

HELENA MARIA PETRILLI

**INTERAÇÕES HIPERFINAS:
CONTRIBUIÇÃO DE ABORDAGENS AB-INITIO**

SBI-IFUSP



305M810T05713

**Resenha submetida ao
Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do grau de Livre-Docente**

**São Paulo
1999**

RESUMO

Esta resenha versa sobre contribuições de cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* para o estudo de Interações Hiperfinas. Apresentamos essencialmente dois aspectos de aplicação das pesquisas nesta área interdisciplinar. As aplicações em Física Nuclear se referem à determinação de quantidades nucleares como o Momento de Quadrupolo Nuclear. As aplicações em Física da Matéria Condensada se referem à caracterização estrutural em escala atômica. Analisamos a eficiência e adequação de diferentes abordagens teóricas para o cálculo de grandezas hiperfinas e discutimos o seu "estado da arte". Procuramos demonstrar a evolução ocorrida nesta área nos últimos dez anos e discutimos as nossas contribuições.

ABSTRACT

Here we review some contributions given by *ab initio* electronic structure calculations to the understanding of Hyperfine Interactions. We essentially focus on two different aspects of this subject: a) applications to Nuclear Physics and b) applications to Condensed Matter Physics. The Nuclear Physics quantity we deal with here is the Nuclear Quadrupole Moment. The contributions to Condensed Matter Physics are related to structural characterizations on the atomic scale. We also discuss the "state of the art" on theoretical calculations of Hyperfine Quantities and make a critical review of our work on this field in the last ten years.

CAPÍTULO I

I. Introdução

O rápido avanço tecnológico no desenvolvimento de novos materiais, assistido nos últimos tempos, tem feito da física de materiais e, em particular, da metalurgia moderna, um vasto campo de pesquisa. O crescente aprimoramento de técnicas experimentais que permitem a confecção e a análise de uma ampla gama de sistemas sólidos, tem renovado e estimulado o estudo teórico dos mesmos. Novos materiais, entretanto, raramente apresentam composição estrutural simples, ou por possuírem células primitivas grandes e complicadas, ou por serem originados através da introdução de desordem local, como no caso de impurezas, ou até por ausência total de ordenamento, como no caso de sistemas amorfos. Como nos explica qualquer livro texto de física de sólidos, o estudo de um sólido é um problema complicado envolvendo em princípio um número infinito de corpos. No caso de um sistema cristalino, a aplicação do teorema de Bloch [Ashcroft 76], que aproveita a periodicidade da rede, reduz extraordinariamente o problema a ser tratado. Caso seja introduzida desordem no sistema, tanto a caracterização experimental quanto a descrição teórica dos fenômenos observados são imensamente dificultados. Sendo assim, as mais variadas propriedades interessantes, tanto do ponto de vista tecnológico quanto do acadêmico, observadas em novos materiais requer, por um lado, uma otimizada caracterização experimental e por outro, uma adequada descrição teórica. A complicada interação entre os elétrons e núcleos de um dado sólido, tão complicada e suscetível a variações conforme se façam presentes apenas pequenas variações de configurações espaciais ou de espécies químicas, origina fenômenos com naturezas e aplicações tecnológicas distintas.

As propriedades magnéticas, ópticas, condutoras e mecânicas estão intrinsecamente ligadas à química e à arquitetura de materiais. A pesquisa em física dos materiais revela também seu caráter de pesquisa básica. Citemos, por exemplo, a obtenção da *função de onda*: apesar de que, no domínio da mecânica quântica, o conhecimento dessa função num dado sistema deveria ser suficiente para o estudo de qualquer propriedade do mesmo, isso não ocorre de forma rigorosamente exata, sendo a obtenção da *função de onda*, um problema insolúvel, até hoje. Isto, porquê este problema envolve um número muito grande de corpos. Em

particular, a pesquisa na área de *estrutura eletrônica* se preocupa em descrever, da forma mais adequada e próxima da realidade, a distribuição dos estados energeticamente ocupados pelos elétrons quando sujeitos à ação de um potencial gerado por uma dada configuração espacial de átomos. Os elétrons são assim, sujeito e objeto da ação e se constituem nos agentes das ligações que regem as propriedades dos materiais. A química quântica e a física teórica dos materiais não percebem hoje outras barreiras entre si que não as de linguagens, próprias de suas comunidades que cada vez mais se entrelaçam. Não é sem motivo que assistimos no ano passado à concessão do "*prêmio Nobel*" de química a dois pesquisadores teóricos que sem dúvida colocaram as pedras fundamentais das pesquisas nesta área. Um deles, W. Kohn estabeleceu as bases da *Teoria do Funcional da Densidade (DFT)* e desenvolveu, com outros colaboradores, uma abordagem teórica capaz de tornar tratável o complicado problema de muitos corpos num sólido, reduzindo-o a vários problemas de um corpo [kohn-sham].

É importante ressaltar que em toda esta resenha tratarei somente de cálculos realizados dentro do esquema de Kohn-Sham [kohn-sham] para a DFT. É no contexto destas aproximações que devem ser entendidos os termos "*ab-initio*" ou de "*primeiros princípios*" que utilizaremos com frequência aqui, conforme à terminologia de uso corrente nesta área. Além disto, dentro do esquema de Kohn-Sham, a primeira aproximação e a mais usual é a "Aproximação de Densidade Local" (LDA) [kohn-sham] para a energia de correlação e troca. Existem também extensões da LDA como, por exemplo, a "Aproximação de Gradiente Generalizado" (GGA) e para o caso de sistemas magnéticos, a "Aproximação da Densidade Local por Spin" (LSDA). Todas essas aproximações existem na literatura para diversos tipos de parametrização, assunto este que é bastante conhecido e não será discutido nem abordado no presente texto. Ao longo desta resenha utilizaremos, somente por facilidade de comunicação, as expressões "cálculos dentro da LDA" ou "falha da LDA", etc., para designar, numa linguagem por vezes até um pouco abusiva, cálculos que utilizam a LDA ou versões posteriores. Em cada caso discutido, a correta parametrização e versão utilizada deve ser encontrada nos trabalhos originalmente citados nos anexos correspondentes.

Sabemos hoje que cálculos de estrutura eletrônica baseados na LDA da DFT são capazes de descrever com bastante detalhe a estrutura eletrônica de metais puros e compostos simples. Se por um lado, estruturas periódicas com um pequeno número de átomos por célula primitiva permitem a utilização de métodos no espaço recíproco extensivamente desenvolvidos, estruturas mesmo periódicas, porém com um grande número de átomos por célula, tem seu estudo bastante limitado por falta de facilidades computacionais. Na realidade, a principal mola propulsora da pesquisa nesta área, nos últimos anos, foi a "*revolução computacional*" que

permitiu o emprego de métodos cada vez mais sofisticados em diferentes graus de aproximação. Este fato tem gerado vez por outra, de forma injusta e sem embasamento, uma confusão por parte de alguns membros pertencentes a outros setores da comunidade dos físicos que tentam minimizar a importância e o impacto desta área de pesquisa, designando-a como ciência de "apertar botões". O imenso volume de trabalho nesta área e as respostas que têm sido dadas às questões práticas falam por si mesmas. No entanto, cada caso é um caso, e cada novo sistema, composição e estrutura, deve ser estudado. Uma vez que a Tabela Periódica permite um número infinito de combinações, como também a natureza, é difícil a obtenção de comportamentos universais ou gerais na física do estado sólido e o trabalho nesta área se reduz, via de regra, a uma coleção de contribuições de pequeno e relativo impacto para cada tipo de propriedade e composto.

