Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos (eu sei quem vocês são) que participaram de uma maneira direta ou indireta na elaboração desse trabalho. Mas, em especial, agradeço:

- ao **Dr. José Mestnik Filho** por fazer parte da minha formação, pela amizade, confiança, grande paciência e dedicação prestada na minha orientação;
- ao **Dr. Artur Wilson Carbonari** pela minha co-orientação, na qual valiosas discussões sobre esse trabalho surgiram e ao apoio em diferentes circunstâncias;
- ao **Dr. Rajendra Narain Saxena** pela preocupação e conselhos;
- ao **CNPq** pelo apoio financeiro;
- à **FAPESP** que possibilitou à aquisição dos computadores, nos quais foram desenvolvidas as simulações;
- ao Dr. Astrogildo Carvalho Junqueira pela sua generosidade e boa vontade;
- ao Dr. André Luís Lapolli pelas conversas;
- Ao meu amigo Fábio (Fabiola) por me trazer para fazer parte do grupo de Interações Hiperfinas, grande preocupação e ajuda de diversas maneiras durante essa etapa de minha vida;
- Ao meu amigo Moacir (Moa) por sua prestatividade e apoio nos momentos mais delicados do meu trabalho;
- Ao meu amigo Márcio (Marciola) pelo incentivo na etapa final desse trabalho;

- A minha amiga Daniela (Firmesa) pelas boas conversas durante esses anos;
- Ao meu amigo Gabriel (Glubi-Glubi) pela grande ajuda no latex e na confecção das figuras, pelas boas discussões que aconteceram (e espero continuar acontecendo) e por seu apoio em vários momentos;
- Ao meu amigo Roberto (Bob's) pela preocupação e ajuda;
- Ao meu amigo Paulara (Paulo) pelo "start" no latex, me dando um primeiro incentivo;
- Ao meu amigo André (Rei) pela sua boa vontade e grandiosa ajuda;
- A minha amiga Fabiana (Babi), pois, talvez sem ela não tivesse ido fazer minha graduação em São Carlos;
- Os meus amigos Kátia (Ká) e Luis (Juiz) por não se esquecerem de mim durante esse período complexo da minha vida;
- à minha **Família** pelo apoio, incentivo, paciência, carinho, dedicação e preocupação, sendo duas pessoas muito importantes: Luzia (mãe) e Ana Lucia (irmã);
- à **Giuliana** por existir na minha vida e pelo amor; sendo sua paciência muito importante na etapa final de meu mestrado.

Luciano Fabrício

ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NA SONDA DE Ce COLOCADA NOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DO TIPO RAg (R=TERRA RARA) E DO ORDENAMENTO MAGNÉTICO DESSES COMPOSTOS USANDO CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Luciano Fabrício Dias Pereira

RESUMO

Nesse trabalho foram estudados os compostos intermetálicos do tipo RAg (R = Nd, Gd e Ho) por cálculos teóricos desenvolvidos dentro do formalismo da Teoria do Funcional Densidade (DFT). O método APW+lo (Augmented Planes Waves + local orbitals) foi aplicado para resolver a equação de Kohn-Sham e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) usada para tratar de forma aproximada o potencial de troca-correlação. O código computacional utilizado foi o WIEN2k. As atividades foram focalizadas em duas frentes.

Numa delas, determinou-se a fase magnética do estado fundamental dos compostos HoAg e NdAg. Para isso, simulou-se as 4 estruturas magnéticas possíveis (para as células cristalinas cúbicas) desses dois sistemas (uma ferromagnética (0,0,0) e as antiferromagnéticas: (0,0, π), (π , π ,0) e (π , π , π)) e com a confecção de gráficos de energia das células cristalinas dessas estruturas magnéticas pela variação dos volumes de tais células, chegou-se na estrutura magnética (π , π ,0) como a mais provável para o estado fundamental magnético de ambos os compostos. Também observou-se que o sistema de NdAg apresenta uma pequena diferença entre as energias das estruturas antiferromagnética (π , π ,0)

e ferromagnética. Creditou-se a esse efeito a explicação de encontrar-se na literatura resultados experimentais diferentes para a estrutura magnética do composto de NdAg puro e dopado com o átomo de ^{140}Ce (entrando no sítio do Nd). Acredita-se que a dopagem do NdAg com o átomo de ^{140}Ce (em uma porção reduzida), gera alteração no sinal da integral de troca (acoplamento RKKY), mudando-o de positivo para negativo, e isso implica na modificação da fase magnética do estado fundamental, passando da estrutura $(\pi, \pi, 0)$ à $(0, 0, 0)$.

Assim, com a informação anterior da estrutura magnética do composto de NdAg quando dopado com o átomo de ^{140}Ce , entrou-se na segunda etapa do estudo. Nela, fez-se os cálculos das estruturas eletrônicas usando a aproximação de supercélulas nos compostos de GdAg e NdAg dopados com o átomo de Ce, garantindo que esse substituísse um átomo de terra rara nas supercélulas cristalinas montadas para determinar no Ce o campo hiperfino magnético e suas componentes geradoras. Os compostos de GdAg e NdAg (dopados com Ce), respectivamente, tiveram suas células cristalinas montadas ferromagnética e antiferromagneticamente. Utilizou-se a polarização orbital (DFT+U) nos elétrons da camada $4f$ das terras raras (excluindo-se o átomo de Gd que não apresenta momento angular). Dessa forma, em ambos os sistemas foi possível fazer várias simulações, nas quais a camada $4f$ do átomo de Ce foi populada de maneiras diferentes, afim de se obter vários valores de momento angular e com isso diversos resultados de campo hiperfino orbital foram conseguidos; assim, automaticamente o campo magnético hiperfino também assumiu diferentes valores. Escolheu-se os sub-estados da camada $4f$ do Ce para serem simulados por meio da regra de Hund. Como esperado o campo hiperfino magnético orbital gerado na camada $4f$ é a principal componente do campo hiperfino total no átomo de Ce e ele apresenta sinal contrário à componente de contato. Apesar dos resultados teóricos do campo hiperfino magnético terem considerável discrepância dos resultados experimentais, pode-se verificar que o único elétron da camada $4f$ do átomo de Ce (nos dois compostos) possivelmente está em um dos seguintes sub-estados da camada $4f$: $m_l = -2$, $m_l = -1$ ou ainda uma combinação dos dois.

STUDY OF THE HYPERFINE MAGNETIC FIELD ACTING ON Ce PROBES SUBSTITUTING FOR THE RARE EARTH AND THE MAGNETIC ORDERING IN INTERMETALLIC COMPOUNDS RAg (R=RARE EARTH) BY FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS

Luciano Fabrício Dias Pereira

ABSTRACT

In this work the magnetic hyperfine field acting on Ce atoms substituting the rare-earths in RAg compounds ($R = \text{Gd e Nd}$) was studied by means of first-principles electronic structure calculations. The employed method was the Augmented Plane Waves plus local orbitals (APW+lo), embodied in the WIEN2k program, within the framework of the Density Functional Theory (DFT) and with the Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange and correlation potential.

The super-cell approach was utilized in order to simulate for the Ce atoms acting as impurities in the RAg matrix. In order to improve for correlation effects within the $4f$ shells, a Hubbard term was added to the DFT hamiltonian, within a procedure called GGA+U.

It was found that the magnetic hyperfine field (MHF) generated by the Ce $4f$ electron is the main component of the total MHF and that the Ce $4f$ ground state level is probably a combination of the $m_l = -2$ and $m_l = -1$ sub-levels.

In addition, the ground-state magnetic structure was determined for HoAg and NdAg by observing the behavior of the total energy as a function of the lattice volume

for several possible magnetic ordering in these compounds, namely, ferromagnetic, and the $(0,0,\pi)$, $(\pi,\pi,0)$ and (π,π,π) types of anti-ferromagnetic ordering of rare-earth atoms.

It was found that the ground-state magnetic structure is anti-ferromagnetic of type $(\pi,\pi,0)$ for both, the HoAg and NdAg compounds. The energy difference of the ferromagnetic and antiferromagnetic ordering is very small in the case of the NdAg compound.

Sumário

1	Introdução	1
2	Teoria do Funcional Densidade	5
2.1	A Equação de Kohn-Sham	5
2.2	Os métodos APW	13
2.3	Polarização de Spin na DFT	20
2.4	Método da Polarização Orbital	22
2.5	Interação Spin-Órbita na DFT	25
3	Campo Hiperfino Magnético	27
3.1	Campo Hiperfino de Spin Dipolar	34
3.2	Campo Hiperfino de Contato	36
3.3	Campo Hiperfino Orbital	38
4	Estudo das Fases Magnéticas do HoAg e NdAg	41
4.1	Otimização do Método APW+lo	41
4.2	Metodologia de Cálculo	51
4.3	Resultados e Discussões	58
5	Determinação do Campo Hiperfino Magnético no átomo de Ce nos com- postos de GdAg e NdAg	71
5.1	Metodologia e Procedimento	71
5.2	Resultados e Discussões	77

Lista de Figuras

2.1	Ciclo autoconsistente de uma iteração, aplicado para resolver a equação de Kohn-Sham. Os índices i e j contam os números dos estados eletrônicos e das iterações, respectivamente.	13
2.2	Regiões da célula cristalina, dividida segundo a família de métodos APW: I - " <i>muffin-tin</i> " (MT) e II - Intersticial	14
4.1	Figura ilustrativa da célula cristalina primitiva montada nas simulações das ligas na fase ferromagnética e usada na confecção das várias supercélulas. .	42
4.2	Variação do gradiente de campo elétrico (EFG), campo hiperfino magnético de contato (B_c) e energia da célula cristalina (ΔE) com o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ da liga NdAg	46
4.3	Variação de EFG, B_c e ΔE com o número de pontos- k da liga NdAg	47
4.4	Variação de EFG, B_c e ΔE com o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ da liga GdAg	48
4.5	Variação de EFG, B_c e ΔE com o número de pontos- k da liga GdAg	49
4.6	Esquema de um octante da célula magnética unitária (de um cubo) das diferentes estruturas magnéticas permitidas aqui. Nas quais, as esferas representam os átomos de terras raras com seus momentos magnéticos atômicos apontados na direção (001). As flechas mostram os sentidos dos momentos. As letras representam em ordem alfabética as seguintes estruturas magnéticas: $(0, 0, \pi)$, $(0, 0, 0)$, $(\pi, \pi, 0)$ e (π, π, π)	52

4.7	Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas B e C da liga NdAg pela porcentagem do volume experimental. O mínimo da curva (região envolta por uma elipse) é realçado no gráfico menor. Cálculo com polarização de spin e acoplamento spin-órbita.	61
4.8	Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas B e C da liga NdAg pela porcentagem do volume experimental. O gráfico menor representa a região de mínimo, que está contida no retângulo. Cálculo com polarização de spin, acoplamento spin-órbita e polarização orbital da camada $4f$ dos átomos de Nd.	62
4.9	Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas A, B, C e G da liga HoAg pela porcentagem do volume experimental. Cálculo com polarização de spin.	65
4.10	Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas B e C da liga HoAg pela porcentagem do volume experimental. Cálculo com polarização de spin mais acoplamento spin-órbita.	66

Lista de Tabelas

4.1	Volumes e energias mínimos para as várias estruturas magnéticas alcançados nos diferentes cálculos das ligas HoAg e NdAg.	68
5.1	Contribuições e valor total do CHM para cada um dos sub-estados m_l da camada $4f$ do átomo de Ce na liga de GdAg	78
5.2	Contribuições e valor total do CHM para cada um dos sub-estados m_l da camada $4f$ do átomo de Ce na liga de NdAg	79
5.3	Componentes do campo de contato de Fermi (originadas dos elétrons s de valência e caroço) do átomo Ce nas ligas de GdAg e NdAg para cada um dos sub-estados m_l da camada $4f$ do Ce	80

Capítulo 1

Introdução

Em um trabalho anterior realizado no Grupo de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), usando a técnica nuclear de correlação angular perturbada (CAP), foram feitas medidas de campo hiperfino magnético (CHM) que atua no núcleo-CAP de ^{140}Ce , inserido como dopante numa matriz de compostos intermetálicos do tipo RAg (R = Dy, Gd, Ho, Nd e Tb). Esse estudo mostrou resultados bem interessantes, discutidos por Cavalcante em [1]. Nele, foi observado que a variação do campo no ^{140}Ce com a temperatura não segue a curva de Brillouin a partir de uma certa temperatura de "desvio" (característica de cada um dos compostos matrizes). O modelo do campo molecular é o usual para descrever o campo hiperfino magnético em termos da temperatura, ele funciona muito bem em geral [2], mas não é válido aqui. Assim, foi proposto em [1] que ao CHM total no ^{140}Ce é atribuído a partir da temperatura de "desvio" uma contribuição de campo hiperfino magnético, proveniente do alinhamento de seu momento magnético orbital (originado pelo momento angular de seu único elétron $4f$) com o momento magnético de spin dos átomos de terras raras vizinhos. Dessa hipótese surgiu a necessidade desse trabalho.

Experimentalmente (via CAP ou qualquer outra técnica hiperfina) é possível determinar o campo hiperfino magnético total em módulo, direção e até sentido, porém, não suas componentes geradoras. Já por meio de simulações da estrutura eletrônica do cristal pode-se determinar cada uma das contribuições do CHM. Nesse trabalho, nós us-

amos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional Densidade (DFT - Density Functional Theory) com o método APW+lo (Augmented Planes Waves + local orbitals) para resolver a equação de Kohn-Sham. Uma boa referência sobre DFT e a família de métodos APW é feita por Cottenier em [3]. Assim, todas as componentes do CHM foram calculadas, inclusive a orbital - que é produzida pelo elétron $4f$ do átomo de Ce. O pacote computacional utilizado foi o WIEN2k [4].

Fizemos primeiramente os cálculos das ligas puras de GdAg e NdAg para extrair os dois parâmetros que otimizam o método APW+lo. Posteriormente, executamos os cálculos dessas duas ligas dopadas com Ce. Esses constituíram grandes problemas computacionais, demandando muito tempo - tal como, normalmente ocorre quando trabalha-se com impurezas, pois, é necessário usar-se a aproximação da *supercélula*. Na verdade começamos com a liga GdAg dopada, isso porque ela é a mais estudada dessa família de compostos RAg, com boa parte das suas propriedades determinadas experimentalmente e divulgadas amplamente na literatura; seu cálculo apresentou boa convergência e os campos foram descobertos. Já no caso do NdAg existiram algumas complicações que nos levaram a adiar a simulação com a impureza de Ce. Essas dificuldades são descritas abaixo.

Nos deparamos como uma discussão a respeito da fase magnética da liga NdAg em baixa temperatura, com os trabalhos de Cavalcante [1] e Buschow [5] propondo respectivamente, ferromagnetismo ou antiferromagnetismo do tipo $(\pi, \pi, 0)$. O primeiro deles foi originado dos resultados de susceptibilidade magnética [1] solicitados por nosso grupo para essa liga dopada com átomo de ^{140}Ce ; ela apresentou comportamento ferromagnético, contrariando o trabalho de difração de nêutrons de Buschow (já mencionado) feito para a liga pura. Dessa forma foi necessário simular todas as diferentes fases magnéticas possíveis ao composto de NdAg puro (utilizando-se já dos parâmetros ótimos do método APW+lo), para assim, usando seus respectivos valores em energia das células cristalinas, determinar a fase magnética mais provável do composto. Esses resultados implicaram que dois tipo de supercélulas para o cálculo de NdAg dopado com Ce deveriam ser experimentadas: uma partir da combinação de células simples ferromagnéticas e a outra de células

antiferromagnéticas do tipo $(\pi, \pi, 0)$. Dentre essas duas possibilidades de supercélulas, a ferromagnética apresentou melhor convergência, em acordo com os resultados de susceptibilidade magnética mostrados em [1]. Então, para ela calculamos as contribuições do CHM.

Durante esse trabalho das fases magnéticas do NdAg puro, o mesmo estudo foi estendido o HoAg puro (apesar de não existir nenhuma dúvida a respeito de sua fase magnética). Isso aconteceu pois teríamos mais resultados teóricos para verificar o desempenho da DFT (com o APW+lo) na determinação das estruturas magnéticas dos compostos RAg. O composto de HoAg apresenta um trabalho de difração de nêutrons feito por Morin [6] mostrando sua estrutura magnética a baixa temperatura, assim foi possível compararmos nosso resultado teórico com esse trabalho experimental. Outro motivo deste estudo com o HoAg é pelo simples fato que em breve estaremos simulando a liga dopada com Ce, no intuito de descobrir o campo.

Uma boa idéia do conhecimento existente sobre as ligas intermetálicas aqui estudada, pode ser encontrada na referência [7]. Nela existe uma descrição de vários trabalhos publicados, mostrando seus principais resultados.

Capítulo 2

Teoria do Funcional Densidade

2.1 A Equação de Kohn-Sham

Para determinar-se as diversas grandezas físicas de um sólido, como por exemplo, o campo hiperfino magnético (CHM), é necessário conhecer-se sua estrutura eletrônica. Para tanto, resolve-se a seguinte hamiltoniana não relativística:

$$H = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right) + \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.1)$$

os termos da equação em ordem representam: a energia cinética dos elétrons e as energias potenciais coulombianas núcleo-elétron e elétron-elétron. No último, estão incluídos efeitos não clássicos de troca e correlação; e a soma é feita sobre todos os elétrons da célula unitária, considerando-se a interação de um *i-ésimo* elétron de um dado átomo com o *j-ésimo* elétron do mesmo ou de outro átomo. Por simplicidade, não foi colocada a soma sobre todos os átomos da célula cristalina.

Estão suprimidos dessa equação dois termos: a energia cinética dos núcleos e a interação coulombiana núcleo-núcleo. Isso acontece em virtude da aproximação de Born-Oppenheimer, onde, em linhas gerais, considera-se os núcleos fixos em suas posições na célula cristalina (pois, as transições eletrônicas são muito mais velozes que as nucleares, devido a pequena razão entre as massas do elétron e núcleo). Assim, a velocidade dos

núcleos é zero e as auto-energias da hamiltoniana acima podem ser determinadas a menos de uma constante.

Essa equação representa um típico exemplo do problema quântico de muitos corpos. Impossível de ser resolvido analiticamente dado o número de equações diferenciais acopladas, devido a interação elétron-elétron. Portanto, para tratá-lo, necessita-se da mudança do formalismo. Neste intuito, entra a teoria do funcional densidade, DFT - Density Functional Theory (ou SDFT¹ - Spin Density Functional Theory), apresentando uma série de vantagens mostradas por Capelle em [8] quando comparada a outras teorias. Ao contrário de um auto-estado da hamiltoniana (2.1), dependente das coordenadas de cada elétron, do tipo:

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)\rangle, \quad (2.2)$$

tem-se apenas a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$, como uma função pontual de $\vec{r}$, tornando-se a variável chave na DFT.

A DFT é baseada nos dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) [9] e nas três equações de Kohn-Sham (KS) [10]. Por estes dois trabalhos de 1964 e 1965 respectivamente, que os autores mencionados apresentaram o formalismo da DFT.

Na DFT, o valor médio de qualquer operador observável no **estado fundamental**² torna-se um funcional (função de uma função) da densidade de carga eletrônica desse estado, isso acontece pois só existe uma única densidade de carga associada a um dado potencial externo³. Esse é o primeiro teorema de HK. Assim, aplicando-o à hamiltoniana

¹A teoria do funcional densidade considerando-se o spin eletrônico é uma extensão da DFT simples, em ambas vale praticamente a mesma construção teórica. A frente será discutido um pouco mais a seu respeito; ela é empregada quando polarização de spin se faz necessária, como por exemplo, nos cálculos de compostos magnéticos a baixa temperatura, do tipo que foram feitos nesse trabalho.

²Lembremos aqui que efeitos térmicos não estão inseridos na DFT e SDFT, pois os teoremas de HK foram feitos para 0 K. Capelle em [8] comenta algumas extensões da DFT para tratar de estados excitados.

³Quando se fala em potencial externo nos cálculos de estrutura eletrônica refere-se à interação coulombiana núcleo-elétron.

(2.1) e reescrevendo cada um dos termos, tem-se:

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + E_{ne}[\rho], \quad (2.3)$$

todos os elementos acima são funcionais de $\rho(\vec{r})$; eles são: a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes; a interação elétron-elétron clássica - chamada de energia de Hartree; a energia não clássica de troca-correlação mais a energia cinética residual; e por fim, a energia de interação núcleo-elétron. Os três primeiros são conhecidos como funcional de HK, $F_{HK}[\rho]$, que é universal para qualquer problema de muitos elétrons.

O segundo teorema de HK garante que o funcional $E[\rho(\vec{r})]$ é **mínimo** quando a densidade ($\rho(\vec{r})$) é a do estado fundamental - que é caracterizada pelo potencial externo.

Com isso, para determinar-se a energia total no estado fundamental (2.3), primeiro é necessário encontra-se $\rho(\vec{r})$. Nesse intuito, KS propuseram um esquema autoconsistente (à frente apresentar-se-á esse esquema) para chegar em tal densidade.

