* **77** 3865 (1996)
- [10] Weinert M., Wimmer E., and Freeman A.J., *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982)
- [11] Andersen O.K., *Solid State Commun* **13**, 133 (1973); *Phys. Rev. B* **12**, 3060
- [12] Singh D., “Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method”, Kluwer Academic (1994)
- [13] Loucks T.L.,” *The Augmented- Plane- Wave Method*” (Benjamin, New York) (1967)

- 
- [14] Andersen O. K., *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- [15] Weinert M. J., *Math. Phys.* **22**, 2433 (1981)
- [16] Feynman R.P., *Phys. Rev. B* **56**, 340 (1939)
- [17] Pulay P., *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969)
- [18] Yu R. H., Singh D. and Krakauer H., *Phys. Rev. B* **43**, 6411 (1991)
- [19] Korringa J., *Physica (Utrecht)* **13**, 392 (1947); Kohn W. and Rostocker J., *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [20] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel, “*Highlights Condensed Matter Theory*”, ed. F. Bassani, F. Funi and M. P. Tosi (North Holland Amsterdam, 1985).
- [21] Andersen O.K. Jepsen O., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [22] H. L. Skriver, “*The LMTO Method*” (Berlin, 1984).
- [23] P.R. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M.S. Methfessel, *Phys. Rev. B* **44**, 13283 (1991).
- [24] Sonia Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **46**, 14570 (1992).
- [25] Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., and Trikey S.B., *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990)
- [26] Blöchl P.E., Jepsen O., and Andersen O.K., *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [27] Pratt G.W., *Phys. Rev.* **88** 1217 (1952)
- [28] Singh D., Krakauer H., and Wang C. S., *Phys. Rev. B* **34** 8391 (1986)

- 
- [29] Pearson, W. B., "A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys" New York, Pergamon Press [1958].
- [30] Nevitt M. V. "Intermetallic Compounds", editado por J. H. Westbrook.
- [31] Watson R. E. and Gossard A. C, *Phys Rev. B* **140 A** 375 (1965)
- [32] Kaufmann E. N. and Vianden R. J., *Rev. of Modern Phys.* **51**, 161 (1979)
- [33] Petrilli H. M., "Método de cálculo do Gradiente de Campo Elétrico no núcleo para sistemas sem simetria", tese de Doutorado, IFUSP (1989).
- [34] Das T. P. and Schmidt P. C., *Z. Naturforsch.* **41a**, 47 (1986)
- [35] Raghavan R. S., Kaufmann E. N. and Raghavan P., *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1280 (1975)
- [36] Vianden R., *Hyp. Int.* **15/16**, 1081 (1983)
- [37] Blaha P., Schwarz K. and Herzig P., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985)
- [38] Das T. P. and Pomerantz M., *Phys. Rev.* **123**, 2070 (1961)
- [39] Blaha P. and Schwarz K., *Z. Naturforsch.* **47a**, 197 (1992)
- [40] Blaha P. and Schwarz K. *Hyperfine Interact.* **52**, 153 (1989)
- [41] Helena M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 135 (1990)
- [42] Helena M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **44**, 10493 (1991).
- [43] Mendoza-Zélis L. A., Damonte L. C., Bibiloni A. G. and López- Garcia R., *Phys. Rev. B* **34**, 2982 (1986)
- [44] Damonte L. C., Mendoza-Zélis L. A., López- Garcia R., *Phys. Rev. B* **39**, 12492 (1989)

[45] Wodniecki P., Wodniecka B., Marszalek M. and Hrynkiewicz A. Z. *Naturforsch* **51a** ,  
437 (1996)

[46] Wodniecka B., Marszalek M., Wodniecki P., Saitovitch H., da silva P. R. J. and  
Hrynkiewicz A. Z, *Journal of Alloys and Compounds* **219**, 132 (1995)