Acredito ser oportuno explicar um dos grandes obstáculos encontrados na área de cálculos de *estrutura eletrônica*. Primeiramente é preciso notar que, ao se "juntar átomos" para constituir um sólido criam-se regiões do espaço cujas superfícies de potencial apresentam características fundamentalmente diferentes. Isto faz com que as *funções de onda*, soluções da Hamiltoniana de um dado sólido, apresentem também características estruturais bastante diferentes. A diferença mais notável está entre as regiões próximas aos núcleos (onde as funções oscilam rapidamente) e as regiões de ligação entre os átomos (onde as funções variam suavemente). Uma das características fundamentais, que distingue os métodos de cálculo de estrutura eletrônica entre si, é a escolha das funções de base para a expansão da *função de onda*. O problema que surge, portanto, é o da descrição mais adequada e acurada possível das diferentes regiões de interesse para os problemas estudados e é nisto, basicamente, que reside a diferença entre as abordagens na área de *estrutura eletrônica*. Por exemplo, se estamos interessados em propriedades decorrentes das ligações entre os átomos (como por exemplo, o módulo de elasticidade e outras propriedades decorrentes do conhecimento preciso da curva energia total "versus" distâncias interatômicas), é preciso efetuar uma descrição bastante rigorosa da região entre os átomos. Por outro lado, se estamos interessados em propriedades hiperfinas (como discorreremos ao longo desta resenha), precisamos de um conhecimento mais preciso da densidade de carga nas regiões próximas aos núcleos atômicos. Nisto se constitui, basicamente, o desafio desta área: em descrever corretamente e de forma consistente a distribuição eletrônica em todas as regiões do sólido.

Os métodos de cálculo dentro da LDA são, geralmente, divididos em duas grandes classes: a) métodos *semi-empíricos* ou *parametrizados* e b) métodos *ab-initio* ou de *primeiros princípios*.

Os métodos *parametrizados*, como o próprio nome já diz, utilizam alguns parâmetros na construção de sua Hamiltoniana que são extraídos de informações obtidas "a priori", quer seja através de resultados experimentais ou de outros cálculos teóricos. Em oposição, os cálculos *ab-initio*, aos quais nos referimos aqui, são aqueles para os quais a Hamiltoniana é obtida de forma *autoconsistente*. Numa descrição bastante grosseira, este processo *autoconsistente* pode ser resumido da seguinte maneira: **a)** geralmente se inicia com um dado "potencial de entrada" que é utilizado nas "equações de Kohn-Sham" (tipo Schrödinger, para uma partícula), cujas resoluções fornecem, seus respectivos *autovalores* e *autovetores*; **b)** através dos *autovetores* encontra-se a densidade de carga correspondente; **c)** resolve-se a "equação de Poisson", obtendo uma parte do potencial e calcula-se a contribuição de *correlação e troca* para o potencial; **d)** adiciona-se as diferentes contribuições, obtendo-se o "potencial de saída" que é então comparado ao "potencial de entrada"; caso eles sejam diferentes, utiliza-se este "potencial de saída" para realimentar o processo, de forma repetida, até que a entrada e a saída deste processo sejam iguais dentro de uma tolerância pré-estabelecida, quando então se atingiu a *autoconsistência*.

A grosso modo, podemos dividir o estudo das propriedades dos materiais em duas grandes classes: propriedades de *volume* ("bulk") e propriedades locais. Esta divisão não é de forma alguma rigorosa, já que, certamente, as propriedades de *volume* são resultado das somas das diversas contribuições locais, porém acredito que facilite uma primeira grande visão da área. Por exemplo, técnicas experimentais, que permitem a medida de magnetização em uma dada amostra, nos fornecem informação sobre o volume como um todo. Por outro lado, o estudo de propriedades locais, isto é propriedades dependentes de cada sítio atômico, pode, por exemplo, ser realizado através de técnicas que explorem a **interação entre um dado núcleo atômico e suas vizinhanças**. Estas são as chamadas *interações hiperfinas*.

De forma interdisciplinar, a área de *interações hiperfinas*, entrelaça e se constitui numa das regiões de fronteira entre as grandes áreas de física nuclear e de física de materiais. Embora esta não seja uma nova área de pesquisa, com a crescente sofisticação das técnicas de produção de *feixes iônicos* e de análise durante a ocorrência dos próprios processos (análises "in-beam"), cada vez mais pesquisadores em diversos centros com aceleradores nucleares de diferentes portes, encontram na investigação das interações hiperfinas uma poderosa ferramenta. Neste sentido, técnicas experimentais já bem estabelecidas, tais como *Ressonância Magnética Nuclear* (NMR), *Ressonância de Quadrupolo Nuclear* (NQR), *Correlação Angular Perturbada Tempo-Diferencial* (TDPAC), *Distribuição Angular Perturbada Tempo-Diferencial* (TDPAD), *Espectroscopia Mössbauer*, *Orientação Nuclear*, etc., tem sido

largamente utilizadas para nos fornecer informações sobre as distribuições eletrônicas locais. Note-se, por exemplo, que o conhecimento da distribuição espacial dos átomos num sólido desordenado (mesmo com pequeno grau de desordem) é, até hoje, bastante limitado, já que as técnicas experimentais usuais de difração não nos fornecem informação sobre as características direcionais da coordenação atômica de curto alcance. É por isto que tem havido crescente interesse no aprimoramento e sofisticação das técnicas que permitem caracterizar vizinhanças locais como é o caso das que se utilizam de *interações hiperfinas*.

Note-se porém que a informação experimentalmente acessível, neste caso, é trazida como um produto entre uma quantidade característica *nuclear* e uma quantidade *extra-nuclear* presente no núcleo. A quantidade *extra-nuclear* é objeto do cálculo de estrutura eletrônica e aquelas sobre as quais trataremos no presente texto são o **Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo (GCE)**, o **Campo Magnético Hiperfino (HF)** e o **Deslocamento (ou Desvio) Isomérico (IS)**. Estas três quantidades, que também por vezes são chamadas de "*parâmetros hiperfinos*", nos podem então fornecer informações sobre a distribuição eletrônica local num dado sólido. A avaliação teórica do GCE, HF e IS é, portanto, interessante já que pode ajudar tanto na interpretação de resultados experimentais como na estimativa da adequação dos modelos estruturais para sistemas com quebra de periodicidade.

A evolução do desenvolvimento teórico nesta área (suas dificuldades, seu impacto e projeção) é um dos objetos de estudo da presente resenha. Embora teorias simples e leis empíricas venham sendo usadas (muitas vezes de forma errônea) para interpretar dados experimentais, é cada vez mais evidente que um tratamento rigoroso, baseado em cálculos adequados de estrutura eletrônica, é necessário para a descrição de grandezas hiperfinas, particularmente do GCE. Isto porque, tanto o GCE como o HF e o IS dependem, fundamentalmente, de diferenças muito pequenas entre: a) as ocupações de diferentes orbitais; b) as densidades de *spin* no núcleo para diferentes direções e c) as densidades de carga no núcleo para o mesmo átomo em dois materiais distintos, respectivamente. Isto se constitui num real desafio para as abordagens teóricas que almejam descrever de forma acurada, (claramente necessitando uma descrição Quântica), a distribuição de cargas no sólido e, assim, a sua *estrutura eletrônica*.

Em particular, a interação de quadrupolo elétrico nuclear (NQI) é dada basicamente pelo produto entre o tensor GCE e o tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear Q de um dado estado. Assim, através de um cálculo de GCE, podemos essencialmente: **a)** comparar com a medida de NQI e obter o Q de um dado estado desconhecido ou conhecido de forma não muito precisa; **b)** conhecendo Q , entender, prever e tornar apta a caracterização do

comportamento da NQI em sistemas mais complicados, onde se tenha informação estrutural local incerta. Apresentaremos ao longo deste trabalho, alguns exemplos de aplicações destes dois procedimentos. Gostaria, entretanto, de chamar a atenção para o fato de que um significativo progresso, ocorrido basicamente nesta última década, na área de cálculos de GCE e que tem atraído vários pesquisadores teóricos utilizando diferentes métodos de cálculo de estrutura eletrônica, já se faz sentir como impacto na pesquisa experimental da área. Isto porquê, dados que anteriormente poderiam ser entendidos apenas com dificuldade e grande montante de especulações, podem ser estudados, embora com limitações, através de simulações computacionais de diferentes situações configuracionais espaciais dos constituintes da amostra medida. Este impulso, sobretudo, acompanhou o desenvolvimento das facilidades computacionais assistidas neste período e o desenvolvimento das abordagens *ab initio*.