Então, $\rho(\vec{r})$ é obtido resolvendo-se no estado fundamental a seguinte equação para um elétron⁴ (ou partícula simples):

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.4)$$

essa é a **equação de Kohn-Sham**⁵, com

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef} \quad (2.5)$$

chamado de hamiltoniano de Kohn-Sham (H_{KS}). O primeiro termo (T_s) é a energia cinética de sistema de elétrons não interagentes e o segundo é o potencial efetivo, descrito como:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}), \quad (2.6)$$

⁴Para chegar-se nesta equação existem algumas operações matemáticas e considerações físicas feitas por Kohn-Sham, que são bem discutidas por Capelle, Cottenier e Duarte nos seus respectivos trabalhos [8], [3] e [11] ou mesmo nos artigos originais [9] e [10].

⁵Ela é considerada a principal equação de KS, mas existem outras duas que também recebem o nome de KS, essas duas equações estão no texto com os números (2.6) e (2.7).

nos quais, os potenciais são: externo aos elétrons - que se refere exatamente à interação núcleo-elétron do cristal estudado; a interação elétron-elétron clássica - conhecido como potencial de Hartree ($V_H(\vec{r})$); e no último, estão incluídos os efeitos de troca-correlação mais a diferença entre as energias cinéticas de um sistema interagente de elétrons com outro não interagente - chamada de energia cinética residual (à frente discutir-se-à mais a respeito dessa energia).

Dada a descrição acima dos constituintes do hamiltoniano de KS (2.5), observa-se que esse representa a dinâmica de um *sistema diferente do original* - daquele tratado na equação (2.1). Essa foi uma idéia importante introduzida por Kohn-Sham; resolver um problema auxiliar no qual as partículas não interageriam diretamente entre si (todos efeitos quânticos estão inseridos no potencial $V_{xc}(\vec{r})$) e encontrariam-se submetidos a um potencial efetivo (2.6), sendo a densidade desse problema auxiliar exatamente igual à densidade de carga ($\rho(\vec{r})$) do caso estudado no estado fundamental. Com esse esquema, tem-se agora N (representando o número de elétrons do problema estudado) equações de uma partícula (não interagente) para serem resolvidas e não uma equação de N elétrons; o que é uma enorme vantagem, pois elas são equações de Schrödinger de uma partícula única não interagente - mais simples de serem resolvidas.

As funções de onda ψ_i da equação (2.4) são chamadas de orbitais de Kohn-Sham. Elas não são funções de onda de elétrons (e muito menos são iguais a $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$), não apresentando qualquer significado físico e tornando-se relevantes somente quando a densidade é calculada:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{ocupados}} \psi_i^* \psi_i, \quad (2.7)$$

considera-se acima somente as N autofunções ψ_i da equação (2.4) que tenham os menores autovalores de energia. Em outras palavras, a soma é feita apenas até o nível de Fermi (estados ocupados), excluindo-se as contribuições dos orbitais de KS não preenchidos. Já a energia do nível de Fermi é determinada por meio de um vínculo - o número total de elétrons do cristal, N; ele é usado para popular-se os orbitais de KS de energias mais baixas até o último elétron, definindo-se assim o nível de Fermi (e conseqüentemente os

estados que participarão do somatório da equação acima (2.7)).

Os autovalores de Kohn-Sham, ε_i , também não são as auto-energias da hamiltoniana de muitos corpos (2.1). É muito comum usar a soma sobre os autovalores ocupados ($\sum_{ocup} \varepsilon_i$) para eliminar na equação (2.3) o funcional energia cinética de partículas não interagentes $T_s[\rho]$, pois não se conhece exatamente sua dependência com $\rho(\vec{r})$. Quando se faz esse processo, explicado por Singh no livro [12], observa-se de forma simples que ε_i não corresponde diretamente ao valor do funcional energia.

A densidade eletrônica encontrada por (2.7) minimiza o funcional energia, pois só existe uma única densidade no estado fundamental associada ao potencial externo $V(\vec{r})$.

Até esse momento não se fez nenhuma aproximação, implicando que a DFT é exata⁶. Assim, na hamiltoniana de H_{KS} quase todos os termos são exatos e todos podem ser obtidos diretamente por meio de seus respectivos funcionais (2.3) usando-se a relação⁷ abaixo:

$$V = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} . \quad (2.8)$$

Os potenciais $V(\vec{r})$ e $V_H(\vec{r})$ são determinados diretamente de seus respectivos funcionais energia por meio da equação (2.8). E apenas para $V_{xc}(\vec{r})$ não se conhece uma expressão exata de seu funcional em termos de $\rho(\vec{r})$.

Assim, surge a necessidade de encontrar-se uma forma aproximada para o funcional de troca-correlação. Existem alguns métodos para chegar-se em E_{xc} . Os mais comuns e usados nesse trabalho são: LDA e GGA⁸.

• Potencial de troca-correlação

O primeiro, chamado de "Aproximação da Densidade Local" e o outro de "Aproximação do Gradiente Generalizado". Elas foram desenvolvidas para um gás de elétrons interagentes e homogêneo.

Na LDA, divide-se o sistema de elétrons real (que é não homogêneo) em pequeníssimas células, nas quais, a densidade $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $v(\vec{r})$ no volume

⁶Mais detalhes podem ser encontrados no trabalho de Capelle [8].

⁷O potencial é dado por funcional derivativo da energia.

⁸Em inglês: Local Density Approximation e Generalized Gradient Approximation.

da célula são constantes (para $\vec{r}$ pertencente ao volume da célula). Assim, em cada uma dessas células pode-se utilizar as expressões para o gás de elétrons homogêneo e interagente, tornando o efeito de troca-correlação localizado. O funcional energia de troca-correlação sempre pode ser escrito como $E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(\vec{r})(e_x(\rho(\vec{r})) + e_c(\rho(\vec{r})))d^3r$, no qual E_x é o funcional de troca (gerado pelo princípio de exclusão de Pauli) e E_c é o de correlação (que engloba o funcional energia cinética de correlação, chamado até o momento de energia cinética residual); e_x e e_c são as energias por volume, funções da densidade no ponto. Usando a LDA no gás de elétrons, o funcional de troca pode ser obtido diretamente; enquanto no caso do funcional de correlação não se conhece sua forma. Mas, isso é contornado por cálculos de Monte Carlo Quântico. Observa-se que existe um único valor de funcional de troca-correlação obtido pela LDA, pois, como mencionado acima, a dependência de E_{xc} com a densidade é única.

A densidade de um sistema real é não homogênea, variando espacialmente. Assim, pode-se propor uma melhoria ao funcional de troca-correlação da LDA, tentando representar tal variação nas adjacências do volume. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca-correlação que não dependa apenas da densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também da magnitude de seu gradiente ($|\nabla\rho(\vec{r})|$, $|\nabla\rho(\vec{r})|^2$, $\nabla^2\rho(\vec{r})$ e etc). Esse é o método do GGA⁹, que de forma geral é mais apurado que a LDA; porém, a LDA é ainda muito usada (pois, em certos casos, seus resultados são mais confiáveis que o GGA). O funcional é escrito como: $E_{xc} = \int \rho(\vec{r})e_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d^3r$, no qual e_{xc} é a energia de troca-correlação por volume. Como existem várias formas de construir-se e_{xc} , muitos GGAs podem ser gerados; obtendo-se assim para o funcional de troca-correlação resultados significativamente diferentes entre eles e com a LDA.

Por meio dos muitos resultados de cálculos para estado sólido com a LDA e os

⁹Como os GGAs têm alguns parâmetros livres, eles podem ser ajustáveis a um conjunto de dados experimentais, para assim representar melhor o funcional de troca-correlação. Dessa forma, pode-se ter um GGA bom ou ruim para o problema tratado, dependendo do quão diferente o caso estudado é dos dados de ajuste; esse é um dos pontos negativos dos GGAs. Devido aos ajustes com dados experimentais, os cálculos com GGAs são não completamente *ab initio*.

GGAs podem-se tirar as seguintes conclusões¹⁰:

1. LDA

- a energia total de superfícies metálicas é menor que a experimental;
- a energia de troca é subestimada entre 15% a 20% e a de correlação pode ser superestimada em até 100%;
- quase todos íons negativos leves mostram-se instáveis;
- nos óxidos de metais de transição os *gaps* de energia são da ordem de 100% menores em relação aos resultados experimentais;

2. GGA - em comparação com a LDA

- melhoram os resultados para átomos leves, bem como, seus compostos;
- as propriedades dos metais de transição com elétrons 3d são aprimoradas;
- nos óxidos de metais de transição a LDA prediz comportamento metálico, enquanto o GGA, em alguns casos gera um estado fundamental isolante. Mas, em geral, as energias dos *gaps* são subestimadas em relação aos resultados experimentais;
- as energias magnéticas para metais de transição 3d podem ser superestimadas;
- nos casos de alguns compostos formados por átomos pesados, existe aumento excessivo do parâmetro de rede correspondente a menor energia da célula cristalina.

Em geral, o funcional E_{xc} assume valores pequenos, mas, fundamentais nos cálculos de grandezas sensíveis às pequenas mudanças na estrutura eletrônica, como o CHM.

Escolhida a forma de determinar o funcional de troca-correlação calcula-se os orbitais de Kohn-Sham. Para tanto, é necessário começar-se com uma densidade eletrônica

¹⁰Essas informações foram extraídas dos livros de Singh [12] e Viana [13].

”tentativa”. Com isso calculam-se os potenciais na H_{KS} (isso é feito a partir dos funcionais derivativos da energia) e assim resolve-se a equação de Kohn-Sham¹¹. Tendo-se assim os orbitais, eles são preenchidos respeitando-se o número de elétrons (vínculo), a energia do orbital do último elétron responderá como nível de Fermi. Com os orbitais de Kohn-Sham ocupados, calcula-se uma nova densidade eletrônica no estado fundamental. Agora, se essa nova densidade for igual à ”tentativa”, isso significa que conseguiu-se encontrar o potencial externo ($V(\vec{r})$) (unívoco dessas densidades de carga) que representa o problema estudado. Que em outras palavras, essa é a densidade de carga que minimiza o funcional $E[\rho]$, e portanto, o sistema está resolvido. Caso contrário, se a nova densidade é diferente daquela proposta no começo, nenhuma das duas será a solução. Com isso, para resolver-se o problema, a densidade recém calculada (que não é a solução) é misturada com a densidade anterior e essa combinação passa a ser a nova densidade ”tentativa”, obtendo-se assim novos potenciais para serem empregados na equação de KS; esse processo é repetido até que se encontre a igualdade entre as densidades ”tentativa” e final. Isso é o esquema auto-consistente apresentado por Kohn-Sham para determinação de $\rho(\vec{r})$. Ele está ilustrado na figura 2.1.

Para finalizar-se a construção do formalismo da DFT será necessário discutir como se dá a resolução da equação (2.4) - de que forma é feita a diagonalização de H_{KS} . As autofunções dessa equação podem ser descritas exatamente em termos da soma de infinitos elementos, os quais, são obtidos por meio da multiplicação de uma matriz dos coeficientes por uma matriz das funções de base, ambas infinitas ($\psi_i = \sum_{o=1}^{\infty} c_o^i \phi_o$). Aqui entra a próxima aproximação: propor um determinado tipo de funções de base, bem como um número limitado das mesmas. Existem diversos métodos que podem ser usados para construir-se as funções de base que são usadas na expansão de ψ_i , e.g., Pseudopotencial, LMTO e a família dos métodos APW. Abaixo segue a descrição de alguns elementos desse último grupo, porque ele foi usado nesse trabalho.

¹¹Agora não se discutirá como ela pode ser resolvida, tratar-se-á dessa questão adiante.

Figura 2.1: Ciclo autoconsistente de uma iteração, aplicado para resolver a equação de Kohn-Sham. Os índices i e j contam os números dos estados eletrônicos e das iterações, respectivamente.

2.2 Os métodos APW

O método APW - Augmented Planes Waves -, desenvolvido por Slater, originou uma família de métodos, como por exemplo o LAPW - Linearized Augmented Planes Waves. O APW na sua forma simples não é mais usado atualmente, pois, os métodos subsequentes apresentam características de convergência de cálculos bem melhores que ele. Nesse trabalho, usamos a base fornecida pelo método APW+lo (a sigla "lo" significa

que é adicionado ao APW um tipo de orbital local). Em todos esses métodos, divide-se a célula cristalina tal como mostrado na figura 2.2:

Figura 2.2: Regiões da célula cristalina, dividida segundo a família de métodos APW: I - "muffin-tin" (MT) e II - Intersticial

A região I é uma esfera (de raio R_{MT}) chamada de "muffin-tin" (MT), centrada numa posição atômica na célula unitária; isso é feito para cada um dos átomos¹². A outra, conhecida como região intersticial, representa todo o espaço não preenchido pela primeira, visto que as esferas não podem se sobrepor. Essa divisão é fundamental para os métodos, porque em cada uma das duas regiões associa-se funções diferentes. No **LAPW**, elas são:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \text{- na região intersticial,} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}}; \\ \\ \text{- dentro da "muffin-tin",} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})) Y_m^l(\hat{r}'). \end{cases} \quad (2.9)$$

Na primeira equação de ϕ , tem-se $\vec{K}$ como os vetores de translação da rede recíproca, $\vec{k}$ é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin; V é o volume da célula unitária. Na segunda, os termos que se repetem têm o mesmo significado e os

¹²Inclusive para aqueles que têm as mesmas operações de simetria cristalina, que são chamados de átomos equivalentes.

outros são: α é o índice correspondente a cada átomo da célula cristalina, a " ' " refere-se a região interna da MT; $u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$ é solução regular da parte radial da equação de Schrödinger (para o átomo submetido a parte radial do potencial cristalino) na energia de linearização $E_{1,l}^\alpha$, com $E_{1,l}^\alpha$ sendo a energia mais adequada ao maior estado de um dado índice l (os estados fisicamente importantes s, p, d e f , correspondem respectivamente a $l = 0, 1, 2, 3$); Y_m^l são harmônicos esféricos que representam a dependência angular do potencial (dentro da MT); $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$ é a derivada de u_l em relação a E_l de uma banda (depois aplica-se $E_l = E_{1,l}^\alpha$); os A_{lm} e B_{lm} são coeficientes dependentes de $\vec{k}$, que serão determinados.

No método APW (extendendo-se também aos seus sucessores) poderia-se encontrar uma solução numérica de $u_l^\alpha(r', E)$ para qualquer energia genérica, porque em cristais as condições de contorno de u_l^α são diferentes daquelas de um átomo livre. Com essa possibilidade - que confere versatilidade aos métodos - as funções radiais não terão um significado físico direto. Entretanto, carregarão informações características do cristal estudado. Em outras palavras, isso significa que elas parecerão em formato (distribuição eletrônica no espaço) com as autofunções próximas aos núcleos (orbitais de Kohn-Sham dos elétrons mais internos). Quanto mais parecidas as funções de base (junção das funções atômicas com as ondas planas) são dos orbitais de KS, menos funções são necessárias para uma representatividade dos orbitais, implicando em um tempo computacional menor na diagonalização do H_{KS} .

Como as auto-energias de KS estão sendo procuradas, isso torna-se um problema para determinar-se u_l^α no APW (ele depende diretamente de uma energia desconhecida). Nesse sentido, o processo de linearização entra como uma solução. Ele consiste em expandir-se as funções radiais numa série de Taylor, em torno de uma energia bem definida (como por exemplo, a energia de um estado, $E_{1,l}^\alpha$). E, considerando-se apenas os dois primeiros termos dessa expansão tem-se a definição do LAPW (equação (2.11) para dentro da MT), que é uma combinação linear da função radial e sua primeira derivada na energia vezes os harmônicos esféricos. Dessa forma pode-se calcular a função radial e a sua derivada, pois, tem-se uma energia conhecida. O autovalor do problema antes era a

incógnita, atrapalhando o cálculo de u_l^α , agora temos a energia conhecida menos o autovalor de KS ($E_{1,l}^\alpha - \epsilon^{\vec{k}}$) como um número desconhecido. Só que essa diferença deixa de ser um inconveniente, entrando no termo B_{lm} que multiplica $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$.

Aqui valem alguns comentários sobre a energia de linearização, $E_{1,l}^\alpha$. Ela é escolhida de tal forma que que represente o estado de maior nível energético dentre todos os estados com mesmo momento angular orbital " l " (mesmo índice l , mas com números quânticos principais diferentes $\rightarrow$ níveis energéticos distintos); o índice 1 no termo $E_{1,l}^\alpha$ diz respeito a esse estado¹³.

Na "*muffin-tin*" os potenciais são centrais, variando rápido devido à proximidade ao núcleo (com os elétrons comportando-se mais ou menos como em átomos livres, porém, sob a ação do potencial dos elétrons de valência). Já fora da esfera, o potencial é quase constante (onde os elétrons são parecidos com elétrons livres), daí o uso de ondas planas - no caso de um potencial constante ou zero a equação de Schrödinger tem como solução ondas planas. Poderia-se usar ondas planas para representar os estados da "*muffin-tin*", contudo uma quantidade enorme de ondas planas seriam necessárias, gastando muito tempo computacional. Usa-se uma energia (usualmente de -6,0 Ry, mas ela pode ser escolhida a critério do pesquisador) para separar os elétrons que são chamados de "estados de caroço" (eles têm energias mais baixas que a energia de separação) e "estados de valência" (as energia são maiores que a energia de separação); normalmente apenas os segundos participam das ligações químicas, pois são eles responsáveis pelas propriedades eletrônicas. Dada essa definição de estados, pode ainda existir uma outra categoria, que apresenta estados com energias intermediárias (-1,0 a -6,0 Ry) e participam das ligações, eles são chamados de estados de semi-caroço. E frequentemente são tratados por orbitais locais no LAPW e APW.

Nas características dos potenciais que agem nos elétrons de um cristal (mencionadas no parágrafo anterior), está o motivo do processo descrito pela palavra *augmented* - que significa "aumentado". Pois, quando as ondas planas são usadas para

¹³Quando adiciona-se um tipo de orbitais locais considera-se também uma outra energia de linearização, então, o índice muda.

descrever os elétrons próximos ao núcleo, mostram-se muito ineficazes - dada a necessidade de uma quantidade enorme delas, inviáveis de serem tratadas até pelos computadores mais avançados. Assim, no APW (e nos métodos baseados nele) as ondas planas deixam de assumir sozinhas a responsabilidade de representarem as funções de ondas eletrônicas em todo espaço; portanto, um novo conjunto de funções de base é necessário, consistindo das "velhas" ondas planas adicionadas por funções tipo atômicas, cada uma para descrever uma região.

Os orbitais de Kohn-Sham serão expandidos em um único conjunto de funções de base, junção dos dois tipos de funções mencionadas. Esse conjunto é feito acoplando-se as funções (em valor e inclinação para o LAPW) na fronteira da MT. Para isso, expande-se uma onda plana (na origem da esfera) numa série infinita de harmônicos esféricos vezes a função de Bessel de ordem l , posteriormente, aplica-se $r' = R$. Com isso, uma onda plana (escrita como dito anteriormente) e a porção esférica da função de base dentro da MT podem ser igualadas, desde que, na superfície da esfera as duas tenham os mesmos índices l e m de seus harmônicos esféricos. E assim, usando essa condição de contorno determinam-se os coeficientes A_{lm} e B_{lm} , nos quais, está embutida uma aproximação intrínseca da construção teórica do método LAPW (como também nos outros métodos). Pois, como na prática a série de expansão de uma onda plana em harmônicos esféricos não pode ser infinita, ela será truncada em alguma ordem, associando-se assim um erro; isso significa que as funções de base (dentro e fora da MT) não se acoplarão perfeitamente, mas, razoavelmente para serem utilizadas.

As funções radiais e as suas primeiras derivadas para cada átomo podem ser encontradas via integração numérica da parte radial da equação de Schrödinger dentro de sua respectiva esfera MT.

A escolha dos vetores de onda ($\vec{k}$) das funções de base é feita dividindo-se a zona irreduzível de Brillouin em tetraedros e os pontos de vértices desses tetraedros correspondem aos $\vec{k}$'s (esse é o método usado no código WIEN2k). A densidade de carga eletrônica (e outras grandezas físicas) é calculada em cada um dos vetores $\vec{k}$ da zona irreduzível de Brillouin, para ter-se a densidade total é necessário fazer uma integração sobre as con-

tribuições de todos os vetores $\vec{k}$. Daqui por diante eles serão chamados de pontos- k ($\vec{k}$). A quantidade desses pontos é um fator muito importante nos cálculos com os métodos APW, dependendo especificamente de cada problema.

O número de funções de base usadas para expansão de cada uma das autofunções de KS é controlada pelo parâmetro $R_{mt}K_{max}$ (normalmente entre 5 – 9). R_{mt} é o raio da menor esfera "muffin-tin" da célula cristalina e K_{max} é o maior vetor da rede recíproca - que implica na maior onda plana que pode ser usada na formação da base (conhecida como onda plana de corte). Esse parâmetro é igual ao índice l_{max} , que determina a quantidade dos harmônicos esféricos permitidos para as funções atômicas (dentro da MT). Na verdade l_{max} primeiro define o número de harmônicos esféricos que serão usados na expansão da onda plana (como explicado anteriormente); e, automaticamente esse mesmo número será utilizado aos $Y_m^l(\hat{r}')$ das funções dentro das MT's. Não se deve usar l_{max} diferente da condição $R_{mt}K_{max}$, bem como, valores muito distintos de R_{MT} para as diversas espécies atômicas da célula cristalina, pois, a junção das ondas planas com as funções atômicas talvez não seja a mais adequada que se pode conseguir. Tal como o número de pontos- k , o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ é específico de cada problema.