Através do cálculo do HF, podemos obter informações sobre o magnetismo local num dado sólido. Embora o HF possa também ser acessado por técnicas como *Ressonância Paramagnética Eletrônica* (EPR), sendo principalmente útil para o estudo de metais de transição em semicondutores, procuraremos não limitar, no presente texto, ao comportamento dos HFs e propriedades magnéticas locais em sistemas metálicos, envolvendo metais de transição, onde o magnetismo tem um comportamento bem diferente. A obtenção do HF envolve o cálculo detalhado das densidades de *spin* eletrônicos, *para cima* e *para baixo*, no núcleo e esbarra, assim, nas limitações inerentes aos procedimentos que apresentaremos aqui. Podemos adiantar que o HF se mostra uma das quantidades mais sensíveis às aproximações inerentes à LSDA, apresentando algumas limitações. A origem destas falhas é controvertida. Principalmente duas possibilidades são destacadas: a) contribuição dos estados mais internos e próximos ao núcleo, onde efeitos relativísticos devem ser importantes e a densidade de carga não varia de forma suave; b) contribuição de valência num mecanismo não tão claramente explicado. Este é, sem dúvida, um problema ainda aberto na área, onde diferentes tentativas de solução ainda não se mostraram satisfatórias.

Outra grandeza que varia de sítio a sítio, (embora o limite de "*cada sítio*" neste caso não seja tão claro como para as grandezas *hiperfinas*), e que é muito útil para o entendimento das propriedades magnéticas de um dado sólido metálico é o **momento magnético local**. Apresentaremos neste texto alguns exemplos de aplicações interessantes do estudo de propriedades magnéticas locais; entre elas ressalto dois aspectos principais: a) um problema de pesquisa fundamentalmente básica, que é o chamado "*problema do momento localizado*" para impurezas metais de transição em hospedeiros metais e ligas de metais de transição; b) um problema de interesse tecnológico corrente que são os sistemas granulares de Co e Fe em

hospedeiros Ag e Cu, que apresentam o fenômeno de magneto resistência gigante (GMR). No caso de momento magnético local, como veremos, as sutilezas do cálculo teórico não são tão importantes, quanto a correta descrição do *embebimento* de defeitos complexos em sólidos metálicos.

Finalmente, uma outra ferramenta que analisaremos nesta resenha é o IS, medido por *espectroscopia Mössbauer*, que, do ponto de vista teórico de *estrutura eletrônica*, envolve a comparação das densidades de carga eletrônica no núcleo para dois sistemas. Assim como o GCE e o HF, o IS requer uma acurada descrição da densidade de carga na região próxima ao núcleo. Um dos campos de aplicação, que considero interessante nesta área, é a combinação de medidas de IS em sistemas metálicos que usualmente não formam ligas, obtidos através de "*implantação iônica sem recuo do núcleo*" ("heavy ion recoil implantation"), com cálculos teóricos da densidade de carga no núcleo. A fenomenologia física verificada nesses casos é bastante interessante, revelando aspectos magnéticos locais característicos, cujos sítios no sólido podem ser identificados e caracterizados através do IS.

Gostaria de salientar o fato de que, exceto nas ocasiões onde se faça necessário por motivo de clareza, não discorrerei sobre os métodos de cálculo teórico aqui utilizados. Considero isto uma pena, uma vez que uma compreensão da dimensão exata do que é aqui relatado somente ficaria completa com essa inclusão. Entretanto, esta foi uma escolha baseada no fato de que todos os métodos e procedimentos de cálculo aqui citados estão bem descritos na literatura, algumas vezes de forma exaustiva, sendo que alguns deles estão (ou estarão em breve) detalhados em teses ou dissertações de alunos de nosso grupo no Departamento de Física dos Materiais (DFMT) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Além disso, como os artigos que aqui discuto são parte integrante desta resenha, sob a forma de anexos, **para uma cuidadosa descrição das grandezas aqui mencionadas, assim como novos desenvolvimentos formais ou detalhes de cálculo, o leitor deve ser remetido aos artigos originais em língua inglesa constantes dos anexos.** Desta forma, pretendi dar ao presente texto um caráter discursivo, por vezes difícil na área de ciências exatas, deixando as expressões e equações formais para uma leitura tutorada mais aprofundada de quem assim o desejar. Para tanto, procurei incluir de forma diligente as principais referências que, segundo o meu ponto de vista, facilitam uma rápida percepção dos conteúdos formais necessários ao entendimento de cada uma das metodologias utilizadas.

No **Capítulo II**, apresento uma breve revisão da literatura na área de *cálculos teóricos de propriedades locais e hiperfinas em metais de transição*. Procuro principalmente demonstrar a evolução ocorrida através de diferentes contribuições, dando particular ênfase ao GCE que é

a grandeza que considero ter sofrido maior impacto. Apresento de forma crítica na presente resenha as minhas contribuições, produzidas nos últimos quase dez anos, utilizando cálculos *ab initio* para o estudar diferentes problemas e sistemas. No **Capítulo III**, o GCE e no **Capítulo IV**, propriedades magnéticas locais e hiperfinas são abordados. Conforme minha experiência, acumulada nestes anos, na grande maioria dos trabalhos aqui apresentados, pesquisamos sistemas metálicos envolvendo metais de transição; exceções são alguns cálculos somente de GCE. Finalmente, no **capítulo IV**, apresento um breve sumário da resenha efetuada nos capítulos precedentes, procurando extrair algumas conclusões gerais.

Capítulo II

• Breve revisão da literatura

Neste capítulo, apresento uma breve revisão da literatura da área de cálculos teóricos de grandezas hiperfinas em sólidos. Segundo o foco principal desta resenha, e seguindo a minha experiência, tratarei preferencialmente de sistemas metálicos, com particular ênfase em metais de transição.

Gostaria, antes de tudo, de deixar claro que não pretendo esgotar de forma exaustiva este assunto, mencionando todos os trabalhos publicados nesta área. Alguns artigos de revisão aparecem de tempos em tempos (embora já faça algum tempo que não se publica nenhum e que, confesso, tenho a enorme tentação de fazê-lo...) e hoje são mais ainda facilitados pelas pesquisas via rede internacional de computadores. No entanto, tenho seguido de forma intensa esta área há mais de quinze anos, acompanhando de perto as conferências e os seus principais pesquisadores. Como esta comunidade é pequena (embora venha crescendo muito rapidamente nos últimos dois ou três anos), esta breve revisão da literatura é quase que um *"encontro pessoal com os amigos"* através de seus trabalhos e reflete, devo dizer de forma um pouco tendenciosa, a minha visão pessoal da área. Como este texto pretende ser uma resenha e não uma tese, tomo a liberdade e o gosto de escrevê-lo, na esperança de que possa ser útil para aqueles que quiserem uma rápida visão crítica para iniciar pesquisa nesta área. Embora procurarei empregar, na maioria das vezes, textos publicados em revistas internacionais arbitradas, algumas vezes utilizarei também resultados transmitidos verbalmente, quer seja em encontros pessoais ou em conferências, (sem referi-los como *"comunicação privada"*), que tornam, sob meu ponto de vista, a prática da pesquisa em ciência imensamente estimulante. Em particular, dois eventos ocorreram em 1998, aos quais faço referência aqui, sem que os resultados de suas discussões tenham sido documentados em matéria impressa: uma reunião sobre comparação entre métodos teóricos para o cálculo de interações hiperfinas na conferência de Durban [Durban 98] na África do Sul e o encontro de Trieste [Trieste 98] na Itália. Além desses, referir-me-ei, também, ao simpósio sobre interações quadrupolares realizado em Leipzig [Leipzig 99] em 1999, quando comecei a fazer parte do *"Comitê*

Internacional de Interações Quadrupolares", (pelos próximos quatro anos), cujos objetivos são, além de organizar esta série de eventos, acompanhar e estimular o desenvolvimento nesta área.

II.1. Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo (GCE)

O GCE (também denotado por V_{zz}) em sólidos pode ser inferido através de várias técnicas de medida [Kaufmann 79; Vianden 83] que são sensíveis à *interação de quadrupolo nuclear*. A quantidade medida é, em geral, apresentada como uma *constante de acoplamento quadrupolar* dada basicamente pelo produto entre o GCE e o momento de quadrupolo nuclear Q para um dado estado nuclear. Para uma descrição detalhada destes aspectos, no contexto da presente discussão, remeto o leitor à **seção II** do anexo [A6]. Gostaria também de esclarecer que, quando for utilizada, simplificada, nesta resenha, a expressão "**medida do GCE**", isto quer dizer "**valor do GCE extraído a partir de uma medida do acoplamento quadrupolar e avaliado utilizando um dado valor de Q**". O valor de Q utilizado, nem sempre mencionado aqui, deve, porém, poder ser encontrado na referência originalmente citada.

Um grande número de experimentos têm sido realizados para estudar o GCE em ligas de metais de transição, incluindo sistemas amorfos, com o objetivo de obter informações sobre as vizinhanças locais e a ordem química nestes materiais. No entanto, o progresso no entendimento teórico desta propriedade tem ocorrido de forma razoavelmente lenta [Das 86]. É freqüente encontrar, ainda nos dias de hoje, na literatura, uma divisão do GCE em duas contribuições: uma *parte eletrônica*, devida aos elétrons perto do núcleo e uma *contribuição da rede*, devida ao resto do sistema. A *contribuição eletrônica* é usualmente a dominante, no caso de metais. Até pouco tempo era de difícil obtenção [Das 86], uma vez que depende basicamente de diferenças muito pequenas, (da ordem de 0.01 elétrons ou menos) entre as ocupações de orbitais com diferentes simetrias em torno de um dado núcleo. Isto requer uma descrição muito boa da estrutura eletrônica que, dependendo do sistema em consideração, não é uma tarefa simples. Por este motivo, já há bastante tempo, na ausência de descrições mais realistas, a interpretação das medidas (indiretas) de GCE é feita através da utilização de modelos empíricos que assumem ser a *contribuição eletrônica* proporcional à *contribuição da rede*. A contribuição da rede é, neste caso, obtida utilizando-se um simples "*modelo de cargas pontuais*" [Cjzek et al 81] e, tradicionalmente, inclui um termo modulado por um fator denominado "*fator de Sternheimer*", para levar em conta uma eventual polarização dos elétrons

de caroço [Petrilli 85]. Este é o modelo mais antigo e popular até hoje, principalmente entre os físicos experimentais da área, embora, como mostraremos mais adiante, a comunidade de *interações quadrupolares* já vem aceitando, de forma realista, que este procedimento é verdadeiramente perigoso, podendo levar tanto a resultados não conclusivos, quanto a interpretações totalmente errôneas. Isto ocorre, principalmente, no caso de sistemas metálicos onde a atribuição de uma dada carga pontual carece muitas vezes de significado, já que o comportamento dos elétrons é bastante itinerante. Além disso, não existe nenhuma razão, nem evidência, que realmente fundamente a premissa de que a contribuição eletrônica deva ser proporcional à contribuição da rede, e também é questionável a própria divisão do GCE nestas duas contribuições. Entretanto, esta idéia ganhou força e amplitude devido, principalmente, a um trabalho publicado por Raghavan e colaboradores [Raghavan 75]. Neste trabalho [Raghavan 75], foram reunidos vários dados experimentais de GCE, construindo assim um gráfico relacionando a *contribuição da rede* com a *contribuição eletrônica*. Estes autores encontraram uma tendência de proporcionalidade entre as duas contribuições para o GCE, moduladas por "fatores de Sternheimer", resultado este que ficou conhecido como "correlação universal" de Raghavan. É interessante que este trabalho seja um dos mais citados na literatura da área, embora o motivo da grande maioria das citações seja o de dizer que um determinado novo resultado obtido **não segue esta correlação universal**. Através desses modelos semi-empíricos [Vianden], e atribuindo cargas arbitrárias aos sítios da rede, praticamente qualquer resultado desejado pode ser obtido.

Numa etapa posterior de sofisticação, algumas avaliações da contribuição eletrônica obtidas diretamente a partir de cálculos de estrutura eletrônica de sólidos foram realizados apresentando resultados encorajadores [Guenzburger 87], [Mar],[Lind].

Em 1985, Blaha e colaboradores [Blaha85] desenvolveram um novo método de cálculo do GCE baseado no método "*Full-Potential (FP) Linear-Augmented-Plane-Wave*" (LAPW) e o utilizaram para o estudo do Li_3N que é um material condutor superiônico. Como demonstraram neste caso do Li_3N que possui três sítios com GCEs independentes, os resultados se mostraram em excelente concordância com os dados experimentais. No método LAPW, o potencial em todas as regiões do sólido é calculado sem nenhuma restrição de formato, a partir da densidade de carga do sistema infinito. A densidade de carga, neste caso, utilizada para o cálculo do GCE, é obtida de uma maneira autoconsistente dentro da LDA e não é utilizado nenhum fator empírico. O GCE pode também, neste formalismo, ser dividido em duas contribuições, denominadas de *valência* e da *rede*. Note-se, porém, que esta divisão no LAPW é formalmente exata e embora similar, não é idêntica à divisão usual dos modelos semi-

empíricos mencionados, uma vez que estes modelos requerem cargas que não se sobrepõem e são, portanto, apenas aproximações rudimentares.

O ponto marcante na área de cálculos de GCE para sistemas metálicos se deu com o trabalho publicado em 1988 por Blaha, Schwarz e Dederichs [Blaha et al 88]. Este é o primeiro cálculo *ab initio*, (mesmo para sistemas cristalinos simples), que se mostrou realmente preciso (apresentando um "salto de qualidade") para a obtenção do GCE em metais de transição. Vale notar que, anteriormente, a reprodução da "ordem de grandeza" do GCE medido era considerada como satisfatória; o LAPW trouxe esta concordância para alguns pontos percentuais, na maioria dos casos dentro das incertezas experimentais, como discutiremos no **capítulo III** e no anexo [A6]. Uma descrição aprofundada da implementação e dos detalhes técnicos envolvidos no procedimento de cálculo do GCE utilizando o método LAPW pode ser encontrada neste trabalho [Blaha et al 88], onde o GCE numa série de metais puros com estrutura hcp é cuidadosamente investigado e discutido. Esta abordagem se constituiu nos últimos dez anos, como a *abordagem de balizamento* e parte de seu grande sucesso e popularidade se apoia no fato de que códigos computacionais suficientemente práticos e acessíveis foram desenvolvidos pelo grupo de Blaha e Schwarz em Viena. Este "pacote computacional", conhecido hoje como código WIEN (<http://www.tuwien.ac.at/teochem/wien97>) tem um número imenso de usuários e contribuintes para o seu desenvolvimento no mundo todo. Um dos resultados interessantes deste primeiro trabalho [Blaha et al 88], foi a demonstração de que a contribuição proveniente dos elétrons de caroço nestes metais hcp era muito pequena e poderia vir a ser desprezada. Além disso, este trabalho chamou a atenção para o fato de que a contribuição de elétrons p em metais de transição era a mais importante para o GCE, o que causou certa surpresa, num primeiro momento, mas logo ficou evidente a razoabilidade do argumento que justifica esta observação: o GCE depende fundamentalmente do valor médio de r^{-3} e, quando confinados dentro do sólido, os orbitais p apresentam um pico muito mais pronunciado perto do núcleo do que os orbitais d , comportamento este bem diverso daquele dos orbitais atômicos. O impacto gerado por esse trabalho foi um desafio teórico: uma vez que um resultado confiável existe e que pode ser utilizado como controle, outros métodos para a obtenção do GCE em metais poderiam ser testados. Note-se que há dez anos, as facilidades computacionais eram muito mais limitadas do que nos dias de hoje. Em muitas partes do mundo e em particular no Brasil, inclusive na USP, não tínhamos acesso a supercomputadores ou computadores de grande porte e o LAPW era ainda limitado a um número muito pequeno de aplicações, como para os cristais com somente um tipo de átomo. Mais adiante, discutiremos as limitações encontradas hoje em dia.