Para o estudo de compostos utilizando os métodos originários do APW, em geral, recomenda-se um cálculo preliminar, para encontrar-se o valor otimizado do parâmetro $R_{mt}K_{max}$ e do número ideal de pontos- k ($\vec{k}$). Aqui fizemos o procedimento de otimização descrito por Cottenier em seu trabalho [3].

O método de adição de orbitais locais ao LAPW, chamado de **LAPW+LO**, é muito importante (mas ele não foi utilizado nesse trabalho). Segue adiante uma descrição das causas de seu uso. Quando trata-se de um átomo em particular, com um estado de valência de mesmo índice l e m do estado representado pela energia $E_{1,l}^\alpha$ (desse mesmo átomo), e a energia desse estado é bem diferente (e mais baixa) que $E_{1,l}^\alpha$, é muito útil introduzir-se orbitais locais à base LAPW. Porque dessa maneira melhora-se a precisão dos resultados (mas a convergência não muda). O uso de orbitais locais gera uma relaxação na energia de linearização ($E_{1,l}^\alpha$). O método consiste em aplicar-se ao estado descrito acima um novo tipo de funções de base para dentro da MT. Elas são compostas pelas funções

radiais que já aparacem dentro do LAPW para a MT (u_l^α e $\dot{u}_l^\alpha$, calculadas na energia $E_{1,l}^\alpha$) e mais uma função radial que será determinada numa linha de energia muito bem definida $E_{2,l}^\alpha$ (e menor que a energia $E_{1,l}^\alpha$), que representa somente esse estado mais interno - como duas energias de linearização são aplicadas, daí o uso do índice 2 para diferenciá-las. Os orbitais locais não dependem do vetor de onda $\vec{k}$, pois não se conectam às ondas planas. São zero na região intersticial e nas MT's de outros átomos.

No **APW+lo** o conjunto de funções de base será independente da energia (como não acontece no APW puro), pois as funções radiais serão calculadas em $E_{1,l}^\alpha$. O método combina as boas características do APW e LAPW+LO. São dois tipos de funções de base usadas. Uma delas são as ondas planas "aumentadas" (que é o próprio APW), para uma energia fixa:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \text{- na região intersticial,} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}; \\ \text{- dentro da "muffin-tin",} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}')). \end{cases} \quad (2.10)$$

A outra são os orbitais locais (lo) - diferentes daqueles usados no LAPW . Descritos como:

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm} = \begin{cases} \text{- na região intersticial,} \\ 0; \\ \text{- dentro da "muffin-tin",} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,l_0} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,l_0} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}')). \end{cases} \quad (2.11)$$

As mesmas energias de linearização que são aplicadas na parte das APW's podem ser usadas para calcular u_l^α e $\dot{u}_l^\alpha$ dos orbitais locais. Mas isso não é obrigatoriamente necessário, sendo possível uma outra energia diferente de $E_{1,l}^\alpha$ para os orbitais locais. E ainda é possível adicionar-se ao APW+lo os orbitais locais (**LO**) do método LAPW+LO,

conferindo maior precisão ao método APW+lo. Usamos em todos os cálculos desse trabalho o método **APW+lo+LO**.

Os coeficientes A_{lm}^{α, l_0} e B_{lm}^{α, l_0} são determinados impondo que o lo seja normalizado e tenha valor zero no contorno da "muffin-tin".

As APW e lo têm seus valores contínuos na superfície da esfera, mas as primeiras derivadas não (isso implica que a inclinação não é zero no contorno da esfera e assim há uma maior liberdade variacional).

Dada apresentação acima das características básicas dos métodos APW, LAPW e dos orbitais locais adicionados a ambos, pode-se agora definir o conjunto de base mista (não usado no trabalho). Formado pelo LAPW e APW+lo. Ele é designado por **LAPW/APW+lo**. Sua necessidade provém do fato que o LAPW precisa de um conjunto de funções de base maior que o APW+lo para tratar os estados f e d de valência e para representar os estados em átomos que têm suas esferas "muffin-tin" muito menores que as dos outros átomos da célula unitária. Assim, é muito vantajoso usar o APW+lo para esses estados e para todos os outros o LAPW.

Usando o APW+lo para cada átomo, são adicionados ao conjunto de funções de base $2l+1$ orbitais locais. Implicando que para o mesmo $R_{min}^{\alpha} K_{max}$ o APW+lo tem uma base maior que o LAPW. Porém, isso pode ser contornado diminuindo-se $R_{min}^{\alpha} K_{max}$ sem perder a precisão, pois o APW+lo dá bons resultados com uma base menor que o LAPW. Mas mesmo assim é aconselhável usar o APW+lo somente para os estados acima citados (f , d e das esferas "muffin-tin" pequenas).

2.3 Polarização de Spin na DFT

Na Teoria do Funcional Densidade com polarização de spin (SDFT - Spin Density Funcional Theory) existem duas variáveis chave, as densidades de carga eletrônica de spins "up" e "down". Nesse caso a densidade total é escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \rho_{\sigma}. \quad (2.12)$$

A SDFT torna-se importante quando simula-se sistemas com aplicação de campo magnético externo (ocasionando assim o efeito Zeeman) ou no caso em que a polarização de spin acontece naturalmente, isto é, sistemas magnéticos a baixa temperatura. Esse é o caso das ligas estudadas aqui, todas apresentam magnetização.

Praticamente toda a SDFT vem diretamente da construção teórica da DFT, na qual, na maioria das vezes basta apenas anexar aos termos os índices de spin "up" e "down", bem como, fazer uma soma sobre eles quando se quer representar um termo como funcional da densidade de carga total. Isso possibilita uma apresentação teórica da DFT ao invés da SDFT, sem negligenciar informações significativas¹⁴ e ganhando na simplicidade, mesmo quando o sistema estudado tem polarização de spin.

O Funcional Energia Total (2.3) pode ser escrito da seguinte forma:

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]. \quad (2.13)$$

Para encontrar as densidades eletrônicas (de spins "up" e "down") que minimizem (2.13), é necessário montar-se duas equações de KS, uma para cada spin, com seus respectivos potenciais efetivos (2.6). Neles, os termos coulombianos ($V(\vec{r})$ e $V_H(\vec{r})$) não mudam, continuando funcionais da densidade de carga total; enquanto o potencial de troca-correlação torna-se dependente do spin polarizado ("up" e "down") ($V_{xc} \rightarrow V_{xc,\sigma}$); e, o mesmo ocorre com a energia cinética de um sistema não interagente $T_s \rightarrow T_{s,\sigma}$. Obviamente, os orbitais e autovalores de KS também são modificados. Assim, resolvendo-se autoconsistentemente cada uma das equações de KS separadamente, chega-se que as densidades são:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\text{ocupados}} \psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \psi_{i,\sigma}(\vec{r}). \quad (2.14)$$

E por fim, usando a equação (2.12) encontra-se a densidade eletrônica do estado fundamental.

¹⁴Aqui é importante ressaltar que na SDFT não há uma única correspondência entre as densidades de spins e o potencial externo. Isso também ocorre para o método das densidades correntes (current-DFT). Outro ponto na SDFT que a distingue da DFT, é que certos funcionais não são montados pela simples introdução do índice de spin em suas fórmulas, como por exemplo, o funcional de troca E_x .

2.4 Método da Polarização Orbital

Para representar a forte repulsão coulombiana local nos elétrons do estado $4f$ das terras raras aqui tratadas, usamos o Método da Polarização Orbital (MPO) - representado pela letra U maiúscula -, desenvolvido a partir da combinação da Hamiltoniana de Hubbard (modelo de Hubbard) com a DFT. Essa aproximação também é aplicada à camada d semi-preenchida dos metais de transição. Pelo método, introduz-se à equação de Kohn-Sham (2.4) um novo potencial, puramente orbital, que é função do número de ocupação de cada sub-nível de uma dada camada (d ou f). Na DFT+U¹⁵ a energia total é escrita como $E = E_0 + E_{DFT+U}$, na qual E_0 é a energia obtida com a DFT simples e E_{DFT+U} corresponde à energia corretiva.

Quando a polarização orbital foi necessária, utilizamos o método desenvolvido por Anisimov [14], chamado correção de auto-interação, denominado SIC ¹⁶ (Self-Interaction Correction), para implementar na energia total a dependência com $n_{m,\sigma}$, que representa a população eletrônica de um dado sub-nível m com spin σ . Assim a energia de correção pode ser escrita como:

$$E_{DFT+USIC} = E_{ee} - E_{cd}. \quad (2.15)$$

Sendo

$$E_{ee} = \langle l, m, \sigma | W | l, m, \sigma \rangle, \quad \text{com} \quad W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

nos quais, E_{ee} é o valor médio explícito do operador de repulsão coulombiana¹⁷ no estado determinado por l, m e σ (em que l é o momento angular da camada, $m = 2l + 1$ valores e σ representa os spins " $\uparrow$ " ou " $\downarrow$ "); E_{cd} é o termo de contagem dupla¹⁸. Escrevendo E_{ee} e

¹⁵Com frequência na literatura também encontram-se os nomes GGA+U e LDA+U para designar a dependência orbital direta na DFT.

¹⁶Existe um outro método de polarização orbital para corrigir a energia total, chamado AMF (Around Mean Field); nos textos [15] e [16] Nývák apresenta de forma inicial o método AMF.

¹⁷Usa-se aqui a aproximação do campo elétrico médio para tratar a interação elétron-elétron num átomo esfericamente simétrico.

¹⁸Esse nome é usado pois essa contribuição já aparece dentro da estrutura da DFT, portanto, ela será subtraída da energia corretiva $E_{DFT+USIC}$.

E_{cd} com os parâmetros¹⁹ de correlação U (conhecido também como parâmetro de repulsão coulombiano) e de troca J , temos:

$$\begin{aligned} E_{ee} &= \frac{U}{2}N^2 - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2 - \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2 \\ E_{cd} &= \frac{U}{2}N(N-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}(N_{\sigma}-1) \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$N_{\sigma} = \sum_m n_{m,\sigma} \quad \text{e} \quad N = \sum_{\sigma=\downarrow,\uparrow} N_{\sigma}$$

nas quais N_{σ} e N correspondem aos números de elétrons com spin σ e total, respectivamente.

Portanto, substituindo as equações (2.16) na (2.15), tem-se:

$$E_{DFT+USIC} = \frac{U-J}{2} \left(N - \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2 \right); \quad (2.17)$$

essa é a energia corretiva obtida pelo método *SIC*; como o potencial é um funcional derivativo da energia, chega-se em:

$$v_{m,\sigma} = \frac{\partial E_{DFT+USIC}}{\partial n_{m,\sigma}} = \frac{U-J}{2} (1 - 2n_{m,\sigma}^2). \quad (2.18)$$

Agora com o potencial $v_{m,\sigma}$ determinado, escreve-se seu operador relativo (forma matricial de $v_{m,\sigma}$). Esse é então aplicado na equação de KS (já considerando a soma sobre os autovalores apenas dos estados ocupados no lugar da energia cinética não conhecida de uma partícula simples), e assim, a energia total na DFT+ U^{SIC} é:

$$E = E_0 + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2. \quad (2.19)$$

¹⁹ U e J também são chamados de parâmetros de Hubbard e Kanamori, respectivamente. Eles aparecem diretamente quando expressamos $E_{ee} = \langle l, m, \sigma | W | l, m, \sigma \rangle$ por meio das integrais de Slater; U corresponde ao valor da primeira dessas integrais e J às todas as outras (essas têm valores numéricos bem menor que a primeira, sendo assim, J é bem menos importante que U).

Para chegar-se a esta equação usamos o raciocínio mostrado por Nývák nos trabalhos [15] e [16]. Ele também apresenta por meio do texto [17] como a dependência orbital é implementada dentro do pacote WIEN2k; caso o leitor tenha interesse em ter uma idéia de que modo isso é feito.

Segundo Rollmann em seu artigo²⁰ [18], a aplicação da aproximação do MPO aos sub-orbitais preenchidos de uma dada camada (localizada em um sítio particular) implica numa diminuição da energia de $\frac{1}{2}(U - J)$ - equação 2.19; enquanto os sub-orbitais dessa mesma camada que estão acima do nível de Fermi (não ocupados) têm sua energia movida por um adicional positivo de $\frac{1}{2}(U - J)$ - equação 2.19. Em ambos os casos os sub-orbitais tornam-se mais localizados. Em geral, na literatura o termo $(U - J)$ é escrito como U_{ef} , chamado de parâmetro de Hubbard efetivo.

A energia total (2.19) perde sua exatidão matemática obtida pelo processo de minimização variacional, pois, os parâmetros U e J são não universais (o operador W é diferente em cada cálculo de estrutura eletrônica), sendo seus números ótimos, específicos de cada problema. Seus valores são incluídos na equação (2.19) de maneira *ad-hoc*, sendo ajustáveis "à mão" no cálculo. Por isso, quando se usa estes parâmetros os cálculos são chamados: "não completamente ab initio". Isso implica que nem sempre a menor energia encontrada corresponde a realidade física do composto estudado. Então, pelo fato da energia total gerada na DFT+ U não ser mais uma grandeza variacional, ela não pode ser comparada com a energia total obtida pela DFT simples. Uma discussão importante à esse respeito é feita por Cottenier no artigo [19].

Na determinação do campo hiperfino magnético (no Ce) em ambos os compostos, GdAg e NdAg, nós aplicamos a DFT+ U aos íons de Ce e Nd. Já nos cálculos das diferentes estruturas magnéticas, ela foi usada apenas no Nd. Como o Gd apresenta a camada $4f$ semi preenchida, não se faz necessário nesse átomo o uso dessa correção, pois os sub-níveis estão igualmente populados para um spin. No caso do átomo de Ho (no estudo das fases magnéticas), também não foi aplicada a DFT+ U , porque seus resultados puderam ser bem analisados mesmo sem o uso da MPO.

²⁰Nesse trabalho os autores usaram a aproximação AMF para implementar a polarização orbital.

2.5 Interação Spin-Órbita na DFT

Os efeitos relativísticos são importantes em cálculos de estrutura eletrônica²¹ quando tratamos de átomos pesados (e.g., terras raras) e materiais magnéticos leves. Quanto maior o número atômico mais próxima de c será a velocidade dos elétrons.

Para considerar tais efeitos, resolve-se a Hamiltoniana de Dirac. Sua autofunção é escrita em termos de duas componentes, chamadas de "grande" e "pequena". No Hamiltoniano aparecem diretamente três novos termos que não existem na equação de Schrödinger. São eles, o acoplamento spin-órbita e as correções de massa e Darwin. Quando trabalha-se com a equação de Dirac completa diz-se que os cálculos são totalmente relativísticos, no caso contrário, com a negligência do acoplamento spin-órbita (no qual, o operador $\vec{l} \cdot \vec{s}$ que representa essa interação é sucumbido da equação) fala-se na aproximação relativística escalar. A interação spin-órbita é duas vezes menor que os níveis energéticos, por isso pode ser eliminada em certos cálculos.

Nos estados eletrônicos de caroço (dentro da esfera "*muffin-tin*") que são completamente populados é possível fazer cálculos totalmente relativísticos. Já os estados de valência e orbitais locais são tratados pela aproximação relativística escalar; tendo como "bons" números quânticos ℓ e s . Para a equação completa dos estados de caroço, os operadores que formam um "CCOC" (Conjunto Completo de Observáveis que Comutam) são $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$ e K (esse é escrito em termos das matrizes de Pauli e do momento angular orbital, $\vec{\sigma}\vec{\ell}$).

O acoplamento spin-órbita une as funções de base do LAPW, misturando funções de spins $\uparrow$ e $\downarrow$, com isso, o resultado é uma matriz não diagonal. Para resolver esse problema transforma-se a matriz $n \times n$ das funções de base (usadas para cada um dos spins separadamente) necessárias em cada ponto- k da célula cristalina em uma nova matriz $2n \times 2n$.

Assim, para evitar-se um tempo computacional da ordem de oito vezes maior num cálculo totalmente relativístico, usa-se o método do segundo variacional. Esse con-

²¹Essa seção foi escrita baseando-se no trabalho de Nývák [20] e no livro de Singh [12].

siste em: resolver-se tradicionalmente a equação relativística escalar para um cálculo com polarização de spin, isto é, montam-se duas hamiltonianas, uma para cada spin, diagonalizando-se-as independentemente, cada qual com sua respectiva base LAPW ($\phi_{lm,\uparrow}$ e $\phi_{lm,\downarrow}$); e, como o efeito spin-órbita é pequeno, escolhe-se um número de estados limitados - bem menor que o número total de estados ocupados - nos quais o acoplamento spin-órbita será considerado, com isso monta-se uma nova equação, formada pela hamiltoniana relativística escalar mais um hamiltoniano perturbativo que representa a interação spin-órbita (o operador é definido de maneira que atue somente na grande componente dos autovetores relativístico); só que agora os auto-estados dessa hamiltoniana serão expandidos em uma nova base LAPW, montada pela mistura das funções de base normais do LAPW com alguns dos orbitais relativísticos escalares de energias menores (autofunções da hamiltoniana de Dirac incompleta) de ambos os spins, que são determinados como descrito anteriormente. Como o número de orbitais (N) formadores da nova base LAPW é muito menor que o número de funções de base (n) iniciais do LAPW e além disso, as funções N's são sempre auto-estados da hamiltoniana relativística escalar (implicando em uma contribuição de autovalores diagonais na energia da equação secular com a interação spin-órbita), existe uma economia significativa no esforço computacional, pois, quaisquer autovalores diagonais ou não são gerados pela "perturbação" da interação spin-órbita.

Capítulo 3

Campo Hiperfino Magnético

As Interações Hiperfinas¹ (IH) elétricas e magnéticas ocorrem entre os momentos de multipolos nucleares elétricos (excluindo-se o primeiro termo, que já é a própria carga nuclear) e magnéticos com campos elétricos e magnéticos internos à matéria, ou ainda originados por fontes externas.

A interação hiperfina elétrica ocorre especialmente entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente de campo elétrico das cargas eletrônicas próximas desse núcleo. Em nosso trabalho, essa interação pode ser negligenciada por dois motivos. Como já mencionado, no trabalho experimental de Cavalcante [1], usou-se a sonda de ^{140}Ce apenas para determinar o campo hiperfino magnético, pois, ela apresenta momento de quadrupolo elétrico (Q) muito pequeno.

A interação hiperfina magnética (IHM) ocorre quando (principalmente) o momento de dipolo magnético de um núcleo está submetido à indução magnética no sítio do mesmo núcleo. A última é gerada pelo movimento e spin dos próprios elétrons desse núcleo e também da estrutura eletrônica do sólido onde ele está inserido. A esse campo bem localizado, sentido pelo núcleo, dá-se o nome de campo hiperfino magnético (CHM). Sendo assim, o campo hiperfino é um bom instrumento para conhecer-se as características dos elétrons numa certa região do sólido.

¹Esse capítulo foi escrito baseando-se em ordem de importância nas seguintes referências: Guimarães [2], Karlsson [22], Oliveira [21], Blügel [23] e Kittel [24].

O momento de dipolo nuclear ($\vec{\mu}_I$) é o termo mais importante na IHM, mas não o único. Basicamente, só ele é considerado nesta interação, porque, elementos de ordens maiores na expansão da densidade de corrente do núcleo, apresentam efeitos pequenos com relação ao dipolo; inclusive não detectáveis com a atual tecnologia. Apenas o momento de octopolo (2º termo diferente de zero da expansão) pode até ser medido em alguns casos, mas, como mencionado seu valor é baixo.

O momento $\vec{\mu}_I$ pode ser escrito diretamente em termos do momento angular total do núcleo ($\vec{I}$). Já esse, é determinado pelo número de nucleons contidos no volume nuclear. Existindo apenas quando o número de prótons, nêutrons ou ambos são ímpares. No caso contrário, com as quantidades de cada um dos dois nucleons sendo pares, o núcleo apresenta momento angular igual zero; assim, não ocorre a interação hiperfina magnética. Então, no primeiro caso, $\vec{\mu}_I$ fica:

$$\vec{\mu}_I = \underbrace{\left[\frac{e\hbar}{2m_p} \right]}_{\mu_N} g_I \vec{I}, \quad (3.1)$$

nos quais, m_p é a massa do próton, o termo entre colchetes é conhecido como magneton nuclear (μ_N), g_I é o fator-g nuclear (específico de cada núcleo) e $\vec{I}$ é o momento angular total do núcleo.

A IHM pode ser dada pela seguinte hamiltoniana:

$$H = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}^{hip}; \quad (3.2)$$

essa hamiltoniana resulta no efeito Zeeman, que gera desdobramento muito pequeno do nível energético nuclear (mesmo para campos altos), da ordem de 10^{-9} a 10^{-6} eV.

Após descrever como $\vec{\mu}_I$ é determinado e os níveis de energia nucleares são divididos - equação (3.2) -, o passo seguinte será estudar o campo na impureza de Cério num composto RAg (R = terra rara).