Na mesma época da publicação deste trabalho utilizando o LAPW, estávamos desenvolvendo como projeto de meu doutoramento um outro procedimento para o cálculo do GCE, baseado num formalismo parametrizado e implementado no espaço direto [Petrilli 90A]. Este procedimento permite a obtenção da contribuição eletrônica para o GCE em sistemas bem representados por uma Hamiltoniana "tight-binding" (TB), baseado no método "Linear-Muffin-Tin-Orbital" (LMTO) na aproximação de esfera atômica (ASA) e na representação TB [Andersen 84]. A grande vantagem desta abordagem (naquela fase ainda utilizada de forma parametrizada) é o fato de poder tratar sistemas com quebra de periodicidade da rede. O método LMTO-ASA, na sua versão original no espaço recíproco e autoconsistente (portanto não parametrizado e adequado ao estudo de sistemas periódicos), foi também testado na literatura [Methfessel 90] utilizando como controle os resultados para os metais hcp obtidos com o LAPW. Os resultados mostraram que a abordagem LMTO-ASA, tanto no espaço direto como no recíproco eram capazes de reproduzir corretamente o sinal do GCE e a sua magnitude concordava dentro de um fator de dois, para o pior caso, tanto com os resultados experimentais quanto com os resultados obtidos com o LAPW. Deve-se notar que este resultado já é bastante melhor do que o obtido através do *modelo de cargas pontuais* e "fatores de Sternheimer" mencionados anteriormente. Posteriormente, a abordagem LMTO-ASA no *espaço direto* foi desenvolvida também de forma autoconsistente e não mais parametrizada, resultando no método RS-LMTO-ASA [Frota-Pessôa 92]. Este esquema tem sido muito útil para a descrição de propriedades locais, principalmente as magnéticas, como veremos mais adiante. Para o cálculo do GCE o grau de concordância com os resultados experimentais pode estar dentro de um fator de até dois, como acabamos de discutir. É preciso notar que essas limitações são inerentes à utilização da ASA para obtenção da densidade de carga, em oposição à utilização de um esquema FP como no caso do LAPW. Nos procedimentos que utilizam a ASA, o espaço é completamente preenchido por esferas de Wigner-Seitz (WS), isto é, esferas cuja soma dos volumes numa dada célula primitiva contém o mesmo volume que a célula de WS correspondente. Sendo assim, estas esferas se superpõem e preenchem todo o espaço. Diferentemente disto, um esquema do tipo FP como o LAPW, utiliza esferas que não se tocam e existe então uma região intersticial (entre as esferas) onde o potencial, sem nenhuma aproximação de formato, é então incluído no cálculo autoconsistente. Nisto reside a diferença mais fundamental entre as duas abordagens, embora existam também outras diferenças importantes tais como o próprio tratamento dentro das esferas. Em ambas as abordagens LMTO-ASA (espaço direto e recíproco), é desprezada a contribuição da rede para o GCE, que neste caso é devida a cargas fora da esfera de WS ao redor do núcleo no qual se avalia o GCE.

Isto foi justificado pelo fato demonstrado no cálculo LAPW [Blaha et al 88] de que a contribuição da rede era tipicamente uma ordem de magnitude menor do que a contribuição eletrônica para aqueles sistemas hcp estudados. Entretanto, é preciso notar que o significado destas contribuições não é absoluto, uma vez que, variando a abordagem, variamos também não só a maneira de calcular a densidade de carga mas também as regiões do espaço. Este procedimento parece funcionar apenas porque, para sistemas metálicos que são densamente empacotados, pouco volume intersticial é deixado livre, de forma que um rearranjo natural justifica as principais diferenças entre os métodos. A grande vantagem da abordagem LMTO-ASA, há cerca de dez anos atrás, era a de se tratar de uma ferramenta computacionalmente eficiente, muito mais rápida e econômica do que o LAPW. Além disso, outras quantidades não tão sensíveis quanto o GCE, como *faixas de energias* e mesmo outras propriedades locais tais como o *momento magnético local*, são muito bem descritas, excluindo, em geral, a necessidade de utilizar uma abordagem FP.

Para o estudo de sólidos metálicos com quebra de periodicidade, obtida principalmente pela introdução de uma única impureza substitucional, tem marcante presença na literatura a abordagem de função de Green do método KKR (KKR-GF) [hide90-14], utilizada sobretudo pelos grupos de Julich na Alemanha e Osaka no Japão. A maior contribuição destes cálculos de grandezas hiperfinas foi para o entendimento de propriedades magnéticas locais e também para o IS, como mencionaremos mais adiante, ainda neste capítulo. Um estudo sistemático do GCE, no sítio de Cu primeiro vizinho de impurezas 3d colocadas em posições substitucionais Cu fcc [hide90], demonstrou a capacidade desta abordagem reproduzir de forma bastante razoável a maioria dos resultados experimentais da *frequência de acoplamento quadrupolar*. No entanto, para impurezas como Ga, Ge e V em Cu, esta diferença chegava a ser da ordem de um fator de 2. Esta discrepância entre resultados teóricos e experimentais foi atribuída à ausência de inclusão de efeitos de relaxação estrutural no cálculo. Não é do meu conhecimento nenhuma publicação posterior que tenha sido feita para confirmar esta hipótese, embora cálculos KKR-GF mais recentes, de outras grandezas que não o GCE [Papanikolaou et al 97], e que incluem relaxação estrutural, tenham sido realizados para sistemas semelhantes. Vale notar que, dentro do código WIEN do método LAPW, foi implementado também o cálculo das forças interatômicas [Kohler 96] que permite, hoje em dia, a investigação de efeitos de relaxação estrutural. Porém, como dissemos anteriormente, o estudo de sistemas não periódicos utilizando o LAPW é extremamente custoso computacionalmente, beirando os limites de factibilidade para a maioria dos sistemas de interesse.

Outra abordagem muito semelhante à LMTO-ASA, que também utiliza a aproximação ASA é o método "*Augmented Spherical Wave*" (ASW) [Williams et al 79]. Este método tem sido utilizado para o cálculo do GCE, assim como do HF e do IS [Mohns, Mohn] em ligas de metais de transição. Como já mencionei, em 1990, sugerimos um procedimento de cálculo do GCE que pode ser utilizado em sistemas com quebra de periodicidade [Petrilli 90]. É interessante notar que este procedimento, foi utilizado na ref [Pössinger et al 94] em conexão com o método ASW (e não com o LMTO-ASA) para o cálculo do GCE em ligas de Fe_xN ($x=3,4$).

O Método Variacional Discreto (DVM) [Ellis 70] tem sido também utilizado para o cálculo do GCE em sistemas metálicos com quebra de periodicidade. Nele, o sólido é descrito através de um aglomerado de átomos razoavelmente pequeno, com condições de contorno escolhidas de forma a simular o sólido infinito. A implementação computacional deste método tem se desenvolvido, progressivamente, ao longo destes anos. As limitações inerentes a esta abordagem para os cálculos de GCE são, de uma forma geral, similares às do LMTO-ASA. Além disso, este esquema encontra alguns obstáculos para a descrição da imersão correta ("embedding") do aglomerado que é necessária para a simulação do sólido infinito neste procedimento. Este problema será discutido melhor no capítulo III, à luz de algumas aplicações em sistemas magnéticos. Adiantaremos, entretanto, que a imersão correta pode ser particularmente importante para a descrição de sistemas metálicos, onde os elétrons de condução apresentam um caráter itinerante.

Um último procedimento a ser mencionado nesta revisão é o "*esquema de reconstrução*" apresentado pelo grupo de Fähnle [Meyer et al 95] em Stuttgart, Alemanha. Ele tem sido utilizado, recentemente, para o cálculo do GCE em sistemas metálicos.

Podemos assim, resumir as abordagens teóricas para o cálculo de GCE em sólidos, em quatro etapas historicamente evolutivas: a) uma primeira etapa que utiliza o "*modelo de cargas pontuais*"; b) outra que utiliza Hamiltonianas parametrizadas mais ou menos sofisticadas; c) uma terceira etapa com métodos autoconsistentes onde a densidade de carga é obtida a partir de Hamiltonianas não parametrizadas, porém onde o potencial tem severas aproximações em algumas regiões do espaço; d) uma quarta etapa onde a densidade de carga é obtida a partir de um cálculo cuja Hamiltoniana é construída utilizando um potencial do tipo FP e que considera todos os elétrons (AE).

Após a utilização do método FP-LAPW para o cálculo do GCE, uma versão FP do método LMTO (isto é, sem a ASA) [Methfessel 88] também começou a ser empregada, principalmente por grupos na Suécia e Dinamarca.

Em 1996, juntamente com Peter Blöchl, na divisão de pesquisa da IBM em Zurich, adaptamos o método "*Projector Augmented Wave*" (PAW)[PAW], que descreve a densidade de carga de maneira suficientemente acurada, em todas as regiões do espaço, para o cálculo do GCE. Disto tratarei com mais detalhe no próximo capítulo. Considero oportuno comentar que em 1998, foi realizada uma conferência no "Centro Internacional de Física da Matéria Condensada", em Trieste, na Itália, intitulada "Hyperfine Interactions in the Solid State: Experiments and First-Principles Electronic Structure Calculations". Neste evento, estavam presentes, basicamente, todos os teóricos especialistas da área a que se refere o seu título. Nesta ocasião apresentei os resultados para o GCE em 14 sistemas distintos obtidos com o método PAW.:

Na seção de encerramento deste evento, os interessantes comentários finais, a cargo de Niels Cristensen, da Dinamarca, podem ser resumidos da seguinte maneira: **1)** com relação às interpretações experimentais de GCE em sistemas complicados, é preciso tomar muito cuidado para não concluir que após se retirarem todas as patas de uma formiga e ordenar que ela ande, esta formiga fica surda; **2)** existem, atualmente, pelo menos três métodos distintos, com três códigos computacionais independentes, todos dentro das aproximações inerentes ao esquema de Kohn-Sham [Kohn 65] para a DFT, que fornecem basicamente a mesma e a mais acurada possível resposta para o GCE num dado sistema.

Com relação à primeira afirmação, Cristensen se referia, de modo particular, ao emprego muitas vezes excessivo de técnicas experimentais que utilizam isótopos sonda que não são do mesmo tipo que o hospedeiro sob investigação e extrapolam suas conclusões para a situação na ausência de corpos de prova; em um de nossos trabalhos recentes [A5] procuramos justamente tentar elucidar um pequeno aspecto desta questão investigando o efeito da introdução do isótopo sonda Ta em medidas TDPAC de compostos intermetálicos. A segunda afirmação traduz, sob meu ponto de vista, a situação de "*estado da Arte*" desta área e abre perspectivas, não só para o cálculo do GCE em si, mas o torna uma ferramenta de balizamento para teste de confiabilidade da descrição de um dado sistema dentro da LDA.

Até aqui consideramos somente cálculos para sistemas sólidos, onde claramente os métodos dentro da LDA são muito mais adequados. Entretanto, se considerarmos os cálculos teóricos de GCE em moléculas, temos certamente que nos reportar aos métodos de química quântica, tanto semi-empíricos quanto "*ab initio*", que vem, há muito tempo e em diferentes graus de sofisticação, descrevendo o GCE em moléculas. Da mesma forma que para os sólidos, estas métodos também sentiram o impulso do desenvolvimento de novas facilidades computacionais que têm possibilitado, de forma crescente, o estudo de moléculas maiores e o

envolvimento de átomos mais pesados. Vale aqui mencionar três pesquisadores que têm contribuído de forma significativa para esta área, utilizando diferentes abordagens: Pyykkö [Pyykkö 92], Palmer [Palmer 96] e T.P.Das [Das 86]. Nesses trabalhos, pode-se encontrar uma razoável referência à literatura da área de cálculos de GCE em moléculas. Gostaria de salientar, entretanto, que, segundo meu ponto de vista, uma vez que esta questão se fez motivo de controvérsia e acirrada discussão nas conferências de Durban [Durban 98] e Leipzig [Leipzig 99], a descrição de moléculas através de células unitárias aumentadas (como descreveremos mais adiante), com grande espaço vazio entre elas e num esquema periódico, parece apontar para uma descrição mais eficiente do GCE em moléculas complicadas, do que os métodos de química quântica. É bom lembrar, entretanto, que a limitação principal das abordagens dentro da LDA é a descrição somente do estado fundamental eletrônico e de sistemas não fortemente correlacionados. Com relação ao GCE, isto quer dizer apenas que, caso a estrutura eletrônica de um dado sistema possa ser bem descrita pela LDA, o GCE deve seguir pelo mesmo caminho, e o que se passa a discutir é, somente, a maior ou menor aplicabilidade desta ou daquela abordagem, como fizemos anteriormente; caso a estrutura eletrônica não seja bem descrita pela LDA (exemplos típicos são alguns óxidos de metais de transição onde um cálculo LDA pode, simplesmente, não produzir uma lacuna de energia), então não se pode “confiar” no resultado para o GCE, apesar de que às vezes ele esteja em absoluta concordância com os resultados experimentais.

Um trabalho que é preciso ressaltar, devido ao seu relativo impacto na comunidade, é o realizado por Dufek, Blaha e Schwarz [Dufek et al 95], publicado em 1995, determinando o valor de Q para o ^{57}Fe . Como já dissemos, a quantidade usualmente medida é a *constante de acoplamento quadrupolar*, que é dada pelo produto entre o GCE e o Q do núcleo considerado. Sendo assim, uma aplicação de cálculos de GCE, que é de interesse para a área de física nuclear, é a determinação de valores de Q obtidos através da comparação entre medidas de *constantes de acoplamento quadrupolar* e cálculos suficientemente precisos de GCE. O ^{57}Fe é um núcleo bastante utilizado em *espectroscopia Mössbauer*, porém uma grande controvérsia pairava sobre o valor de seu Q . Durante muitos anos, apenas um cálculo realizado por Das e colaboradores para o GCE em moléculas contendo Fe e utilizando o método Hartree-Fock, estabelecia, na literatura, um valor que era aproximadamente duas vezes menor do que o esperado para o Q deste núcleo. Schwarz e colaboradores, utilizaram então o código WIEN para calcular o GCE numa série de compostos cristalinos de Fe e, através da comparação com resultados de desdobramento quadrupolar obtidos por Espectroscopia Mössbauer, traçaram uma curva cuja inclinação forneceu um valor de $Q=0.16b$ para o ^{57}Fe . Este valor é considerado

hoje pela comunidade como muito mais realista e preciso. Num trabalho posterior, Das e colaboradores reconheceram os erros cometidos em seu primeiro trabalho e indicaram algumas correções possíveis em seu tratamento original que levam o valor de Q na direção do obtido pelo LAPW. A abertura deste canal de determinação de valores de Q , utilizando cálculos LDA suficientemente precisos para este fim, tomou-se amplamente aceito pela comunidade, pelo fato de que uma nova etapa de sofisticação, na área, havia sido atingida. Apresentarei também no próximo capítulo, algumas iniciativas que tivemos neste contexto de determinação de valores de Q , em estreita colaboração com pesquisadores experimentais.