Antes de escrever a equação para o CHM, bem como suas contribuições, faz-se necessárias algumas observações a respeito dos compostos RAg. Nas ligas ou compostos, de maneira geral, o campo hiperfino obviamente dependerá das concentrações dos

constituintes usados. As ligas intermetálicas utilizadas aqui, são formadas por dois metais, um magnético (R) e outro não (Ag). Por isso, no átomo de prata as contribuições de sua própria estrutura eletrônica ao campo hiperfino serão zero; mas, pode existir campo hiperfino em seu sítio atômico, porque, o átomo de Ag está inserida em um meio que apresenta ordem magnética espontânea (devido aos átomos de terras raras) a baixa temperatura. Já no caso de uma terra rara existem campos originados em sua estrutura eletrônica e devido aos outros átomos de terras raras vizinhos. Então, o campo no sítio da terra rara pode ser tratado como no caso de um metal magnético puro de terra rara.

Ressalta-se que nos cálculos, a impureza de Ce sempre foi colocada no sítio da terra rara, pois há interesse do campo no Ce no sítio magnético. O campo calculado no átomo de prata não foi fundamental para esse trabalho, e como esperado assumiu valores pequenos. Praticamente não há problemas no fato de introduzir-se o Ce no sítio R, porque, os elementos considerados são de uma mesma família química, deixando o número médio de elétrons de valência constante, e a quantidade de átomos de Ce nas ligas é muito baixa (impureza) em comparação com seus constituintes fundamentais. Kittel em [24] apresenta maiores detalhes sobre a introdução de impurezas em ligas. Todos os mecanismos que agem no átomo de terra rara também vão agir no Ce. Portanto, o campo no Ce possui as mesmas origens do campo na terra rara.

Nas ligas estudadas, aspectos sobre as concentrações atômicas e aleatoriedade na ocupação dos sítios (perda da simetria translacional)² pelos dois átomos (R e Ag) são irrelevantes em nossos cálculos. Isso porque, eles têm a obrigação de reproduzir o trabalho experimental associado; e nele, as amostras foram montadas estequiometricamente, sofrendo depois o processo de "annealing", tal que, os aspectos mencionados acima não

²Na literatura, encontra-se que essas características (ocupação dos sítios e concentração) diferem as substâncias que são chamadas de composto ou liga. Apesar que, nesse texto elas são sinônimos. Nas ligas, não existe a preocupação (ou possibilidade) em preparar uma amostra mantendo-se constantes as posições cristalinas e/ou concentrações dos constituintes, pois, estudará-se algo que dependa desse e de outros parâmetros. Já nos compostos, a simetria translacional existe, não sendo importante dentro do conjunto de causa e efeito. Kittel e Oliveira em [24] e [21] discutem algumas particularidades (impurezas numa matriz, elétrons de condução, mudança de fase estrutural, entre outras) das ligas.

ocorressem ou fossem muito pequenos. Informações sobre a preparação das amostras são mostrados por Cavalcante em sua dissertação [1].

O campo hiperfino de um metal magnético - tal como são vistos os átomos de terra rara e Ce - é:

$$\vec{B} = \vec{B}_p + \vec{B}_t + \vec{B}_d, \quad (3.3)$$

em que, $\vec{B}_p$ representa o campo magnético gerado pelos elétrons do próprio íon de interesse; $\vec{B}_t$, é o campo transferido, devido aos íons magnéticos que são vizinhos ao íon de interesse; $\vec{B}_d$, é o campo dipolar clássico da amostra.

Quando trata-se de um íon com momento magnético ($\vec{\mu}$) diferente de zero (como é o trabalho aqui), as duas últimas componentes de campo em (3.3) são muito pequenas em relação à primeira; com $B_d \approx 0,1$ T e B_t é entre 1 a 2 ordens de grandeza maior que B_d . Isso, é ainda mais evidente no caso das terras raras ou seus compostos; porque neles, os campos hiperfinos totais podem medir centenas de tesla, devido basicamente a $\vec{B}_p$. Já na prata só existe a contribuição de $\vec{B}_t$ e $\vec{B}_d$. As componentes $\vec{B}_t$ e $\vec{B}_d$ não podem ser calculadas diretamente dentro do código WIEN2k, mas aparecem dentro da na contribuição de contato de $\vec{B}_p$.

O sinal do campo hiperfino é definido pela seguinte convenção: positivo quando ele é paralelo ao momento magnético atômico (ou íon) e negativo quando é antiparalelo.

O campo hiperfino medido é uma média sobre um campo efetivo dependente da temperatura (pois, o CHM é função das médias térmicas dos operadores eletrônicos $\langle \vec{l} \rangle$ e $\langle \vec{s} \rangle$). Em nossas simulações o CHM calculado corresponde à temperatura de 0 K, pois a construção teórica da DFT é montada no zero absoluto.

O **campo magnético hiperfino transferido** é o campo induzido em sítios atômicos magnéticos ou não magnéticos, por meio dos spins polarizados dos elétrons de condução ou pela hibridização de camadas (em que pelo menos uma apresente momento magnético). O acoplamento magnético indireto entre dois íons pelos elétrons de condução tem com modelo mais aceito a teoria RKKY (Guimarães [21]). No caso da interação direta, as camadas dos átomos não magnéticos se superpõem às camadas abertas dos átomos magnéticos (Kittel [24]). Essas duas formas de interação serão melhor apre-

sentadas adiante. Os efeitos do campo hiperfino transferido entram na componente de contato, que pertence a B_p . O CHM transferido é discutido separadamente ao campo de contato, pois, os fenômenos físicos de sua origem (além de complexos) só existem quando trata-se de um sólido.

Os efeitos de transferência de polarização (RKKY) são importantes em nosso estudo, não só por ser a origem do campo transferido - pois, nas terras raras, ele é pequeno em comparação à componente B_p -, mas, porque eles induzem o ordenamento magnético do cristal, incluindo a impureza de Ce. Em outras palavras, o único elétron $4f$ do Ce é alinhado na direção da polarização.

Na literatura, a forma de ordenamento magnético mais aceita nos metais de terras raras puras é a interação indireta, devido à extensão espacial pequena da camada $4f$ e sua característica interna (pois as camadas $5d$, $5s$ e $6s$ "blindam" os orbitais $4f$), e não a hibridização das camadas d (como acontece nos metais de transição); um forte indício disso é que os valores dos momentos magnéticos das terras raras (consulte Guimarães em [2]) em metais puros ou na forma de íon livre são muito próximos.

E ainda, como discutido por Cavalcante em [1] e [27], a prata tem um papel importante na liga RAg. Pois, ela também fornece elétrons para a banda de condução, por meio de seu único elétron da camada $5s$. Isso também pode apontar que a interação RKKY responde pelo alinhamento do momento magnético do Ce.

Nos dois próximos parágrafos apresentaremos as interações RKKY e direta.

No modelo **RKKY**, um primeiro íon que apresenta momento magnético induz, por meio de uma interação de troca, orientação nos spins da nuvem eletrônica da banda de condução; essa polarização dos elétrons de condução é mantida por uma certa distância no cristal em relação ao primeiro íon magnético, mas, à medida em que os elétrons se afastam dele vão perdendo gradativamente seu alinhamento de spin na direção do íon. Esse processo é repetido todas as vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos; assim, a sua polarização terá comportamento oscilatório no cristal. Os elétrons de condução uma vez orientados polarizarão o spin da camada de um segundo íon que não está em contato direto com o primeiro, deixando-os alinhados - por isso o nome

de interação indireta. Portanto, está sendo criado um ordenamento magnético no cristal. Nas terras raras puras ou no caso aqui tratado (terras raras e o Ce), baseado na teoria RKKY, as camadas abertas sentem o efeito dos spins orientados da banda de condução e assim alinham-se na direção deles.

A **interação direta** (modelo de Campbell), ou também interação d-d, em geral, é a polarização parcial das camadas de átomos não magnéticos ou magnéticos (como no ordenamento magnético de metais de transição) sobrepostas às camadas abertas de metais magnéticos. Nela um dado íon que está polarizado, por interação de troca, força o alinhamento do spin de outro íon na mesma direção do primeiro. Esse efeito acontece com os metais de transição por meio das camadas d , pois, normalmente ocorre hibridização entre elas no cristal. Nas terras raras, dada a característica interna de seus orbitais $4f$, esse efeito não ocorre entre eles.

As camadas incompletas d ou f dos metais originam momento angular orbital diferente de zero e assim não apresentam simetria esférica. Com isso, num sólido, existe a interação de tais camadas com as cargas eletrônicas do cristal. Essa é a interação com o **campo elétrico cristalino**, que depende de como os elétrons das camadas incompletas estão dispostos em relação aos eixos cristalinos. Camadas cheias praticamente não interagem com esse campo.

Na literatura, em geral, existe um consenso sobre o efeito fraco do campo cristalino nas terras raras puras ou em sistemas formados por átomos de terras raras, pois a camada $4f$ é suficientemente blindada pelas camadas mais externas do íon. Assim, essa camada tem comportamento muito semelhante tanto em sólidos como nos íons livres, participando pouco das ligações químicas. Porém, esse efeito é mais evidente quando aumenta-se o número atômico da terra rara, por causa do crescimento da contração lantanídica. Nas terras raras a interação com o campo cristalino é bem menor que o potencial elétron-núcleo e o acoplamento spin-órbita.

Nos metais de transição, a camada d é menos interna que a f , sendo portanto mais influenciada pelo campo elétrico cristalino. Por isso, que os metais de transição d apresentam a componente orbital do CHM pouco significativa.

Nas camadas d (3, 4 e 5) incompletas a componente de contato é a contribuição dominante em metais de transição magnéticos. Porque nelas, a interação com o campo cristalino minimiza a projeção do momento angular orbital, por meio de dois efeitos: o desacoplamento spin-órbita da camada e o "quenching"³ do momento angular. Um exemplo da consequência do campo cristalino pode ser observado nas camadas $3d$ incompletas, pois, num ambiente de simetria cúbica, o campo cristalino é mais forte que o acoplamento spin-órbita; assim, a interação spin-órbita é quebrada e existe o atenuamento significativo da projeção do momento angular orbital (podendo levar o campo orbital a zero); por isso, os momentos magnéticos medidos dos íons $3d$ são mais próximos dos valores dados em função da projeção do momento de spin do que da projeção do momento angular total.

Como o Ce apresenta um único elétron $4f$, e assim tal camada é mais externa que as dos outros elementos de sua família (devido à contração lantanídica), a influência do campo cristalino pode ser mais expressiva do que nas outras terras raras. Nesse trabalho, como consequência dos resultados do CHM (especialmente por sua componente orbital) tentaremos verificar a importância do campo cristalino no Ce quando em ligas RAg.

Existem alguns trabalhos recentes com terras raras que utilizam o estado fundamental predito pela teoria de campo cristalino para calcular o CHM e outras grandezas físicas. Eles têm mostrado boa exatidão em relação aos resultados experimentais. Como exemplo, tem-se o artigo de Mestnik-Filho [25], no qual, identifica-se o estado fundamental do Ce - a teoria do campo cristalino propõe 3 possíveis estados para o Ce - no composto CeMn_2Ge_2 por meio de cálculos de CHM.

Todavia, aqui ainda não será considerado o efeito do campo cristalino (na escolha dos estados do Ce) na simulação das ligas RAg; seguiremos primeiramente a direção já estabelecida, de que há pouca influência do campo cristalino nas camadas $4f$. Dessa forma, os estados testados como nível fundamental do Ce foram montados como no caso

³Nesse efeito, o campo cristalino transforma um dado estado excitado em estado fundamental do íon, levando a um decrescimento de j_z em razão da diminuição de l_z . Para ter-se uma idéia do que acontece com o vetor momento angular das camadas d sob o campo cristalino, pode-se imaginar que $\vec{l}$ fica em movimento contínuo no tempo, então, no limite sua projeção em qualquer direção será zero.

do átomo livre, a partir da regra de Hund.

O momento de dipolo magnético atômico (μ) de um átomo é proveniente dos momentos angulares de spin e orbital das camadas não completas d ou f . Sua fórmula para um átomo isolado é apresentada por Kittel em [24] e Guimarães [2].

Posteriormente ao descrever os principais efeitos no qual o íon de Ce pode estar sujeito em um cristal das ligas RAg (o CHM pode sofrer modificação pela influência do campo elétrico cristalino, da interação de troca direta, da presença de campos magnéticos provenientes dos átomos vizinhos, da interação com os elétrons de condução, entre outros), apresentaremos a seguir as contribuições originadas na própria estrutura do Ce ($\vec{B}_p$).

Considerando o aspecto interno da camada $4f$ e o momento magnético orbital diferente de zero, a componente $\vec{B}_p$ no Ce é notadamente a responsável pelo CHM total.

A contribuição originada do íon (ou átomo livre) pode ser escrita da maneira abaixo:

$$\vec{B}_p = \vec{B}_{sd} + \vec{B}_c + \vec{B}_{orb}, \quad (3.4)$$

respectivamente, as componentes são: campo hiperfino magnético orbital, campo de spin dipolar e campo de contato de Fermi.

O $\vec{B}_{orb}$ depende diretamente do momento orbital da camada e é inversamente proporcional ao $\langle r^3 \rangle$ dessa mesma camada. Os momentos de dipolos produzidos por spins desemparelhados geram o campo de dipolo, $\vec{B}_{sd}$, que normalmente é pequeno. Já o termo $\vec{B}_c$ provém da densidade de probabilidade de spin eletrônico no núcleo.

Abaixo segue a descrição de cada uma das componentes de $\vec{B}_p$; efeitos relativísticos não foram considerados. Para ver as demonstrações da generalização dos campos nas autofunções de Dirac e cálculos teóricos com correção relativísticas no campo de contato (de impurezas $3d$ e $4d$ numa matriz de níquel), consulte o artigo escrito por Blügel [23].

3.1 Campo Hiperfino de Spin Dipolar

Essa componente está relacionada com a diferença entre as densidades eletrônicas de spins "up" e "down" nas camadas abertas fora da região nuclear. Globalmente, a

diferença significa que existe uma porção de elétrons desemparelhados, originando um momento magnético de dipolo distinto de zero. E, esse momento dipolar de spin interage com μ_I . O momento magnético intrínseco do elétron é:

$$\vec{\mu}_s = -\mu_B g_s \vec{s} \approx -2\mu_B \vec{s}, \quad (3.5)$$

na qual, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ é o magneton de Bohr e $g_s \approx 2$ é o fator de Landé para o spin.

A magnetização num ponto r (em relação ao núcleo na origem), devido a um conjunto de elétrons, cada um com spin $\vec{s}_i$, é dada pela diferença entre as densidades de spins "up" ($\rho_i^\uparrow$) e "down" ($\rho_i^\downarrow$) nesse ponto. Isto é:

$$\vec{M}(\vec{r}) = -g_s \mu_B \sum_i \vec{s}_i [\rho_i^\uparrow(\vec{r}) - \rho_i^\downarrow(\vec{r})] = -g_s \mu_B \sum_i \vec{s}_i \Delta \rho_i(\vec{r}) = \sum_i \vec{\mu}_{s_i} \Delta \rho_i(\vec{r}). \quad (3.6)$$

O campo clássico associado a um dipolo magnético é dado por:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi |\vec{r}|^5} [3(\vec{r} \cdot \vec{M})\vec{r} - r^2 \vec{M}] \quad (3.7)$$

Então o campo magnético de spin dipolar fica:

$$\vec{B}_{sd} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B \sum_i [3(\vec{s}_i \cdot \hat{e}_r) \hat{e}_r - \vec{s}_i] \langle r_s^{-3} \rangle, \quad (3.8)$$

na qual, $\langle r_s^{-3} \rangle$ é o raio cúbico médio da camada do elétron com spin $\vec{s}_i$. A soma é feita para todos os elétrons do átomo. Nas terras raras essa contribuição de campo é gerada pela camada 4f; normalmente as referências citam que esse campo é pequeno quando comparado com as outras contribuições próprias do íon, medindo no máximo alguns Tesla, mas em nossos resultados observamos valores importantes para essa componente. Uma fórmula escrita em função dos operadores $\vec{j}$, $\vec{l}$ e $\vec{s}$ de uma dada camada, pode ser encontrada no artigo de Oliveira [21].

Quando há simetria esférica, o campo magnético hiperfino de spin dipolar é nulo. Isso acontece à densidade quando, por exemplo, trata-se de átomos com simetria local cúbica.

O próximo campo a ser apresentado também interage com o núcleo por meio do spin eletrônico, mas, tem origem física diferente do CHM de spin dipolar.

3.2 Campo Hiperfino de Contato

Descoberta por Fermi, a interação de contato ocorre entre o momento de dipolo magnético do núcleo com os spins dos elétrons s e $p_{1/2}$ (o último no caso relativístico).

O campo de contato de Fermi é proveniente dos elétrons que têm a possibilidade de serem encontrados na posição $r=0$. Apenas os spins das camadas s e $p_{1/2}$ (essa última em átomos pesados, como terras raras) contribuem ao campo de contato, porque, somente seus elétrons podem estar no núcleo.

A magnetização de um elétron⁴ s qualquer, na origem, pode ser escrita como:

$$\vec{M}(0) = -g_s \mu_B \rho(0) \vec{s} = -g_s \mu_B |\Psi(0)|^2 \vec{s}. \quad (3.9)$$

A indução magnética dentro de uma esfera com magnetização uniforme, na origem é:

$$\vec{B} = \frac{2\mu_0}{3} \vec{M}(0).$$

O campo de contato de Fermi para uma camada s fica:

$$\vec{B}_c = -\frac{2\mu_0}{3} g_s \mu_B \rho(0) \vec{s}. \quad (3.10)$$

Para escrever B_c em função de $\langle r_c^{-3} \rangle_i$ (a letra c apenas define que se trata das camadas nas quais o campo de contato existe, e o índice i representa os elétrons destas camadas), retira-se $\rho(0)$ da equação acima (3.10) por meio da relação $\rho(0) = N/\frac{4}{3}\pi \langle r_c^{-3} \rangle_i$, na qual, N refere-se ao número de elétrons; como existe o índice i , implicando que um elétron é considerado por vez, então, $N=1$. O fator $g_s \approx 2$ pode ser englobado em $\langle r_c^{-3} \rangle_i$. Assim, B_c como função do raio de uma dada camada s fica:

$$\vec{B}_c = -\frac{\mu_0}{2\pi} \mu_B \langle r_c^{-3} \rangle_i \vec{s} \quad (3.11)$$

Somando-se para todas as camadas s , de diferentes níveis de energia, encontra-se o campo de contato de Fermi.

⁴A dedução da equação do campo de contato será feita somente para as camadas s , sendo direta a generalização para a camada $p_{1/2}$.

Os estados s têm momento angular zero, então, sua contribuição ao campo hiperfino é dada somente por B_c .

Existe um outro campo originado de spin dos elétrons s . Ele recebe o nome de **campo hiperfino de polarização do caroço**. Segundo Blügel em seu artigo [23], essa é a contribuição dominante em metais de transição d . Ela interage com o núcleo via contato de Fermi, estando embutido no CHM de contato; assim, a mesma expressão (3.10) é válida. Seu mecanismo está descrito abaixo.

Ele vem da deformação espacial das camadas s fechadas e internas, devido às camadas incompletas d ou f e também aos elétrons de condução polarizados. Isto é, a distribuição radial dos elétrons de spins "up" e "down" são afetadas diferentemente sobre a presença de tais efeitos. Pois, por interação de troca, o spin da camada não preenchida (ou elétrons de condução) "puxa" para si os elétrons s que apresentam spins paralelos ao seu, e pelo mesmo mecanismo, "repele" aqueles antiparalelos, empurrando-os para o núcleo; isso causa uma fraca polarização nas camadas s do caroço e um aumento na densidade de spin eletrônico (polarizado opostamente ao spin das camadas magnéticas) no núcleo, implicando numa descompensação nas densidades de spins ("up" e "down") no volume nuclear. Assim, a magnetização no núcleo cresce contrariamente ao momento magnético local do átomo, ampliando negativamente o campo de contato de Fermi.

O campo resultante dessa contribuição (polarização de caroço) vem da superposição das densidades em todos os orbitais s ($\rho^{total} = \sum_n \Delta\rho_n = \sum_n [\rho_n^\uparrow(0) - \rho_n^\downarrow(0)]$) no volume nuclear.

Os efeitos do campo hiperfino transferido entram nessa componente.

Nos íons de terras raras e de metais de transição d , essa é a principal contribuição dos estados s ao campo hiperfino de contato.

O pacote WIEN2k, tem uma forma peculiar de determinar o campo de contato; pois ele calcula separadamente tal contribuição de campo para os chamados elétrons s de caroço e valência, e apresenta como valor resultante de B_c a soma dessas duas contribuições. Como mencionado no capítulo 2, existe a energia de separação dos estados de valência e caroço; e ela é determinada pelo usuário, mas isso não é um problema,

porque de qualquer forma o campo de contato será contabilizado totalmente, sendo ele gerado nos estados de caroço ou de valência.

No código não é possível distinguir o CHM de contato proveniente dos diferentes efeitos (polarização de caroço, campo transferido e elétrons de condução), tendo-se apenas os campos de caroço e valência.