Finalmente, é importante lembrar que não existe, até o momento, nenhuma abordagem teórica *ab initio* que tenha sido capaz de incluir efeitos de temperatura nos cálculos de GCE. Este é ainda um problema interessante e em aberto, uma vez que existe na literatura uma imensa gama de medidas de GCE em função da temperatura e que correlações empíricas universais tenham sido sugeridas. Outro problema pouco investigado devido à sua complexidade é o aparecimento de GCE em alguns sistemas cúbicos. Este fenômeno é observado em sistemas constituídos por elementos pesados, onde efeitos relativísticos dão origem a contribuições não usuais para o GCE. O pesquisador que mais se tem dedicado e que é talvez o único a estudar esse tipo de problemas é Ebert, na Alemanha, através de diferentes abordagens teóricas.

II.2. Deslocamento Isomérico (IS)

O IS, medido através de *Espectroscopia Mössbauer*, tem se mostrado uma poderosa ferramenta para o monitoramento das ligações químicas locais em sólidos. Como uma grandeza hiperfina, é característica de um dado sítio nuclear e pode portanto ser utilizada para indexar diferentes vizinhanças locais numa dada amostra. Um livro texto de leitura aconselhável e seguramente fundamental nesta área, é o de Greenwood [Greenwood 91]. Para uma definição do IS e respectivas referências, remeto o leitor à seção 2 do anexo [A9]. Dois artigos de revisão mais recentes referentes a IS em sistemas metálicos são os de Akai e colaboradores [Akai 90] e Dederichs e colaboradores [Dederichs et al 90].

Historicamente, as tentativas de interpretação dos dados experimentais de IS para sólidos, através de modelos teóricos, começam com cálculos atômicos baseados em algumas

aproximações rudimentares sobre os efeitos da vizinhança local no sólido. Na ausência de melhores ferramentas, modelos empíricos apoiados em simples argumentos relativos à eletronegatividade dos elementos envolvidos, também foram utilizados para explicar e prever o comportamento do IS em diferentes materiais. Estes modelos parametrizados simplificados tiveram sucesso em alguns casos, porém, o que ficou claro é que uma informação com mais fundamento era necessária. Conforme estabelecem, de forma conclusiva, os artigos de revisão de Akai e colaboradores [Akai 90] e também Dederichs e colaboradores [Dederichs et al 90], somente através da realização de cálculos autoconsistentes *ab initio* esta informação pode ser obtida.

Notadamente, o ^{57}Co que decai no ^{57}Fe é o isótopo *Mössbauer* mais comum e tem sido extensivamente utilizado em medidas de IS através de *Espectroscopia Mössbauer*. É por este motivo que muitos estudos experimentais de ligas diluídas de Fe com vários solventes distintos estão disponíveis na literatura. Estas ligas representam sistemas-modelo bastante atraentes onde o sucesso ou falha da teoria podem ser testados.

Já no início dos anos noventa um considerável progresso no entendimento do comportamento geral do IS através do cálculo sistemático de IS para o Fe foi atingido. Principalmente utilizando o método KKR-GF, mas também através de outras abordagens teóricas [prl93-3 e 4] como o método DVM, estes cálculos foram realizados em ligas de Fe diluídas [Akai et al 86], para impurezas de Fe ocupando posições substitucionais em diferentes matrizes [Svane 88] e em várias ligas de Fe ordenadas [Blaha 88]. Note-se porém, que em todos esses cálculos para sistemas não periódicos, as impurezas, algumas diferindo bastante quanto ao tamanho dos hospedeiros, foram consideradas de forma substitucional e não foram incluídos efeitos de relaxação estrutural da rede ao redor das mesmas. Em muitos dos casos estudados estes efeitos parecem ser pequenos, uma vez que a concordância com os resultados experimentais é muito boa, deixando porém, os poucos casos de falha com uma argumentação previamente estabelecida que é a da não inclusão destes efeitos. Deve-se notar que, conforme o procedimento teórico adotado, a não inclusão de efeitos de relaxação pode levar em alguns casos a grandes transferências de carga entre os sítios o que é em geral pouco realístico. Isto ocorre principalmente para impurezas substitucionais em Fe. Entretanto, desde que todas as impurezas sejam tratadas da mesma forma, tendências gerais interessantes podem ser observadas.

Outra prática usual na literatura é a execução de cálculos não relativísticos incluindo, essencialmente, as correções relativísticas na "*constante de calibração*" (vide seção 2 do anexo [HI94]) que depende de propriedades dos estados do núcleo em consideração. Esta

constante não é em princípio conhecida, mas pode ser determinada através da comparação de IS medidos e de $\Lambda_{p,0}$ calculados numa série de compostos. Como é demonstrado em livro texto desta área [Dunlap 78], com uma boa aproximação, além de efeitos relativísticos para a densidade de carga no núcleo esta constante pode ser definida de forma a incluir pequenas correções para o tamanho finito do núcleo [A9]. Assim, encontramos na literatura alguns cálculos teóricos *ab initio* dentro da LDA, dedicados à determinação desta constante de calibração para diferentes isótopos Mössbauer [Eriksson 89]. Note-se aqui que, diferentemente do ocorrido com o cálculo do GCE, a aproximação ASA se mostrou suficientemente precisa para o cálculo de IS não sendo freqüente na literatura a utilização de métodos FP para o cálculo do IS. Com a popularização do código WIEN do método LAPW, este é, seguramente, um campo que deve vir a ser mais explorado no futuro. Por outro lado, um aspecto importante que observamos, utilizando o método LMTO-ASA [A9] no estudo de ligas de metais de transição, é que o cálculo explícito das contribuições para o IS de orbitais *s* mais próximos ao núcleo (em especial 1*s* e 2*s*) é particularmente difícil. Para evitar este tipo de problema, uma prática comum na literatura é o desprezo completo dessas contribuições em algumas abordagens. Isto porque essas contribuições são dadas por pequenas diferenças de números muito grandes e por esta razão sua avaliação correta requer uma precisão numérica extremamente boa. Uma recente revisão e discussão dos cálculos teóricos de IS para o Fe como impureza em hospedeiros metálicos pode ser encontrado nas referências [Javier 96] e [Terrazzos Jr. 97]. Nestes trabalhos um estudo sistemático e interessante do IS para o Fe nesses sistemas é realizado utilizando o método RS-LMTO-ASA.

Finalmente, uma contribuição que considero interessante, mas que remeto ao próximo capítulo, é a curiosa elucidação do comportamento magnético de sítios intersticiais e substitucionais, através da comparação de medidas e cálculos RS-LMTO-ASA de IS, que incluem efeitos de relaxação estrutural.