3.3 Campo Hiperfino Orbital

O momento angular $\vec{l}$, que provém das camadas incompletas d ou f , é responsável pela contribuição orbital e de spin dipolar. Segundo Oliveira no artigo [21] e Karlsson em seu livro [22], nas terras raras, se $l \neq 0$, $\vec{B}_{orb}$ é maior que todas as outras componentes; inclusive quando o íon de interesse está num sólido, no qual, há a presença de efeitos (campo elétrico cristalino, elétrons de condução, entre outros) que interferem de diversas maneiras nas diferentes contribuições do campo. Devido a característica interna da camada $4f$ (não participando assim significativamente das ligações químicas) o campo orbital praticamente não sofre mudanças do átomo livre em relação à terra rara num sólido. Porém, como tratamos com o átomo de Ce (que tem a maior extensão camada $4f$) é possível que $\vec{B}_{orb}$ sofra significativas mudanças quando está num sólido

O campo hiperfino orbital pode ser escrito, por meio da Lei de Biot-Savart, como o campo originado por um elétron girando num raio constante e juntamente com a regra de quantização do momento angular ($\hbar\vec{l} = \vec{r} \times m\vec{v}$). Portanto, tem-se:

$$\vec{B}_{orb} = -\frac{\mu_0}{2\pi}\mu_B\frac{\vec{l}}{\langle r_l^3 \rangle}. \quad (3.12)$$

Na equação acima, o termo $\vec{l}$ representa o momento angular orbital total da camada considerada; o raio usado no operador $\langle r_l^3 \rangle$ é uma média sobre os raios de todos os elétrons dessa camada.

Como o momento angular da camada contribui ao momento magnético total do íon

e o campo orbital pode ser escrito em termo de μ_l ; faz-se importante definir sua equação:

$$\mu_l = -\mu_B g_l \vec{l} = -\mu_B \vec{l}, \quad (3.13)$$

na qual, $g_l = 1$, é o fator Landé proveniente do momento angular do elétron.

O valor de B_{orb} dentro do código WIEN2k é obtido diretamente quando escolhe-se a opção DFT+U (ela foi usada aqui nos estudos do CHM e das fases magnéticas). Pois nela, é possível alocar os elétrons da forma desejada nos orbitais da camada $4f$ sabendo-se de antemão o valor da projeção de $\vec{l}$; com isso, os cálculos do Ce são feitos com um estado fundamental bem conhecido. A forma de alocar o elétron do átomo de Ce (para montar o estado fundamental) foi feita de tal maneira que um valor específico do momento angular total (j) previsto pela regra de Hund fosse obtido.

Capítulo 4

Estudo das Fases Magnéticas do HoAg e NdAg

4.1 Otimização do Método APW+lo

Nessa seção descreveremos o processo para determinar os dois parâmetros: $R_{mt}K_{max}$ e o número de pontos- k ; que otimizam o método APW+lo nos cálculos das ligas RAg. Seguimos o procedimento descrito por Cottenier em [3].

As energias de linearização dos estados internos à esfera "*muffin-tin*" foram encontradas automaticamente, sem nossa interferência. Informações sobre a maneira de obter-se essas energias "manualmente" estão descritas no trabalho de Cottenier [3].

Apesar de usarmos as ligas dopadas com o átomo de Ce (no estudo do CHM nos compostos GdAg e NdAg) e também não dopadas (na determinação das fases magnéticas das ligas HoAg e NdAg), fizemos o processo de otimização com as ligas de GdAg e NdAg montando células cristalinas primitivas o mais simples quanto é possível (sem impureza e sem estruturas magnéticas complexas). Trabalhar com células compostas por poucos átomos é a forma recomendável para executar-se a etapa de otimização, porque assim gasta-se muito menos tempo computacional.

Montamos células cristalinas diferentes para as duas ligas, pois suas estruturas

magnéticas usadas nas simulações também são distintas. No caso do NdAg, construímos uma célula primitiva cúbica simples do tipo Cloreto de Césio (CsCl), com um átomo de cada espécie (tendo o grupo espacial $Pm\bar{3}m$). No trabalho de Buschow¹ [5] - que foi feito por difração de nêutrons à temperatura de 4,2 K -, a estrutura magnética da liga de NdAg foi determinada; dele extraímos o parâmetro de rede para nossas simulações, $a = 3,712$ Å. Abaixo está uma figura célula primitiva usada durante todo trabalho:

Figura 4.1: Figura ilustrativa da célula cristalina primitiva montada nas simulações das ligas na fase ferromagnética e usada na confecção das várias supercélulas.

Ao GdAg, nós simulamos a estrutura antiferromagnética $(\pi, \pi, 0)$. Uma boa discussão a respeito do magnetismo dessa liga a baixa temperatura (incluindo sua célula magnética) pode ser encontrada no trabalho de difração de nêutrons (feita a temperatura de 20 K) de Chattopadhyay [28]. Também baseado nesse artigo, retiramos o parâmetro de rede da célula cúbica que usamos em nossos cálculos, $a = 3,640$ Å. Para representar o antiferromagnetismo existente, produzimos uma "pequena" supercélula, que é tetragonal,

¹Apesar do trabalho mostrar que a liga é antiferromagnética e apresentar célula cristalina tetragonal, necessitávamos construir uma célula ferromagnética simples. Para isso, utilizamos apenas o maior parâmetro de rede experimental (a) da célula tetragonal e montamos uma célula cristalina primitiva cúbica. Discutiremos na próxima seção com maiores detalhes essa aproximação feita à célula primitiva do NdAg.

formada por 2x2x1 células primitivas em cada direção; isso aconteceu porque a célula magnética é diferente da célula cristalina real. Essa supercélula teve como parâmetros de rede $(\sqrt{2}a, \sqrt{2}a, a)$ e foi formada por dois átomos de Ag e dois de Gd; no último, orientamos os momentos magnéticos de forma contrária. Diversas propriedades da liga de GdAg foram estudadas no trabalho de Amado [26].

Nesse estágio não nos preocupamos se a estrutura magnética do composto de NdAg simulado estava correta e construímos a célula cristalina da fase magnética mais simples, que é uma célula ferromagnética - mesmo sendo diferente daquela apresentada no trabalho experimental de Buschow em [5]. Isso ocorreu basicamente por um motivo didático: verificar se estamos corretos em acreditar que os valores ótimos de $R_{mt}K_{max}$ e pontos- k não dependem da liga RAg usada no processo de otimização² e muito menos da estrutura magnética adotada em tal processo; e com isso, aplicar os parâmetros otimizados encontrados para quaisquer ligas do tipo RAg em qualquer cálculo de interesse, sem cometer equívocos com relação aos valores dos parâmetros ótimos utilizados. Portanto, simulamos a liga GdAg antiferromagneticamente, como é encontrada na literatura, para assim confrontarmos os resultados otimizados de $R_{mt}K_{max}$ e pontos- k com aqueles obtidos do cálculo de NdAg ferromagnético.

Para aprendizagem, igualmente ao parágrafo anterior, poderíamos ter usado somente a polarização de spin para agilizar o cálculo, mas, executamos o processo de otimização considerando também o acoplamento spin-órbita. Assim, observamos se existe alguma modificação nos parâmetros que otimizam o método APW+lo.

Utilizamos em todos os cálculos como critério de convergência uma diferença relativa $\leq 10^{-6}$ na densidade de carga entre dois ciclos consecutivos. O potencial de troca-correlação foi aproximado pelo GGA desenvolvido por Perdew em [29], conhecido como PBE96.

Começamos o processo de otimização com o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ - que define a

²Notadamente por causa do volume da célula cristalina usada no processo de otimização e não da estrutura eletrônica em si das ligas, pois as terras raras têm a distribuição dos seus elétrons muito parecida e assim também será nas ligas de RAg.

quantidade de funções de bases que serão usadas no método APW+lo -, ele é formado pelo raio da menor esfera "muffin-tin" multiplicado pelo maior vetor de onda da rede recíproca. O produto $R_{mt}K_{max}$ foi varrido de 4 a 9 nas simulações com NdAg e 5 a 10 no caso do GdAg, com os valores variando de 1 em 1, em cálculos subseqüentes. Utilizamos um pequeno número de pontos- k para realizar esses cálculos, 200. Esse processo foi feito em ambas as ligas, com polarização de spin e considerando a interação spin-órbita. Os valores usados como raios das esferas "muffin-tin" dos dois átomos foram bem próximos, pelo motivo já descrito na seção 2.2, seus valores são: 2,2 Å e 2,9 Å, respectivamente para Ag e terra rara. Após determinados esses tamanhos dos raios tal que suas esferas encerrem todas as cargas consideradas de caroço (estabelecendo -6,0 Ry como energia de separação), mantivemos seus valores sempre constantes - tanto no processo de otimização como em qualquer dos cálculos seguintes. Isso implica que na relação $R_{mt}K_{max}$ houve mudança apenas no termo K_{max} (como é o padrão) entre um cálculo e outro. Posteriormente, usamos o valor ideal de $R_{mt}K_{max}$ para chegar no número otimizado dos pontos- k .

Os pontos- k da zona de Brillouin formam uma rede de vetores de ondas, na qual, os autovalores de todos os autoestados da equação de KS serão calculados. Usamos $R_{mt}K_{max}$ otimizado igual a 8 e assim fizemos várias simulações com os pontos- k , variando de 50 a 6800, sendo que na maioria da vezes o número de pontos- k foi duplicado em relação ao cálculo anterior.

Sobressalentemente, desenvolvemos para o GdAg o processo de otimização de $R_{mt}K_{max}$ com apenas um ponto- k na zona de Brillouin e também variamos o número de pontos- k na liga NdAg com $R_{mt}K_{max} = 5$. Ambos os cálculos com acoplamento spin-órbita. Esses dois conjuntos de simulações foram feitos somente por aspectos didáticos, pois, os cálculos com um ponto- k e $R_{mt}K_{max} = 5$ não são confiáveis. Entretanto, chegamos em resultados similares àqueles feitos com 200 pontos- k e $R_{mt}K_{max} = 8$ (em ambas as ligas).

Assim, depois de executados os cálculos variando os dois parâmetros, foram feitos os gráficos mostrados nas FIG. (4.2) (4.3) (4.4) (4.5). As curvas exibidas são funções dos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ ou pontos- k , representando as seguintes quantidades: variação da

energia total da célula cristalina (ΔE), a principal componente do gradiente de campo elétrico (EFG) e a contribuição de contato do campo hiperfino (B_c). A variação da energia total da célula cristalina (ΔE) é dada pela energia da célula de uma simulação mais o valor em módulo da menor energia de todas (dentro do conjunto de cálculos), por isso os valores de ΔE são sempre positivos. Os gráficos apresentam títulos que especificam as características de suas respectivas simulações, nos quais os títulos são compostos pelas seguintes siglas: so, sp, r e kp; que respectivamente correspondem aos cálculos com: acoplamento spin-órbita (esse já inclui a polarização de spin), spins polarizados somente, variação de $R_{mt}K_{max}$ ou dos pontos- k . Determinamos os valores otimizados desses dois parâmetros de forma visualmente, observando a saturação de todas as curvas; escolhemos os números otimizados não no início da saturação da curva, mas sim na região onde se localizam já em uma reta horizontal.

Figura 4.2: Variação do gradiente de campo elétrico (EFG), campo hiperfino magnético de contato (B_c) e energia da célula cristalina (ΔE) com o parâmetro $R_{mt} K_{max}$ da liga NdAg

Figura 4.3: Variação de EFG, B_c e ΔE com o número de pontos- k da liga NdAg

Figura 4.4: Variação de EFG, B_c e ΔE com o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ da liga GdAg

Figura 4.5: Variação de EFG, B_c e ΔE com o número de pontos-k da liga GdAg

Portanto, para ambas as ligas (em cálculos com ou sem interação spin-órbita), chegamos que o valor ideal de $R_{mt}K_{max}$ é igual **8**. Já os números de pontos- k otimizados obtidos são: **3400** para o composto NdAg e **1700** para a liga de GdAg. Nessa última liga o número de pontos- k é exatamente a metade da primeira (de NdAg), porque a célula antiferromagnética montada apresenta o dobro de átomos (4) em relação à liga de NdAg (2 átomos), e assim o volume da primeira zona de Brillouin do composto de GdAg é a metade daquela do composto de NdAg. Então, como já esperávamos, isso resulta que o número de ideal de pontos- k para as duas ligas estão relacionados por um fator 2. A densidade de pontos- k (número de pontos- k pelo volume da zona de Brillouin) é constante.

Como proposto acima, a determinação dos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ e a densidade de pontos- k independem das ligas e configurações magnéticas utilizadas nas células cristalinas (mesmo no caso em que a célula magnética simulada não condiz com a fase magnética experimental, como foi feito ao NdAg). Os cálculos com ou sem acoplamento spin-órbita mostraram resultados praticamente idênticos, implicando que o processo de otimização pode ser desenvolvido em ambos.

Um aspecto interessante vem da existência de gradiente de campo elétrico no sítio da terra rara ou da prata nos compostos RAg (FIG. 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5), mesmo tratando-se de substâncias com simetria cúbica, tal como acontece experimentalmente (mostrado no trabalho [26] de Amado, para a liga de GdAg). A célula cúbica de NdAg simulada com interação spin-órbita apresenta gradiente de campo elétrico, isso ocorre porque algumas das operações de simetria são perdidas devido a presença do acoplamento spin-órbita e do ordenamento magnético, porque a distribuição da carga que está ao redor dos átomos perde sua distribuição esférica, gerando um gradiente. No cálculo com polarização de spin do NdAg, o gradiente de campo elétrico é igual a zero, pois, nesse caso, persistem todas as operações de simetria pontuais nos sítios atômicas.

Esses dois parâmetros otimizados foram usados nos cálculos com as supercélulas de GdAg e NdAg (dopadas com o Ce) e na determinação da fase magnética do HoAg e NdAg, só que com as devidas mudanças no número de pontos- k , pois, algumas das células cristalinas utilizadas são diferentes daquelas nas quais o processo de otimização

foi desenvolvido. O critério adotado é manter a densidade vetores k constante no volume irreduzível da zona de Brillouin para todos os cálculos realizados.

4.2 Metodologia de Cálculo

Esse capítulo surgiu da necessidade descrita na introdução.

Nessa etapa determinamos a fase magnética dos dois compostos intermetálicos puros de HoAg e NdAg, sem a sonda de Ce. No artigo de Rollman [18], observamos um ótimo exemplo do uso da DFT no estudo de estruturas magnéticas (o composto utilizado nesse caso foi a hematita).

Algumas propriedades magnéticas e estruturais importantes dos compostos intermetálicos do tipo RAg estão descritas no Handbook de materiais magnéticos de Buschow [7]; entre elas, é comentado que esses compostos dependem muito da forma em que são preparados e o conhecimento do gradiente de campo elétrico e do campo elétrico cristalino ajuda na determinação da estrutura magnética desses compostos.

A estrutura magnética das ligas puras de HoAg, GdAg e NdAg à baixa temperatura é conhecida na literatura por medidas de difração de nêutrons; elas assumem a fase antiferromagnética $(\pi, \pi, 0)$, como mostram os artigos de Morin [6], Chattopadhyay [28] e Buschow [5], respectivamente. A estrutura magnética $(\pi, \pi, 0)$ parece ser a mais comum nos compostos RAg, pois ela também é encontrada nos compostos puros de TbAg $\rightarrow$ [31] e TmAg $\rightarrow$ [6].

Como mencionado anteriormente, o composto NdAg puro foi simulado porque precisamos entender a mudança de fase magnética quando da sua dopagem com a impureza de ^{140}Ce , para assim montarmos uma supercélula correta nos cálculos de CHM no átomo de Ce. Existe dúvida no composto de NdAg entre as fases ferromagnética $(0, 0, 0)$ e antiferromagnética $(\pi, \pi, 0)$; a primeira aparece no trabalho Cavalcante [1] (dopado com o ^{140}Ce) e a segunda é exibida no artigo de Buschow [5] (liga pura). Também há para essa liga um trabalho teórico feito por Sinharoy [30], usando a DFT com o método LMTO (linear muffin-tin orbital) e a LDA (aproximação da densidade local ao potencial de troca-

correlação) no cálculo da energia total do *frozen core*, ele mostra que o composto de NdAg tem maior probabilidade de ser magnético do que paramagnético. Porém aqui, vamos além, determinando a estrutura magnética que corresponde ao estado fundamental magnético do NdAg puro.

Para delimitar um conjunto de estruturas magnéticas que poderiam ser testadas nos compostos, supomos um único eixo de magnetização na direção (001) - paralelo à direção c da célula cristalina unitária. Essa hipótese é razoável, pois, um eixo de magnetização em tal direção ocorre em todas as ligas dessa família nas quais encontramos medidas (GdAg, HoAg, NdAg, TbAg e TmAg). Dessa forma, um total de 4 arranjos magnéticos possíveis podem ser simulados em células cristalinas cúbicas quando fixa-se o eixo (001) como direção de alinhamento dos momentos magnéticos das terras raras. As células magnéticas das quatro estruturas estão abaixo:

Figura 4.6: Esquema de um octante da célula magnética unitária (de um cubo) das diferentes estruturas magnéticas permitidas aqui. Nas quais, as esferas representa os átomos de terras raras com seus momentos magnéticos atômicos apontados na direção (001). As flechas mostram os sentidos dos momentos. As letras representam em ordem alfabética as seguintes estruturas magnéticas: $(0, 0, \pi)$, $(0, 0, 0)$, $(\pi, \pi, 0)$ e (π, π, π) .

Fizemos os desenhos anteriores e usamos a nomenclatura (A, B, C e G) para estruturas magnéticas baseando-nos no trabalho desenvolvido por Wollan em [32]. Aqui usamos as palavras fase e estrutura magnéticas como sinônimos.

No artigo teórico de Mattis [33], o estado magnético fundamental de metais magnéticos de células cúbicas é estudado dentro da teoria RKKY. Nele existe a indicação que para uma célula cristalina cúbica com um eixo de magnetização a quantidade de elétrons de condução do metal determina uma das quatro fases mencionadas acima (dentre todas as possibilidades) como estado fundamental magnético.

Dada a descrição inicial da questão sobre a fase magnética do NdAg, manteremos maior interesse nas figuras B e C - que, respectivamente, representam as estruturas $(0, 0, 0)$ e $(\pi, \pi, 0)$.

A DFT é toda centrada no estado fundamental do sistema, pois os teoremas de Hohenberg-Kohn valem apenas para tal estado; assim, é muito importante que os resultados experimentais para comparação estejam à baixa temperatura, representando portanto as propriedades do estado fundamental.

Como no caso do NdAg estamos interessados só nas fases B e C, desenvolvemos dois conjuntos de cálculos apenas para elas. Em um deles, utilizamos a polarização de spin juntamente com acoplamento spin-órbita; e no outro, com intuito de melhorar os resultados, empregamos os recursos anteriores com a adição do Método da Polarização Orbital (MPO) à camada $4f$ do átomo de Nd - gerando na energia da célula unitária dependência com os parâmetros U e J . Vale ressaltar que as energias totais obtidas com DFT+ U não podem ser comparadas às energias atingidas sem o uso de polarização orbital.

Na liga de HoAg, todas as fases permitidas foram calculadas, pois temos interesse em observar a desenvoltura da DFT no estudo das fases magnéticas das ligas RAg. Utilizamos simulações com polarização de spin - o que confere maior velocidade ao trabalho. Para as B e C usamos também o acoplamento spin-órbita.

Em todas as simulações utilizamos $R_{mt}K_{max}$ otimizado igual a 8. E a energia considerada para separar os estados de caroço e valência foi de -6,0 Ry.

A determinação da fase magnética em ambas as ligas foi atingida comparando-se as

energias das células cristalinas (em volumes distintos) das várias estruturas magnéticas. A fase magnética correspondente ao estado fundamental do composto é aquela que apresenta menor energia.

Em ambos os compostos, desenvolvemos cálculos partindo de seus parâmetros de rede experimentais e variamos os volumes numa região de interesse, característica de cada uma das estruturas - isto é, varremos o volume (para cada uma das fases) em busca da célula cristalina de energia mais baixa. Após convergidas as simulações de cada um dos volumes, determinamos as energias das células cristalinas. Com isso, gráficos de energia por volume foram feitos, e assim a fase magnética do estado fundamental encontrada. Quando escrevermos algo sobre cada volume da célula cristalina, estamos nos referindo ao cálculo associado a esse volume.

Para o composto de NdAg, nós fizemos dois conjuntos de simulações apenas para as fases B e C (porque estamos interessados somente nas duas). Neles a equação de Dirac completa (considerando-se assim o efeito spin-órbita) com polarização de spin foi usada, e em um deles também utilizamos a polarização orbital (aplicada pelo método *SIC*) nos átomos de Nd.

Os parâmetros de correlação e troca foram respectivamente, $U = 0,6$ Ry e $J = 0$ Ry (com $U_{ef} = 0,6$ Ry). Esse valor de U é encontrado na literatura, com J valendo 10% de U ; entretanto (como já mencionado), eles dependem de cada cálculo (aqui nós escolhemos $J = 0$) e a polarização orbital é de fato função de U_{ef} (equação 2.19). Dessa forma, nós poderíamos estar cometendo algum erro associado ao uso desses valores em nossos cálculos; porém, ele é minimizado (ou praticamente extinguido) com o fato de compararmos as energias das fases somente quando são geradas exatamente da mesma maneira. A matriz densidade eletrônica da camada $4f$ não foi editada, isso significa que nós não alteramos os estados $|j\ m_j\rangle$ que foram alcançados (parcialmente de forma variacional) com a convergência dos cálculos dentro DFT+U.

No caso do HoAg, desenvolvemos simulações para as quatro estruturas magnéticas possíveis, resolvendo a equação de KS com polarização de spin; não foi necessário o uso da interação spin-órbita em todas elas e muito menos da polarização orbital da camada

4f do átomo de Ho, pois, os resultados gerados já foram bastante conclusivos. Todas as quatro fases foram desenvolvidas; todavia, como dito anteriormente, não temos qualquer problema na identificação experimental da estrutura magnética do HoAg - ela é bem conhecida, sendo representada pela fase C (tanto para a liga pura quanto dopada com o ^{140}Ce ; a liga pura foi estudada por Morin [6], usando difração de nêutrons com a temperatura chegando em valores inferiores à 10 K; e na liga dopada, Cavalcante [1] fez medidas de magnetização por SQUID). Com o fato dos resultados da liga pura ou dopada apresentarem a mesma fase magnética, temos maior facilidade na análise de nossos resultados. No mesmo sentido de verificar o desempenho da DFT nos cálculos de estruturas magnéticas, simulamos as fases B e C do HoAg num cálculo com acoplamento spin-órbita, apesar dos bons resultados apenas com a polarização de spin.

- **Montagem e simulação das células magnéticas**

Para a montagem das estruturas magnéticas B e C do HoAg e NdAg, seguimos o mesmo procedimento de geração das células cristalinas descritos na seção 4.1 (independente de usarmos aqui a liga de HoAg, as características de confecção das células são as mesmas). A célula primitiva dos compostos RAg que montamos é cúbica de corpo centrado (FIG. 4.1). Podemos representar a fase ferromagnética (B) por meio de um célula cristalina exatamente igual a célula primitiva. Na fase C, montamos uma supercélula tetragonal - obtida por meio de 2x2x1 células primitivas em cada direção - com parâmetro de rede $(\sqrt{2}a, \sqrt{2}a, a)$.

Lembremos aqui que a aproximação de tratar o composto NdAg com simetria cúbica foi usada, apesar de experimentalmente (Buschow em [5]) termos dois parâmetros de rede (simetria tetragonal). Isso é um facilitador na construção das diversas células cristalinas (nos vários volumes), pois temos apenas um parâmetro de rede a ser alterado quando desejamos mudar o volume de uma célula cristalina. Acreditamos que tal aproximação não mudará nossos resultados, principalmente porque a razão $c/a = 0,996$ - obtida por Buschow em [5] - está muito próxima de 1, implicando em uma diferença pequena entre os dois parâmetros de rede experimentais.

Apenas para o HoAg, fizemos as células que representam as estruturas A e G. A célula cristalina correspondente a estrutura magnética A é gerada por 1x1x2 células primitivas em cada direção, com parâmetro de rede $(a, a, 2a)$; ela apresenta características similares à supercélula da fase C: tendo 16 operações de simetria, 4 átomos (3 inequivalentes) e momentos magnéticos dos dois átomos de Ho apontados em sentidos opostos. Já fase G apresenta 2x2x2 células primitivas, implicando numa supercélula cúbica (de parâmetros de rede duas vezes maior que o da célula cristalina da fase B) com 4 átomos (2 de Ho e 2 de Ag) e 48 operações de simetria, seu volume é 2 vezes maior que aquele da fase B (do HoAg); tendo 3 átomos inequivalentes (sendo 1 de Ag e 2 de Ho); os momentos magnéticos dos átomos de Ho foram orientados antiferromagneticamente.

Agora descreveremos aspectos particulares das simulações de cada uma das ligas:

- **HoAg**

O parâmetro de rede experimental do HoAg usado para montar as quatro células cristalinas iniciais é $a = 3,593 \text{ \AA}$, retirado do trabalho de Morin [6]. Devido a contração lantanídica, a liga de HoAg tem parâmetro de rede menor que as ligas de GdAg e NdAg. Portanto, para uma mesma fase magnética, o volume no espaço recíproco da célula cristalina do HoAg é maior que aqueles encontrados nas ligas de GdAg e NdAg. Assim, um número maior de pontos- k é necessário para a liga de HoAg. Propomos que o número ideal de pontos- k para a fase B - nos baseando nos valores encontrados na seção 4.1 -, na rede recíproca e na zona irreduzível de Brillouin são: 4000 e 288, respectivamente. Para outras fases A, C e G esses valores em seqüência tornam-se: 2100 e 144; 1900 e 168; 600 e 29.

Em todos os cálculos os raios das esferas "*muffin-tin*" foram iguais, valendo para o átomo de Ag $\rightarrow 2,3 \text{ \AA}$ e para o Ho $\rightarrow 2,7 \text{ \AA}$.

Fizemos as simulações com polarização de spin, partindo da célula cristalina mais simples e fomos até a mais complexa, isso significa que começamos da fase B, passando pela A e C, e terminamos na fase G. Todas elas convergidas por meio de uma diferença $\leq 10^{-4}$ nas energias da célula cristalina entre dois ciclos autoconsistentes subsequentes. Obser-

vamos que usando tal critério não implica em uma boa convergência na carga eletrônica. Cálculos convergidos na carga eletrônica consomem mais tempo computacional, contudo são mais precisos (por isso usamos esse critério de convergência em algumas simulações das estruturas magnéticas e nos cálculos dos campos hiperfinos no Ce).

Posteriormente aos primeiros resultados com polarização de spin, escolhemos as células magnéticas das fases B e C para repetir seus cálculos considerando o efeito spin-órbita - também iniciando do parâmetro de rede experimental. Assim, pudemos verificar que as curvas obtidas das duas maneiras apresentam formas semelhantes (FIG. 4.9 e 4.10). Nos cálculos com acoplamento spin-órbita temos maior precisão nos valores das energia encontradas; e em complemento a isso, convergimos tais simulações com uma diferença de carga eletrônica entre duas iterações $\leq 10^{-5}$. As simulações convergidas na carga apresentam também pouquíssima variação na energia de um ciclo a outro (sendo essa variação na energia da mesma ordem de grandeza da variação na carga em ciclos subsequentes). No aspecto estrutural da célula cristalina, a fase C praticamente não muda na simulação com o acoplamento spin-órbita; já a fase B apresenta redução no número de operações de simetria (caindo de 48 para 16) na célula cristalina.

Nos cálculos spin-polarizados, variamos o volume de duas em duas unidades, iniciando em 90% até 118% com relação ao volume obtido por meio do parâmetro de rede experimental. Já nas simulações com o acoplamento spin-órbita, o volume foi alterado de 1 unidade entre os valores 99% a 112% do "volume experimental" (resultante do parâmetro de rede experimental) - a partir daqui esse volume será chamado no texto de V_0 . Determinamos a energia em cada um desses dois conjuntos de cálculos e desenhemos os gráficos de energia por volume.

• NdAg

Para essa liga usamos somente duas fases magnéticas, B e C. Suas respectivas células cristalinas foram montadas, da forma já descrita no texto, com parâmetro de rede $a = 3,712 \text{ \AA}$, retirado do trabalho de Buschow [5].

Os raios das esferas "*muffin-tin*" em ordem para Ag e Nd valem $2,2 \text{ \AA}$ e $2,9 \text{ \AA}$.

O número de pontos- k empregado foi o mesmo que encontramos no processo de otimização, 3400 para fase B e 1900 para a C. Com respectivamente, 288 e 168 pontos- k na zona irreduzível de Brillouin.

Todas as simulações dessa liga foram convergidas na carga, pois precisamos de boa precisão. O valor usado para a diferença de carga da célula cristalina entre dois ciclos foi $\leq 10^{-5}$.

Iniciamos a partir das simulações com polarização de spin mais acoplamento spin-órbita. O volume foi variado de 98% até 115% em relação V_0 . Para a fase B o volume foi mudado de 1% em 1%; na C (como já conhecíamos a região provável de mínimo), ele foi variado de duas unidades e perto do mínimo alteramos essa variação a 1%.

Com as curvas de energia por volume obtidas com acoplamento spin-órbita, entendemos que o uso da DFT+U poderia ser importante. E assim, desenvolvemos um outro conjunto de cálculos com os aspectos idênticos aos cálculos iniciais, adicionando o MPO.

Observamos, em geral, nesses cálculos de DFT+U, para ambas as fases, que a matriz densidade eletrônica da camada $4f$ do átomo de Nd não muda muito, independentemente da variação do parâmetro de rede da célula cristalina e da estrutura magnética usados.

O volume nos cálculos dentro da DFT+U foi variado de 96% até 118% com relação ao volume obtido por meio do parâmetro de rede experimental. Aqui fizemos ao contrário, começamos pela fase C, por isso, em cálculos sucessivos a diferença entre os volumes é de 1% (de V_0). Tal como feito com NdAg sem MPO (só que com a C), agora a fase B teve intervalos de 2% nas regiões anterior e posterior ao mínimo e de 1% na faixa mais negativa da curva.

4.3 Resultados e Discussões

Para compararmos as energias de células cristalinas com número de átomos diferentes (implicando em faixas de energias bem distintas), precisamos definir um critério. Então, tomamos o número de átomos da célula cristalina correspondente a fase B (que tem 2

átomos) como padrão. De modo prático, isso significa que as energias das outras três células foram divididas por um fator característico de cada uma das fases. Esses fatores foram determinados por meio da razão entre os números de átomos de cada uma das três células por 2 (que é quantidade de átomos da célula cristalina da fase B) - $f = \text{número de átomos da fase} \div 2$. Portanto, nos gráficos, as energias das células cristalinas A, C e G foram divididas pelo fator: $f_A = f_C = f_G = 2$ - por acaso essas três estruturas magnéticas apresentam o mesmo número de átomos em suas células cristalinas; e para fase ferromagnética, $f_B = 1$. O processo descrito foi aplicado em ambas as ligas.

Usando a fase B como padrão, aumentamos o rigor em nossos resultados, pois as diferenças nas energias das fases são diminuídas. Para deixarmos mais evidente isso, peguemos um exemplo ilustrativo: suponhamos que para os volumes das células cristalinas originadas do parâmetro de rede experimental, nos cálculos das fases B e C do NdAg, tenhamos obtido as energias 3,2 Ry e 6 Ry, a primeira para a fase B e a segunda para a C; se dividíssemos o valor da fase antiferromagnética por 2 (fator $f_A = 2$) teremos 3 Ry, com isso a diferença entre os valores de energia é de 0,2 Ry; de forma contrária, multipliquemos a fase B por 2, assim a diferença na energia aumentaria de 0,2 Ry para 0,4 Ry. Com isso, vemos que se em algum conjunto de cálculos, as curvas das fases magnéticas apresentam energias muito próximas (pequenas diferenças nas energias de cada volume simulado), como na primeira condição de nosso exemplo, elas já não o serão no segundo caso. E portanto, isso pode atrapalhar à análise de um problema "sensível" (mascarando a "real" diferença nas energias das fases); como é o caso das estruturas B e C do composto de NdAg.

A maioria e mais importantes considerações foram feitas de forma visual nas curvas de energia por volume.

Em todos os gráficos, o eixo das abscissas representa a variação do volume em porcentagem do volume obtido pelos parâmetros de rede experimentais; o traço vertical em $x = 100\%$ corresponde ao volume "experimental" (V_0). Já o eixo das ordenadas mostra a energia de um dado volume (que é sempre negativa) mais o valor da maior energia em

módulo ($E_{\text{mínimo}}$) daquele conjunto de cálculos³ - por isso chamaremos esse eixo de ΔE ($=\{|E_{\text{mínimo}}| \div f + E\}$, na qual E é a energia obtida para um volume e f é um dos fatores: f_A, f_B, f_C e f_G). A grandeza $E_{\text{mínimo}}$ é usada em todas as fases pertencentes a um mesmo conjunto de simulações, independente da estrutura magnética de sua origem;

Adiante estão representadas os gráficos do composto de **NdAg**.

Verificamos na FIG. 4.7 uma pequena diferença nas energias das curvas. Porém, a fase C (triângulos vazados) mostra energias menores em comparação à fase B (quadrados cheios) em praticamente todos os pontos, isso está realçado no gráfico pequeno (fiquemos atentos nesse gráfico à escala de ΔE , a diferença entre as curva é muito pequena). A maior energia em módulo ($E_{\text{mínimo}}$) usada em ΔE foi obtida com fase C no volume de 108%;

Como dito antes, se tivéssemos usado uma outra fase como padrão (ou invés da B) para a comparação das energias, não veríamos as curvas das fases B e C tão próximas.

³Entenda-se que o termo "conjunto de cálculos" tem o mesmo sentido anterior, as simulações que têm características semelhantes formam um mesmo conjunto, sendo suas curvas apresentas em um único gráfico.

Figura 4.7: Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas B e C da liga NdAg pela porcentagem do volume experimental. O mínimo da curva (região envolta por uma elipse) é realçado no gráfico menor. Cálculo com polarização de spin e acoplamento spin-órbita.

Para observar diretamente o efeito da correlação entre os elétrons da camada $4f$ do átomo Nd, fizemos as simulações dentro da DFT+U; chegando ao gráfico (FIG. 4.8):

Figura 4.8: Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas B e C da liga NdAg pela porcentagem do volume experimental. O gráfico menor representa a região de mínimo, que está contida no retângulo. Cálculo com polarização de spin, acoplamento spin-órbita e polarização orbital da camada $4f$ dos átomos de Nd.

Verificamos que as energias de separação das curvas (FIG. 4.8) são maiores; confirmando a estrutura magnética $(\pi, \pi, 0)$ como fase magnética do estado fundamental do composto de NdAg puro, tal como mostrado por Buschow em [5]. O volume mínimo é em demasiado aumentado, como está claramente evidenciado no gráfico pequeno na FIG. 4.8.

Com essas curvas é possível explicar a principal motivação desse capítulo: o fato de a liga de NdAg dopada com ^{140}Ce mostrar experimentalmente comportamento ferromagnético à baixa temperatura (trabalho de Cavalcante [1]). Como nos dois gráficos (FIG. 4.7 e 4.8) observamos que as curvas são muito parecidas e próximas, acreditamos que com a introdução do átomo de ^{140}Ce na célula cristalina ocorre uma mudança no estado fundamental magnético do composto. Pois, o Ce (mesmo em pequeníssima quantidade) ocupará o sítio de um átomo de Nd (tal como dito por Cavalcante [1]) e a energia do cristal com essa troca sofrerá uma pequena variação; todavia, suficiente para induzir a nova estrutura magnética $(0, 0, 0)$.

A única diferença na energia da célula cristalina das fases B e C vem exatamente do aspecto magnético, pois elas se diferenciam apenas pelo acoplamento distinto dos spins atômicos da rede (a fase B é ferromagnética, enquanto A é antiferromagnética). A interação de troca entre spins (atômicos) localizados e separados (no modelo RKKY) pode ser escrita pelas seguintes equações - fórmulas 1 e 2 do trabalho de Mattis [33]:

$$H = \sum_i \sum_{i \neq j} J(R_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

R_{ij} é a distância interatômica e J é o acoplamento efetivo entre os spins (chamada de interação RKKY ou ainda integral de troca), que é proporcional à:

$$J(R_{ij}) \propto [-2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})],$$

na qual, k_F representa o vetor de onda de Fermi.

Com essas equações, numa análise qualitativa, observamos que o composto de NdAg puro apresenta o acoplamento efetivo J bem pequeno e seu sinal é trocado em relação ao composto dopado com o átomo de ^{140}Ce . No composto puro que é antiferromagnético (o produto escalar dos spins é negativo) o acoplamento efetivo é positivo e

quando existe a dopagem J passa a ser negativo, pois a fase magnética foi mudada, agora o produto escalar entre spins dos átomos magnéticos é positivo (ferromagnético). Dizemos que J é pequeno (e positivo) na liga pura, pois apenas uma pouca quantidade de átomos de ^{140}Ce introduzida no composto foi suficiente para mudar seu sinal, devido basicamente às alterações nas distâncias interatômicas e no número de elétrons do cristal (implicando numa mudança de k_F). Como veremos nas curvas das fases magnéticas do HoAg, J provavelmente assume valores maiores (positivos).

Portanto, nos cálculos do CHM no átomo de Ce no composto de NdAg a supercélula ferromagnética terá maior atenção, porque estará em acordo com os resultados experimentais da liga dopada.

Mesmo fazendo a aproximação de tratar o composto de NdAg como um cubo, conseguimos reproduzir os resultados experimentais e explicar a diferença nas estruturas magnéticas encontradas na liga pura ou dopada. Se ao contrário disso, tivéssemos montado uma célula primitiva tetragonal (como é a real estrutura cristalina desse composto, mostrado por Buschow em [5]) para os cálculos, acreditamos que chegaríamos aos mesmos resultados; talvez apenas com volume mínimo das curvas mais próximos de V_0 e as diferenças nas energias das fases B e C sendo mais realçadas.

A seguir são mostrados os gráficos obtidos para da liga de **HoAg**.

Figura 4.9: Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas A, B, C e G da liga HoAg pela porcentagem do volume experimental. Cálculo com polarização de spin.

Figura 4.10: Gráfico da variação relativa de energia das células cristalinas representantes das fases magnéticas B e C da liga HoAg pela porcentagem do volume experimental. Cálculo com polarização de spin mais acoplamento spin-órbita.

No primeiro gráfico estão representados os cálculos com polarização de spin.

A fase G não apresentou uma curva suave como as outras, sua variação de energia por volume não teve o comportamento similar a uma parábola, isso impossibilita qual-

quer análise importante. Assim, não consideraremos de fato essa estrutura como sendo concorrente ao estado fundamental magnético do HoAg. Porém, ela apresenta a menor energia desse conjunto de cálculos, por isso usamos para plotar os gráficos esse valor como $E_{\text{mínimo}}$. Talvez, reexecutando o cálculo da fase G com "boa" convergência na carga ($\leq 10^{-5}$) tenhamos uma curva melhor; entretanto, imaginamos que ela ainda não será o estado fundamental do composto de HoAg determinado teoricamente, pois os resultados experimentais dessa liga e das outras não indicam essa possibilidade e o composto de HoAg tem a mesma quantia de elétrons de condução que as outras ligas (que tem a fase A como estado magnético fundamental) - segundo Mattis [33], os elétrons de condução (em compostos que apresentem ordenamento magnético por interação indireta) são um fator determinante da fase magnética.

Portanto, negligenciando os pontos desorganizados da estrutura G, a energia da fase C é evidentemente menor que a das outras (igualmente ao que acontece com o NdAg).

No segundo gráfico, fizemos as simulações com acoplamento spin-órbita somente nas fases B e C. Nesses cálculos as mesmas características verificadas na figura anterior são vistas, apenas com uma maior diferença relativa entre as curvas, determinando a fase C como a mais provável para a liga de HoAg. A integral de troca (J) do composto de HoAg é positiva como no caso do NdAg (os dois compostos apresentam experimentalmente a fase A), porém ela assume um valor maior no composto de HoAg, pois a dopagem com o átomo de ^{140}Ce não muda a sua fase magnética do estado fundamental.

Dessa forma, nossos resultados estão de acordo com os trabalhos de Morin [6] (difração de nêutrons) e Cavalcante [1] (magnetização); mostrando a estrutura $(\pi, \pi, 0)$ como sendo a fase magnética do estado fundamental do composto de HoAg.

Na tabela a seguir (TAB. 4.1) é mostrado para as duas ligas (em seus vários conjuntos de cálculos) uma compilação das energias mínimas alcançadas em cada uma das células cristalinas das fases magnéticas. Entenda-se aqui energia mínima como àquela mais negativa de cada uma das fases e não dos conjuntos de cálculos; os valores que estão acrescidos de asterisco correspondem aos mínimos de energia dos conjuntos de simulações nos quais estão inseridos, esses números representaram $E_{\text{mínimo}}$ (na fórmula de ΔE) que

foram usados para a confecção dos gráficos. Os termos em negrito representam a fase magnética fundamental de cada um dos conjuntos de cálculos.

Tabela 4.1: Volumes e energias mínimos para as várias estruturas magnéticas alcançados nos diferentes cálculos das ligas HoAg e NdAg.

Liga	Tipo de Cálculo	Fase	Volume mínimo (% de V_0)	Energia mínima (Ry)
HoAg	sp	A	102	-71783,482199
		B	100	-35891,734827 ^a
		C	108	-71783,592086
	so	G	110	-71783,592842 ^{b*}
		B	107	-35891,857885 ^a
		C	107	-71783,726705*
NdAg	so	B	108	-29894,796313
		C	108	-59789,593032*
	so+U	B	115	-29894,669368
		C	115	-59789,370801*

a - Esses valores são aproximadamente a metade dos outros, porque as fase B apresenta 2 átomos (metade das outras fases).

b - Esse valor da fase G é o mínimo de energia no conjunto dos cálculos spin-polarizados do composto de HoAg, mas essa estrutura não foi considerada como estado magnético fundamental.

Usando a TAB. 4.1 existe maior facilidade na retirada de algumas informações complementares. Por meio dos gráficos e tabela, temos estas principais observações:

- nos 4 conjuntos de cálculos sempre encontramos a estrutura magnética C - $(\pi, \pi, 0)$
- como o estado magnético fundamental mais provável, assim estamos em acordo com as referências experimentais (artigos de Buschow e Morin);

- excluindo-se os cálculos com o MPO, a fase C tem seu mínimo, em ambas as ligas, localizado em uma região muito bem definida, nos pontos 107% ou 108%. Como aqui estamos tratando de átomos pesados, entendemos que esses volumes superestimados podem estar dentro do erro associado ao GGA usado;
- no gráfico do NdAg com o MPO confirmamos a fase antiferromagnética C no volume mínimo de 115%, agora, com maior nitidez, porque claramente o uso da mesma fornece uma maior separação entre as fases B e C.
- de maneira peculiar as curvas A e B do HoAg apresentaram menor energia exatamente no volume experimental e a 2% de V_0 , respectivamente. Isso pode até ser um indicativo que os cálculos apenas com polarização de spin superestimem menos o volume;
- não pudemos fazer observações mais criteriosas na curva G do composto de HoAg. Essa curva provavelmente reflete a instabilidade da estrutura G para esse composto;
- verificamos que existe uma diminuição significativa nos valores das energias (sempre na primeira casa depois da vírgula) quando passamos dos cálculos do HoAg apenas spin-polarizados para aqueles com o acoplamento spin-órbita (observemos as fases B e C na TAB. 4.1), e o mesmo ocorre entre os cálculos do NdAg (as simulações com acoplamento spin-órbita mais o MPO apresentam energias menores que os cálculos somente com o acoplamento spin-órbita).

Capítulo 5

Determinação do Campo Hiperfino Magnético no átomo de Ce nos compostos de GdAg e NdAg

5.1 Metodologia e Procedimento

O cálculo do campo hiperfino magnético no átomo de Ce, introduzido como sonda no lugar de uma terra rara nas supercélulas dos compostos de GdAg e NdAg, foi realizado usando o método da polarização orbital (DFT+U) - descrito no capítulo 2. Com isso, o elétron da camada $4f$ do Ce pode ser alocado de várias formas nessa camada (preenchendo seus diferentes sub-estados), usando critérios que achamos apropriados. Assim, é possível variar o momento angular orbital da camada $4f$ do átomo de Ce. Daí, podemos mudar significativamente os valores da componente orbital do CHM, pois pela equação (3.12) vemos a dependência direta do campo com o momento angular da camada. Como nas terras raras o campo hiperfino magnético orbital é a principal componente do CHM total, esse automaticamente será muito influenciado por qualquer alteração na contribuição orbital.

Descreveremos nesse capítulo a procura pelo estado $|l\ m_l\rangle$ do elétron da camada

4*f* do Ce, tal que encontremos nos cálculos de campo hiperfino magnético resultados similares aos experimentais - obtidos nos trabalhos [1] e [27] de Cavalcante.

A camada 4*f* possui (número quântico secundário) $l = 3$, implicando em $m_l = (2l + 1) = 7$ sub-estados passíveis de serem populados por elétrons (sem considerar o spin). A seleção dos sub-estados a serem ocupados pelo único elétron 4*f* do átomo de Ce foi feita usando a regra de Hund.

Apesar da regra de Hund valer para átomos livres, devido a característica interna da camada 4*f* (implicando que ela não participa significativamente das ligações químicas), acreditamos que ela possa ser empregada como uma primeira aproximação em nossos estudos na tentativa de identificarmos na medida do possível o estado eletrônico fundamental do átomo de Ce¹ (mesmo estando numa matriz de RAg). A regra de Hund é composta por 3 partes; como estamos tratando da camada 4*f* do átomo de Ce (que tem um único elétron); podemos aqui enunciar com nossas palavras somente alguns aspectos da regra²:

... - "no estado fundamental, as projeções dos momentos angulares orbital e de spin devem ser obrigatoriamente antiparalelos, com cada um deles assumindo o maior valor possível, implicando num menor valor em módulo do vetor momento angular total."

Portanto, o sub-estado $m_l = -3$ deve ser o preferido pelo elétron 4*f* do Ce. Porém, não estamos tratando exatamente de um átomo livre, e no intuito de encontrarmos os valores experimentais do CHM, executamos um total de 4 cálculos (respeitando o antiparalelismo do momentos angulares) que englobam todos os estados permitidos para esse elétron. Iniciamos com os sub-estados $m_l = -3$, passando por $m_l = -2$, depois $m_l = -1$ e por fim $m_l = 0$, para as supercélulas antiferromagnéticas de GdAg e NdAg (montadas usando a estrutura magnética $(\pi, \pi, 0)$) e para a supercélula ferromagnética de NdAg; obviamente, todas dopadas com o átomo de Ce. Pela regra de Hund, os outros 3 sub-estados ($m_l = 3, 2, 1$) não são permitidos ($\vec{L}_z$ e $\vec{S}_z$ têm a mesma direção).

Um processo similar ao usado por nós para calcular o CHM com a polarização

¹A camada 4*f* por ser incompleta define o estado atômico fundamental do átomo de Ce.

²Decidimos escrever apenas informações mais importantes da Regra de Hund. Kittel [24] e Guimarães [2] escrevem a regra completa.

orbital foi feito no artigo de Cottenier [19], no qual os CHM de todas as terras raras em uma matriz de Fe foram determinados. Nesse trabalho o autor discute as dificuldades em se trabalhar com a DFT+U.

Nesse capítulo, quando citarmos os compostos de GdAg e NdAg já estará subentendido que suas supercélulas estão com o átomo de Ce e sempre que escrevermos sobre o CHM estamos nos referindo ao campo no átomo de Ce. Começamos o trabalho pelo composto de GdAg e depois fizemos cálculos para as supercélulas ferro e antiferromagnética da liga de NdAg. Houve a necessidade de trabalharmos com células cristalinas formadas por muitos átomos, pois, na tentativa aproximada de tratar o átomo de Ce como sonda (reproduzindo assim o experimento desenvolvido por Cavalcante em [1]) precisávamos "diluí-lo" dentro das supercélulas montadas.

O comportamento do CHM no átomo de ^{140}Ce igual ao que vimos nas ligas RAg (Cavalcante [1] e [27]) já foi observado em alguns compostos. Abaixo serão discutido rapidamente estes trabalhos.

No artigo de Thiel [34], foi visto pela primeira vez o desvio (aumento) do CHM no átomo de ^{140}Ce com relação à função de Brillouin³. Nesse trabalho, o ^{140}Ce foi colocado como sonda na liga pura hexagonal de Gd; PAC foi a técnica usada para medir o CHM. O autor tenta explicar o fato do ^{140}Ce mostrar seu CHM bem mais baixo do que apresenta quando está livre com valência 3+, por meio de dois efeitos: (1) a valência do ^{140}Ce oscila no tempo entre os 3+ e 4+ (considerando uma perda variável no tempo de parte do elétron 4*f* para a banda de condução), com a ionicidade de 3,70 elétrons; e, (2) a redução do momento angular orbital da camada 4*f* pelo campo elétrico cristalino. Apesar do trabalho de Thiel não discutir sobre a forma de orientação do elétron 4*f* do ^{140}Ce , ele indica que esse elétron se mantém temporariamente na banda condução; sendo assim, tal efeito é similar à polarização que se dá na camada 4*f* do ^{140}Ce quando nas ligas RAg

³Na verdade o autor mostra uma curva de frequência de Larmor por temperatura. Como o CHM é diretamente proporcional a esse frequência, o comportamento dessa curva de frequência reflete o do campo. Em seguida citaremos trabalhos que mostram curvas de frequência ou campo por temperatura, mas nós não faremos distinção, falando sempre em CHM.

(interação indireta entre o Ce e Gd).

No trabalho de Mestnik-Filho [35], o composto CeMn_2Ge_2 apresenta comportamento do CHM no ^{140}Ce com a temperatura igual ao descrito no parágrafo anterior. Nesse composto a polarização da camada $4f$ do ^{140}Ce se dá pela interação direta entre os orbitais $5d$ da terra rara com o $3d$ do Mn, não ocorrendo nenhuma interação entre os átomos de ^{140}Ce .

Todavia, existem outros trabalhos que mostram o CHM no átomo de ^{140}Ce seguindo a função de Brillouin. As ligas ou compostos estudados neles são:

- GdNiIn - desenvolvido por Lapolli [36]
- GdNi₂ - desenvolvido por Carbonari [37]
- GdCo₂ - desenvolvido por Mestnik-Filho [38]

Em todos eles o átomo de ^{140}Ce foi colocado como sonda, ocupando o sítio de Gd. O CHM foi determinado por PAC. Todos os autores indicam que o CHM no átomo de ^{140}Ce tem como principal contribuição o campo de contato e o elétron camada $4f$ está na banda de condução ou hibridizado. Nos compostos de GdNiIn e GdNi₂ o ordenamento magnético se dá por interação indireta; já no GdCo₂ ocorre interação entre os orbitais $5d$ da terra rara com o $3d$ do Co; nesse trabalho o autor também faz cálculos de primeiros princípios, determinando valores bem baixos para o campo orbital.

Em nenhum dos trabalhos os valores máximos de CHM se aproximam significativamente do módulo do campo obtido para o Ce^{3+} livre.

- **Montagem e simulação das supercélulas**

Os parâmetros de otimização da base APW+lo empregados aqui foram determinados no capítulo anterior, usando as ligas puras de GdAg e NdAg. Considerando que, se a rede real é maior (por exemplo, supercélulas dopadas com o átomo de Ce) a rede recíproca é menor, e dessa forma necessitam de menos pontos- k . Por isso, nós fizemos proporções entre as quantidades de pontos- k das células cristalinas montadas para as ligas puras e

dopadas, chegando para as supercélulas antiferromagnéticas ao número de 200 pontos- k (GdAg e NdAg) e à ferromagnética 400 (NdAg), respectivamente, as zonas irreduzíveis de Brillouin tiveram 24 e 40 pontos- k . Usamos $R_{mt}K_{max} = 8$ em todos os cálculos. Como energia de separação dos estados de caroço e valência usamos o valor de -6,0 Ry. Tal como nas simulações dos compostos de HoAg, GdAg e NdAg no capítulo anterior, orbitais locais foram adicionados automaticamente pelo código para tratar alguns dos estados das terras raras e Ag (5s e 5p nas terras raras e 3p na Ag).

A supercélula ferromagnética de NdAg foi confeccionada a partir de 2x2x2 células primitivas de 2 átomos em cada direção; seus parâmetros de rede são $(2a, 2a, 2a)$, no qual a é o (maior) parâmetro de rede experimental, retirado do artigo de Buschow [5]. A supercélula tem: 16 operações de simetria (inclusive inversão); 16 átomos, sendo 7 inequivalentes (6 de terras raras e 1 de Ag), na qual, 1 átomo de Nd foi trocado por 1 Ce. Com essa célula montada, nos certificamos que átomos da sonda (de supercélulas células distintas) não se "enxergariam", com várias camadas dos átomos de Nd e Ag entre eles. Como a supercélula apresenta 16 átomos e a célula primitiva (FIG. 4.1) apenas 2, fizemos uma proporção entre elas para determinar o número de pontos- k ideal à supercélula, nela dividimos o número de pontos- k da célula primitiva (3400) por oito (razão entre os números de átomos das células), chegando no valor aproximado⁴ de 400 pontos- k . Os raios das "muffin-tins" são idênticos para os átomos de Nd e Ce, valendo 2,9 Å e para a Ag 2,2 Å.

Nos cálculos antiferromagnéticos das ligas de GdAg e NdAg, usamos como "supercélula primitiva" aquela correspondente à fase magnética C das ligas puras - explicada com detalhes durante o capítulo anterior -, ela apresenta 4 átomos. Aqui, as supercélulas são formadas por 2x2x2 células (da fase C pura) em cada direção, tendo 16 operações de simetria (inclusive inversão), com 32 átomos (sendo 16 de cada espécie) e 10 inequivalentes (dois conjuntos de átomos de Ag e o resto de terra rara). Os parâmetros de rede das supercélulas escrito em termos dos parâmetros de rede experimentais (a) das duas ligas

⁴Não usamos o número exato dessa divisão (425), pois a zona irreduzível de Brillouin ficaria como a mesma quantidade de pontos- k (40) gerada pelos 400 pontos- k da rede real.

(retirados das referências, $[28] \rightarrow \text{Gd}$ e $[5] \rightarrow \text{Nd}$) são $(2\sqrt{2}a, 2\sqrt{2}a, 2a)$. Em suas respectivas supercélulas, os átomos de Gd e Nd tiveram os momentos magnéticos orientados antiparalelamente (resultando em antiferromagnetismo). Depois, substituímos um dos 16 átomos de Gd ou Nd por um de Ce. Com esse tipo de supercélula nenhum dos vizinhos próximos à sonda é um próprio átomo de Ce. Como descrito para supercélula ferromagnética, definimos o número de pontos- k por meio da razão entre o número de átomos das células cristalinas das ligas pura e dopada. À supercélula de GdAg, usamos como raio das "muffin-tins" 2,8 Å e 2,2 Å, respectivamente, para as terras raras e Ag.

Um cálculo inicial foi feito para as duas ligas. Nele não interferimos na forma de preenchimento eletrônico dos sub-orbitais da camada $4f$, deixando o cálculo convergir para o sub-estado de menor energia (segundo a DFT+U, que não é totalmente *ab initio*). Posteriormente, editamos a matriz densidade eletrônica da camada $4f$, populando primeiramente o estado $m_l = -3$, convergindo os cálculos e determinando todas as componentes do CHM. Tal processo foi executado aos outros 3 sub-estados, na seguinte sequência: $m_l = -2$, $m_l = -1$ e $m_l = 0$. Começamos esses conjuntos de cálculos com a liga de GdAg e depois fomos para o composto de NdAg ferro e antiferromagnético.

Os cálculos da supercélula antiferromagnética de NdAg mostraram grande dificuldade de serem convergidos. Mesmo após muito ciclos autoconsistente (nos quais usamos técnicas que melhoram as iterações, mas diminuem a velocidade), péssimas convergências na carga eletrônica foram vistas para os 4 sub-estados m_l em relação às outras supercélulas. Com isso, aumentamos a confiança em nossas simulações, pois, nem se quer conseguimos convergir os cálculos com a fase magnética que não está em acordo com o resultado experimental da liga dopada com o Ce e também a mudança no estado magnético fundamental da liga ocorrida entre suas formas pura e dopada foi uma situação totalmente plausível segundo nossos resultados, contidos no capítulo anterior (notadamente vemos isso pela FIG. 4.7). Portanto, os resultados de CHM do Ce na supercélula antiferromagnética de NdAg não são relevantes, sendo sua apresentação desnecessária.

O critério de convergência foi o mesmo para todos os conjuntos de cálculos, sendo estabelecido por uma diferença de $\sim 10^{-6}$ na carga eletrônica da supercélula entre uma

iteração e outra. Porém, para maioria dos cálculos, atingimos convergência entre os valores $(1,73 \text{ a } 8,9) \times 10^{-5}$; e, apenas em alguns casos chegamos ao valor de 10^{-6} . Usamos o parâmetro $U_{ef} = 0,55 \text{ Ry}$ ($U = 0,6 \text{ Ry}$ e $J = 0,05 \text{ Ry}$). Aqui utilizamos $J = 0,05 \text{ Ry}$ (aproximadamente 10% de U , como as referências sugerem), porque pensamos que o parâmetro de troca possa ser mais importante nesse cálculo do que naqueles do capítulo 4 (nos quais $J = 0$).

Nos certificamos se o momento magnético ($\vec{\mu}$) e a projeção do momento angular orbital (L_z) da "muffin-tin" do átomo de Ce estavam mantendo seus valores específicos (originados do sub-estado inicial das simulações). Em outras palavras, verificamos durante os ciclos autoconsistente se a matriz densidade da camada $4f$ não estava mudando significativamente em relação ao estado almejado do começo dos cálculos.

5.2 Resultados e Discussões

Para facilitar a visualização das tabelas abaixo, os campos hiperfinos de contato, orbital, de spin dipolar e total serão representados respectivamente pelos símbolos: B_c , B_{orb} , B_{dip} e B_{total} .

Os campos hiperfinos magnéticos na sonda de Ce na liga GdAg, para os vários sub-estados $4f$ do Ce são:

Tabela 5.1: Contribuições e valor total do CHM para cada um dos sub-estados m_l da camada $4f$ do átomo de Ce na liga de GdAg

m_l	L_z ($\hbar$)	Contribuição Eletrônica	$B_c^{\$}$ (T)	B_{orb} (T)	B_{dip} (T)	Soma das Componentes ‡ (T)	$B_{total}^{\&,*}$ (T)
-3	-2,91094	$4f$ oe †	13,93	-157,57 -0,25	17,48 0,54	-126,16 0,29	-125,87
-2	-1,94629	$4f$ oe	11,61	-105,76 -0,24	0,00 -2,67	-94,15 -2,91	-97,06
-1	-0,96992	$4f$ oe	10,59	-52,69 -0,31	-10,55 -4,51	-52,65 -4,82	-57,47
0	-0,00044	$4f$ oe	9,78	0,02 -0,20	-14,02 -4,62	-4,22 -4,82	-9,04

$\$$ - Contribuição originada apenas dos elétrons s .

$\ddagger$ - O campo de contato está somado os campos originados do elétron $4f$.

$\&$ - O B_{total} foi obtido somando-se as duas componentes: f e outros elétrons (oe).

$\star$ - O CHM experimental obtido por PAC ([1] e [27]) é $\simeq 70$ T à 10 K.

$\dagger$ - Contribuições para o CHM fornecidas pelos outros elétrons (oe) das camadas p e d do Ce.

Os campos hiperfinos magnéticos na sonda de Ce na liga NdAg, para os vários sub-estados $4f$ do Ce são:

Tabela 5.2: Contribuições e valor total do CHM para cada um dos sub-estados m_l da camada $4f$ do átomo de Ce na liga de NdAg

m_l	L_z ($\hbar$)	Contribuição Eletrônica	$B_c^{\S}$ (T)	B_{orb} (T)	B_{dip} (T)	Soma das Componentes † (T)	$B_{total}^{\&,*}$ (T)
-3	-2,92669	$4f$ oe †	30,60	-157,90 -0,38	17,52 2,75	-109,78 2,37	-107,41
-2	-1,95644	$4f$ oe	30,55	-105,98 -0,53	0,01 -0,36	-75,42 -0,89	-76,31
-1	-0,97878	$4f$ oe	30,69	-53,00 -0,66	-10,57 -2,18	-32,88 -2,84	-35,72
0	-0,00032	$4f$ oe	30,11	0,00 -0,60	-14,03 -2,30	16,08 -2,90	13,18

$\S$ - Contribuição originada apenas dos elétrons s .

$\ddagger$ - O campo de contato está somado os campos originados do elétron $4f$.

$\&$ - O B_{total} foi obtido somando-se as duas componentes: f e outros elétrons (oe).

$\star$ - O CHM experimental obtido por PAC ([1]) é $\simeq 62$ T à 10 K.

$\dagger$ - Contribuições para o CHM fornecidas pelos outros elétrons (oe) das camadas p e d do Ce.

Pelas duas tabelas acima (5.1 e 5.2), observamos que os valores de campo hiperfino orbital do Ce nas duas ligas são altos e similares para um mesmo sub-estado m_l , indicando comportamento localizado do elétron $4f$ do átomo de Ce nas duas ligas. Dessa forma, no zero absoluto, em qualquer um dos sub-estados m_l que represente o estado fundamental, esse elétron não está na banda de condução do cristal e nem significativamente hibridizado com algum outro estado.

Os valores da projeção do momento angular (L_z) atingidos nos cálculos foram satisfatórios, ficando próximos dos valores inicialmente almejados. Dessa forma, o módulo do campo orbital perde muito pouco em relação ao seu valor idealizado para um dado sub-estados m_l . Como vemos nas TAB. 5.1 e 5.2, o campo orbital em cada cálculo está condizente com o sub-estado, pois em ambas as ligas a diferença no valor do campo entre os cálculos é quase constante ($\simeq 52$ T).

Adiante está a tabela (5.3) com os campos hiperfinos de contato provenientes dos elétrons s de caroço e valência do átomo de Ce (inserido nas duas ligas). Lembramos que no código WIEN2k usamos a energia de $-6,0$ Ry para separar os estados eletrônicos de caroço e valência; com isso, os orbitais $5s$ e $6s$ do átomo de Ce estão contidos nos estados de valência e as camadas s mais internas fazem parte do caroço; gerando respectivamente, os campos de valência e caroço.

Tabela 5.3: Componentes do campo de contato de Fermi (originadas dos elétrons s de valência e caroço) do átomo Ce nas ligas de GdAg e NdAg para cada um dos sub-estados m_l da camada $4f$ do Ce

Liga (com Ce)	m_l	B_c Caroço (T)	B_e Valência (T)	$B_c^\dagger$ Total (T)
GdAg	-3	-35,28	49,21	13,93
	-2	-35,39	47,00	11,61
	-1	-35,18	45,77	10,59
	0	-33,61	43,39	9,78
NdAg	-3	-35,31	65,91	30,60
	-2	-35,42	65,97	30,55
	-1	-35,21	65,90	30,69
	0	-33,68	63,79	30,11

† - O campo de contato total é obtido pela soma dos campos de valência e caroço.

Se nós utilizássemos uma outra energia de separação dos estados de valência e caroço, e dessa forma a quantidade de elétrons s contidos nesses estados fosse alterada, os campos de valência e caroço assumiriam valores diferentes daqueles da TAB. 5.3. Porém, o campo de contato total continuaria o mesmo.

Antes de discutirmos os valores dos CHM experimental e teórico é importante dizer que o sinal do CHM total obtido em nossos cálculos será negligenciado, pois o sentido do campo não foi experimentalmente determinado. Quando da comparação entre os valores

de campo total nos referiremos apenas ao módulo deles.

Os campos provindos dos "outros elétrons" são em geral bem pequenos, porém tornam-se mais importantes com a diminuição do momento angular da camada $4f$ do Ce.

A temperatura mínima na qual o módulo do CHM no Ce foi determinado (por Cavalcante em [1] e [27]) é de 10 K; os valores dos campos hiperfinos "experimentais" (a essa temperatura) encontrados respectivamente para as ligas de GdAg e NdAg são: $\simeq 70$ T e $\simeq 62$ T. Relembremos aqui que a DFT é estruturada no estado fundamental - assim, efeitos de temperatura não são considerados -; e somente tendo isso em mente devemos fazer a discussão entre os resultados experimental e teórico.

Alguns artigos fazem extrapolação de curva dos dados experimentais à 0 K quando querem comparar grandezas medidas com os valores teóricos obtidos para o estado fundamental. Nas curvas de CHM por temperatura, mostradas por Cavalcante ([1] e [27]), isso não é possível; pois, as curvas de CHM não demonstram claramente o comportamento do campo para temperaturas mais baixas que a menor temperatura na qual o campo foi determinado (10 K). Contudo, pelas curvas, o decrescimento do CHM para temperaturas menores que 10 K não parece plausível, sendo bem mais razoáveis o aumento ou saturação do campo. Portanto, medidas de CHM em temperaturas mais baixas se tornam extremamente necessárias para que os campos experimental e teórico sejam melhor comparados.

Os resultados de campo para os sub-estados $m_l = -3$ e $m_l = 0$ são bem distintos dos valores experimentais, assim eles se tornam pouco prováveis na formação do estado fundamental do elétron $4f$ do Ce. No estado $m_l = 0$ isso é direto, porque quando o CHM assume valores mais altos (como aqui) a componente orbital está presente e se o momento angular da camada é zero o campo orbital também o é. Segundo a Regra de Hund, o átomo livre de Ce tem o sub-estado (da camada $4f$) $m_l = -3$ como estado fundamental, e isso pode ser comprovado por meio do alto valor de campo obtido para o átomo de Ce quando está livre (por causa da contribuição orbital) - 183 T, segundo está no artigo de Thiel [34]. Contudo, aqui e em todos os outros trabalhos que usam o átomo de Ce em algum composto formado por elementos magnéticos, o valor de CHM no Ce livre nunca foi atingido, tornando assim o sub-estado $m_l = -3$ impraticável ao Ce quando está em

algum composto magnético.

Assim, em ambas as ligas, o valor do CHM experimental está entre os resultados teóricos atingidos pelos sub-estados $m_l = -2$ e $m_l = -1$. Isso indica que em baixas temperaturas o estado fundamental do átomo de Ce está em um desses sub-estados ou numa combinação deles; isso está representado abaixo (sem considerar o spin):

$$|\Psi_{Ce}\rangle = \alpha|3, m_l = -1\rangle + \beta|3, m_l = -2\rangle \quad (5.1)$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1.$$

Identificando os valores de α e β podemos encontrar o estado fundamental do Ce e assim seu CHM.

Apesar da dificuldade ocasionada pela falta de medidas do CHM em temperaturas menores - nas quais se possa deduzir o comportamento do campo no zero absoluto -, no caso do NdAg o sub-estado $m_l = -2$ tem valor de CHM ($\simeq -76$ T) mais próximo do resultado experimental ($\simeq 62$ T) que o sub-estado $m_l = -1$ ($\simeq -36$ T), assim na liga NdAg o sub-estado $m_l = -2$ (ou pequena mistura com o sub-estado $m_l = -1$) parece corresponder ao estado fundamental do Ce. Entretanto, a liga de GdAg não nos permite maiores especulações, pois, a priori o sub-estados $m_l = -1$ tem CHM ($m_l = -1 \rightarrow \simeq -57$ T e o sub-estado $m_l = -2 \rightarrow \simeq -97$ T) mais próximo do resultado experimental ($\simeq 70$ T), porém a curva experimental de campo no Ce em função da temperatura ([1] e [27]) não apresenta tendência a diminuir. Então, não podemos concluir o estado fundamental do Ce na liga de GdAg (ficando com $m_l = -1$, -2 ou mistura de ambos).

Em nossos resultados observamos um aspecto muito importante. O campo de contato sempre tem sentido contrário ao campo orbital. As curvas experimentais de CHM feitas por Cavalcante ([1] e [27]) são crescentes, o campo hiperfino parte de zero e sempre aumenta (não tocando mais o eixo de temperatura) para temperaturas menores que as temperaturas de ordenamento magnético dos compostos (nas quais o CHM começa surgir). Portanto, desde o início da existência de campo hiperfino total no Ce, essas componentes têm sentidos opostos e o módulo da contribuição orbital é sempre maior que o módulo do campo de contato.

O campo de spin dipolar no Ce é praticamente igual em um mesmo sub-estado para as duas ligas - sendo positivo ($m_l = -3$), indo a zero ($m_l = -2$) e trocando de sinal ($m_l = -1, 0$). Isso é de se esperar, pois: primeiramente, a camada $4f$ é interna e já com certa frequência "vê" de forma parecida as estruturas eletrônicas, ainda mais em dois compostos tão similares (GdAg e NdAg); e, levando em conta a primeira parte da explicação, um mesmo sub-estado da camada $4f$ do Ce em ambas os compostos tem a distribuição espacial do elétron idêntica, pois a simetria pontual do Ce nas ligas é a mesma.

Nas duas ligas, somente o sub-estado $m_l = -2$ apresenta campo dipolar muito pequeno. Isso acontece pois provavelmente nesse sub-orbital $4f$ o spin do elétron é perpendicular ao seu raio médio de deslocamento. Dessa forma, a equação de campo de spin dipolar (3.8) vai a zero. A mudança no sinal do campo dipolar também é definida pelo ângulo entre o spin e o vetor do raio médio da camada.

O campo de contato total na liga de NdAg não se altera com a mudança do sub-estado $4f$. Já para a liga de GdAg, vemos uma mudança de 30% (assumindo o valor do sub-estado $m_l = -3$ como 100%) no campo entre os sub-estados -3 a 0; mas, nos sub-estados -2 e -1 (nos quais acreditamos estar o estado fundamental) a variação é muito menor.

Como os estados de caroço são os mesmos nas duas ligas e os orbitais s ($1s$, $2s$, $3s$ e $4s$) que fazem parte desses estados são totalmente localizados, o campo de contato de caroço tem valores praticamente idênticos ($\simeq -35$ T) nos vários sub-estados m_l de ambas as ligas. O campo de contato de valência é gerado pelos estados $5s$ e $6s$ do Ce, ele tem valores muito próximos para os vários sub-estados m_l (da mesma liga). A polarização sofrida pelos estados de valência s por meio do momento de spin da camada $4f$ é mais intensa em comparação aos estados de caroço, por isso que o campo hiperfino é sempre positivo (TAB. 5.3). O sinal dos campos (negativo para o caroço e positivo para a valência) estão condizentes com o sentido do spin (positivo) que empregamos para a camada $4f$.

Os campos de contato do Ce nas duas ligas assumem valores bem diferentes, sendo $\frac{2}{3}$ menor quando está na supercélula da liga de GdAg. Como pode ser visto pela TAB. 5.3,

essa diferença vem dos campos de contato de valência, apesar dos estados de valência do Ce em ambas as ligas serem idênticos. Acreditamos que isso ocorre pois as supercélulas têm estruturas magnéticas diferentes. O composto de NdAg é ferromagnético, dessa forma a polarização dos elétrons de condução pelos átomos não muda significativamente de uma posição cristalina para outra; já no GdAg, sua supercélula é antiferromagnética, os elétrons de condução têm seus spins oscilando no cristal. Como os elétrons 6s do Ce (e das terras raras) pertencem a banda de condução do cristal, eles sentem interações diferentes nas duas ligas, implicando num campo de contato de valência maior quando o Ce está na liga ferromagnética. Se os cálculos da supercélula antiferromagnética de NdAg com Ce tivessem convergido, provavelmente veríamos um campo de contato de valência do átomo de Ce muito parecido com o do composto de GdAg.

Aqui vale uma observação a respeito do campo de contato de caroço. É sabido que a LSDA não representa bem as funções de onda de Kohn-Sham dos estados de caroço, pois ela considera o efeito não físico da auto-interação (SI) nesses estados (obviamente, inclui-se alguns dos estados s , pois sempre farão parte do caroço); isso é responsável por falhas bem conhecidas em sistemas magnéticos (algumas listadas no capítulo 2), entre elas os valores do campo de contato de caroço são bastante sub-estimados. Apesar de aqui usarmos o GGA de PBE96 para tratar o potencial de troca-correlação, nossos valores de campo de contato de caroço podem assumir valores mais baixos que os reais pelo mesmo motivo da LSDA; mas, mesmo assim, achamos que isso não tem um papel determinante em nossos cálculos, pois variações (diminuição ou se fosse possível até um aumento) do campo de contato total somadas às outras contribuições (principalmente a orbital) não revolucionariam nossas análises sobre o possível estado do elétron $4f$ do Ce (ele continuaria entre os sub-estados -1 e/ou -2). Uma ótima discussão sobre a dificuldade da LSDA na determinação do campo de contato de caroço, por meio de cálculos comparativos dos campos hiperfinos de alguns elementos (Co, Fe, Ni e alguns compostos de Fe) gerados usando a própria LSDA e as correções de auto-interação propostas por Perdew-Zunger e Lundin-Eriksson para os estados de caroço, pode ser encontrada no artigo [39] de Nývák - nele o autor verifica que o potencial desenvolvido por Lundin-Eriksson subestima de

20 a 30% menos o módulo do campo de contato total (em comparações com a correção de Perdew-Zunger e a LSDA), dessa forma Nývák reproduz significativamente bem os resultados experimentais de campo hiperfino nos elementos estudados. Aqui salientamos que Nývák também usou o código WIEN2k, mas esse potencial de Lundin-Eriksson (livre da auto-interação) para os estados de caroço ainda não estava disponibilizado quando fizemos nossos cálculos - ele é bem recente e está provavelmente sendo submetido à vários testes.

Capítulo 6

Conclusões

Em nossos cálculos reproduzimos a estrutura magnética experimental do composto de HoAg puro, verificando claramente a fase C (que corresponde a estrutura $(\pi, \pi, 0)$) como estado fundamental magnético.

O mesmo ocorreu com o composto de NdAg puro, no qual encontramos que a fase magnética C, tal como os resultados experimentais, representa o estado fundamental. Porém, os cálculos demonstram que as fases B e C têm uma pequena diferença de energia. Isso indica que a liga dopada com o átomo de ^{140}Ce (mesmo em pequeníssima quantidade) sofre uma mudança do estado magnético fundamental, passando da fase C para a fase B. Essa proposição explica o fato de medidas de magnetização terem mostrado que o composto de NdAg dopado é ferromagnético, enquanto que quando puro tem a estrutura antiferromagnética do tipo $(\pi, \pi, 0)$.

Nos dois compostos estudados de GdAg e NdAg dopados com Ce, verificamos via cálculos de primeiros princípios que o campo hiperfino magnético total na sonda, que substitui uma terra rara na célula cristalina, é gerado principalmente por sua componente orbital, provindo do único elétron da camada aberta $4f$. Onde esse elétron encontra-se num dos estados seguintes: $m_l = -2$, $m_l = -1$ ou ainda uma combinação dos dois. No caso específico do composto de NdAg, é muito provável que o sub-estado $m_l = -2$ da camada $4f$ (em combinação com o spin do elétron dessa camada) corresponde ao estado fundamental do átomo de Ce. Já no Ce quando na liga de GdAg, não sabemos especificar

mais diretamente o estado fundamental. De qualquer forma, no estado fundamental do átomo de Ce nas ligas RAg, os resultados experimental e teórico do módulo do CHM indicam que o elétron $4f$ do Ce é localizado, não estando na banda de condução do cristal e nem hibridizado com algum outro estado eletrônico.

O sub-estado $m_l = -3$ que representa o estado fundamental do Ce livre não ocorre aqui, pois, os valores experimentais de CHM (Cavalcante em [1]) atingidos no ^{140}Ce estão bastante distintos do CHM no átomo livre.

Observamos que para o campo de contato não muito importa o sub-estado do elétron $4f$ do átomo de Ce. O campo de contato sempre é contrário à contribuição orbital, isso porque o campo de contato de valência assume valores maiores que o campo de contato de caroço. A grande diferença entre os valores dos campos de contato de valência no Ce quando está nas duas ligas tem origem no fato das supercélulas não terem sido construídas com a mesma estrutura magnética ($\text{GdAg} \rightarrow (\pi, \pi, 0)$ e o NdAg é ferromagnético).

Em confirmação ao resultado teórico do estado magnético obtido para o composto de NdAg puro, vimos que os cálculos com esse composto dopado usando a supercélula antiferromagnética C não convergiram, mostrando a instabilidade associada a essa fase magnética no composto de NdAg quando dopado.

É necessário para uma melhor comparação entre os resultados teórico e experimental, que hajam medidas de CHM no Ce nos compostos RAg em temperaturas mais baixas. Dessa forma, poderemos usar o CHM para descobrir o estado fundamental do átomo de Ce nessas ligas.

Se mesmo com medidas de CHM em temperaturas mais baixas, não possamos reproduzir os resultados experimentais do módulo do CHM usando a metodologia adotada aqui (na qual tratamos o Ce nos compostos RAg quase como um átomo livre, fundamentamos na Regra de Hund para tomarmos as diretrizes nos cálculos), temos como opção considerar os efeitos do campo elétrico cristalino (do sítio no qual o Ce estará colocado) sobre a camada $4f$. É conhecido que o campo cristalino quebra a degenerescência pela segunda vez (a primeira corresponde ao efeito spin-órbita), dessa forma poderemos montar para o elétron $4f$ do Ce estados baseados na simetria local e esses esta-

dos não necessariamente terão os momentos angulares de órbita e spin antiparalelos. Tal metodologia é recente, e foi adotada em alguns trabalhos, entre eles os de Mestnik-Filho [35] e Cottenier [40].

Bibliografia

- [1] CAVALCANTE, F. H. de M. **Estudo de interações hiperfinas magnéticas em sistemas intermetálicos RAg (R=terra rara)**. 2004. Tese (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.
- [2] GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S. **Magnetism and magnetic resonance in solids**. New York, United States: Wiley, 1998.
- [3] COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. Instituut voor Kern - en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium. 2002. ISBN 90-807215-1-4. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [4] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G.K.H.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. **WIEN2k: An Augmented Plane Waves + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**. Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Wien, Austria. 2001. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [5] BUSCHOW, K.H.J.; JONG, J.P. de; ZANDBERGEN, H.W.; LAAR, B. van. Magnetic properties of some light rare-earth compounds with CsCl structure. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 3, p. 1352-1354, 1975.
- [6] MORIN, P.; SCHMITT, D.; VETTIER, C. Squaring-up of modulated magnetic structure in HoAg and TmAg. **Journal de Physique**, v. 46, p. 39-42, 1985.
- [7] BUSCHOW, K.H.J. **Magnetic Materials**. v. 10. Holland: Elsevier, 1997.

- [8] CAPELLE, K. A bird's eye view of density-functional theory. **Condensed Matter**, p. 1-43, 2005. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>>.
- [9] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964. Section B.
- [10] KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965. Section A.
- [11] DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- [12] SINGH, D.J. **Planewaves, pseudopotentials and LAPW method**. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1994.
- [13] VIANA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S.; **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo. Brasil: Livraria da Física, 2004.
- [14] ANISIMOV, V.I.; SOLOVYEV, I.V.; KOROTIN, M.A; CZYŻYK, M.T.; SAWATZKY, G.A. Density-functional theory and NiO photemission spectra. **Physical Review B**, v. 48, n. 23, p. 16929-16934, 1993.
- [15] NOVÁK P. Notes about double-counting corrections in orbital potential: expression for total energy in LDA+U methods. 2001. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [16] NOVÁK P. Notes about crossterm (spin-up/dn in SO-calculations) corrections in orbital potential: LDA+U, energy and potencial, why there is spin nondiagonal part and what is its form. 2003. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [17] NOVÁK P. Notes about orbital potential in WIEN2k: orbital package in WIEN. 2002. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.

- [18] ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. **Physical Review B**, v. 69, p. 165107-1/165107-12, 2004.
- [19] TORUMBA, D.; COTTENIER, S.; VANHOOF, V.; ROTS, M. Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. **Condensed Matter**. A ser impresso. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0501044>>.
- [20] NOVÁK P. Notes about spin-orbit: calculation of spin-orbit coupling. 2003. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [21] OLIVEIRA, I.S.; GUIMARÃES, A.P. Interações Hiperfinas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 353-359, 2000.
- [22] KARLSSON, E.B. **Solid state phenomena**: as seen by muons, protons and excited nuclei. Oxford, Great Britain: Clarendon Press, 1995.
- [23] BLÜGEL, S.; AKAI, H.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P.H. Hyperfine fields of $3d$ and $4d$ impurities in nickel. **Physical Review B**, v. 35, n. 7, p. 3271-3283, 1987.
- [24] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5.ed. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois, 1978.
- [25] MESTNIK-FILHO, J.; PEREIRA, L.F.D.; LALIC, M.V.; CARBONARI, A.W. The Ce electronic ground state in CeMn_2Ge_2 determined by ^{140}Ce PAC spectroscopy and electronic structure calculation. **Physica B - Condensed Matter**, 2006. A ser impresso.
- [26] AMADO, M.M.; PINTO, R.P.; BRAGA, M.E.; SOUSA, J.B.; MORIN, P. Transport and magnetic properties of GdAg. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 153, p. 107-114, 1996.

- [27] CAVALCANTE, F.H. de M.; CARBONARI, A.W.; SAXENA, R.N.; MESTNIK-FILHO, J. Temperature dependence of the magnetic hyperfine field at ^{140}Ce on Gd site in GdAg. **Hyperfine Interactions**, v. 158, p. 125-129, 2005.
- [28] CHATTOPADHYAY, T.; McINTYRE, G.J.; KÖBLER, U. Antiferromagnetic phase transition in GdAg. **Solid State Communications**, v. 100, n. 2, p. 117-121, 1996.
- [29] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [30] SINHAROY, P.K.; DE, S.K.; CHATTERJEE, S. Electronic structure calculation of NdAg. **Physics Letters A**, v. 202, p. 233-236, 1995.
- [31] CABLE, J.W.; KOEHLER, W.C.; WOLLAN, E.O. Magnetic order in rare-earth intermetallic compounds. **Physical Review**, v. 136, n. 1A, p. A240-A243, 1964.
- [32] WOLLAN, E.O.; KOEHLER, W.C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic of Perovskite - Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. **Physical Review**, v. 100, n. 3, p. 545-564, 1955.
- [33] MATTIS, D; DONATH, W.E. Role of Fermi surface and crystal structure in theory of magnetic metals. **Physical Review**, v. 4, n. 128, p. 1618-1621, 1962.
- [34] THIEL, T.A.; GERDAU, E.; BÖTTCHER, M.; NETZ, G. Temperature dependence of the hyperfine field of Cerium in Gadolinium. **Hyperfine Interactions**, v. 9, p. 459-464, 1981.
- [35] CARBONARI, A.W.; MESTNIK-FILHO, J; SAXENA, R.N.; LALIC, M.V. Magnetic hyperfine interaction in CeMn_2Ge_2 and CeMn_2Si_2 measured by perturbed angular correlation spectroscopy. **Physical Review B**, v. 69, p. 144425-144431, 2004.
- [36] LAPOLLI, A.L.; CARBONARI, A.W.; SAXENA, R.N.; MESTNIK-FILHO, J. Investigation of Hyperfine Interactions in GdNiIn compound. **Hyperfine Interactions**, v. 159, p. 157-161, 2005.

- [37] CARBONARI, A.W. Comunicação oral.
- [38] MESTNIK-FILHO, J; CARBONARI, A.W.; SAITOVITCH, H.; SILVA, P.R.J. Investigation of the magnetic hyperfine field at ^{140}Ce on Gd sites in GdCo_2 . **Hyperfine Interactions**, v. 158, p. 189-193, 2005.
- [39] NÓVAK, P.; KUNES, J.; PICKETT, W.E.; KU, W.; WAGNER, E.R. Self-interaction correction and contact hyperfine field. **Physical Review B**, v. 67, p. 140403-1/140403-4, 2003. Rapid communications.
- [40] TORUMBA, D.; VANHOOF, V.; ROTS, M; COTTENIER, S. Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. **Physical Review B**, v. 74, p. 014409-1/014409-21, 2006.