4.3. Campo Magnético Hiperfino (HF)

Até agora consideramos somente quantidades envolvidas na interação de um dado núcleo com um campo elétrico que, em sólidos, é produzido pelos elétrons e outros núcleos ao redor do núcleo em consideração. Esta é a interação hiperfina elétrica. Consideraremos agora a

interação do núcleo com um campo magnético, o que permite pesquisar os campos magnéticos internos num sólido. Esta é a interação hiperfina magnética. Ela envolve a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear (quantidade nuclear) e o campo magnético hiperfino (quantidade "extra-nuclear"). Uma revisão recente das técnicas experimentais que investigam a matéria condensada através de métodos nucleares pode ser encontrada no livro de Schatz e Weidinger [Schatz 95]. Além deste, excelentes referências para compilações de resultados experimentais são as refs. [Brewer 86], [Riegel et al 88], [Riegel 90], e as referências que ali estão.

Segundo a experiência acumulada na literatura para sistemas metálicos, é geralmente assumido que o termo usualmente dominante para o campo magnético hiperfino é dado pelo **termo de contato de Fermi**. Este termo é determinado, basicamente, pela densidade de magnetização na posição do núcleo em consideração. Além desta, existem contribuições dipolar e orbital para o campo hiperfino, que normalmente são assumidas como de menor importância. Note-se, porém, que em alguns exemplos recentes, como no caso de multicamadas magnéticas, cálculos relativísticos (que vão além da aproximação escalar relativística) efetuados por Ebert [Guo 96] demonstram que essas contribuições podem ser muito importantes. **Chamaremos, ao longo do presente texto**, de forma um pouco abusiva porém usual na literatura, de **campo magnético hiperfino (HF) a contribuição de contato de Fermi para o campo hiperfino**, fazendo referência explícita às outras contribuições quando necessário. Porém, restringir-nos-emos aqui, ao estudo da literatura acerca de campos hiperfinos em sólidos metálicos, em particular contendo metais de transição, que é pertinente à presente resenha, embora este seja um vasto campo de pesquisa com muitos resultados teóricos em física atômica, no estudo de impurezas em semicondutores [Assali 98] e em materiais orgânicos.. É preciso notar também que medidas recentes [Beutler] apontam para comportamentos anômalos da contribuição orbital para o campo hiperfino, embora em ligas de metais de transição, o momento magnético orbital seja geralmente suprimido e assim como a contribuição orbital para o campo hiperfino pode ser desprezado. Estas contribuições são originadas através de um pequeno, porém não nulo, momento orbital, em alguns sistemas particulares. Estes casos bastante interessantes constam entre os problemas em aberto e desafiantes, no momento, para os cálculos teóricos.

Existem alguns artigos de revisão, na área de interações hiperfinas magnéticas, que demonstram a capacidade de cálculos *ab initio* dentro da LDA para reproduzir tendências sistemáticas do comportamento de HFs. A maioria dos trabalhos referem-se à presença de impurezas em ferromagnetos elementares. Considero boas referências sobre trabalhos teóricos

nesta área (apesar de um pouco antigos), os já citados artigos de revisão de Akai e colaboradores [Akai 90] e também Dederichs e colaboradores [Dederichs et al 90].

Uma conclusão fica clara a partir de uma análise cuidadosa e exaustiva da literatura: existe uma limitação intrínseca comum a todas abordagens teóricas dentro da LDA, mesmo as *ab initio*, que parece restringir a incerteza no cálculo do HF em alguns Tesla. Isto ocorre para valores típicos de HF em metais de transição. Esta é uma opinião que seguramente compartilho com outros pesquisadores da área. Um exemplo controvertido é o "simples" cálculo do HF para o Fe bcc, Co e Ni fcc, onde até hoje, a divergência entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos são motivo de investigações [Guo 96], [Akai-Durban 98], [Battocletti 96]. Não consigo deixar de observar, de uma maneira até "divertida", o que ocorre com relação a este problema na literatura. Por exemplo, um pesquisador apresenta, no mesmo ano e volume, em revista de impacto, dois trabalhos em co-autoria com diferentes pesquisadores. Nesses trabalhos são apresentados os seguintes resultados para os desvios percentuais dos HFs calculados em relação aos medidos: a) entre 16 % e 24%, quando se analisa diferentes parametrizações para a "energia de correlação e troca" do esquema de Khom-Sham [Battocletti 96]; b) aproximadamente 10%, incluindo diferentes detalhes de cálculo e correções relativísticas [Guo 96]. Neste sentido, acreditar ou não, no sucesso de uma ou outra correção que torna um cálculo teórico conforme ao HF medido, pode ser matéria controvertida: é preciso esperar um próximo cálculo com esta dada correção para verificar que ela não descreve mal uma outra situação. Isto pode soar como um certo empirismo, num primeiro momento. Entretanto, é preciso chamar a atenção para o fato de que estamos lidando, novamente, com uma quantidade absolutamente sensível e que, neste caso, depende das contribuições de estados com diferentes polarizações de spin na região próxima ao núcleo. Nesta região, falhas nas aproximações inerentes à LDA podem ser dramáticas.

O processo que parece ser o mais problemático para o cálculo do HF é a polarização dos elétrons *s* de caroço pela camada *d spin-polarizada*. Para reproduzir bem o HF é então preciso uma boa descrição dos estados *s* de caroço. Verifica-se aqui, para o cálculo do HF, assim como já discutimos para o caso do IS, a necessidade de um cálculo *ab initio*; entretanto, na maioria dos casos verificados até agora, não me parece que a inclusão de um procedimento FP no cálculo seja fundamental. Desta forma, no caso de metais de transição, o uso da ASA é, em geral, justificado.

Um ponto que parece ter se estabelecido como importante, embora de implementação prática controvertida, sob meu ponto de vista, é a correta inclusão de efeitos relativísticos no cálculo. Como já mencionamos, é frequente encontrar na literatura diferentes trabalhos de um

mesmo autor, cronologicamente dispostos, que corrigem e recorrem seus valores de HF, incluindo efeitos relativísticos e justificando, através de simplificações nos cálculos, a boa ou má concordância em cada caso. No trabalho de Ebert [Guo 96], que tem sido um dos mais assíduos pesquisadores da área, é feita uma revisão dos cálculos teóricos, existentes na literatura, para Fe, Co e Ni, incluindo diferentes correções relativísticas.

Vale a pena comentar o fato, ressaltado no artigo de revisão de Akai e colaboradores [Akai 90] e em suas referências, de que existem, na literatura, trabalhos de vários grupos que calcularam as correções relativísticas para a interação de contato utilizando uma prescrição não justificável: executam cálculos escalar relativísticos, porém ainda usam a expressão clássica para o termo de contato de Fermi, tomando uma média da densidade de spin sobre o tamanho nuclear. Isto leva a uma superestimativa do efeito relativístico. Como foi demonstrado por Blügel e outros [Blügel et al 87], no caso relativístico, é necessário começar a derivação a partir da fórmula de Breit [Breit 30] o que fornece uma correção relativística consideravelmente menor para o HF. Esta derivação demonstra que o procedimento correto, no caso de um cálculo escalar relativístico, é o de tomada da média da densidade de spin sobre um volume maior do que o nuclear e que é determinado pelo raio de Thompson [Blugel et al 87].

É preciso notar também que a LDA, que se tem mostrado, em geral, muito bem sucedida, especialmente no que tange a propriedades magnéticas de metais de transição, não pode ser rigorosamente estendida para o caso relativístico. Isto porque, nenhuma aproximação local pode ser encontrada para o funcional de densidade de corrente generalizado [Akai-progTP-90]. Além disso, para análises comparativas de HFs, as correções feitas em abordagens usuais escalar relativísticas, de certa forma, se cancelam ao estudarmos tendências gerais ou variações, com relação a um mesmo hospedeiro [Dederichs et al 90].

Baseada num certo desconforto ao analisar a variedade de resultados para o HF produzidos por cálculos escalar relativísticos e considerando esta uma questão ainda controvertida e em aberto, nos procedimentos que utilizei para o cálculo de HF adotei a postura pessoal de não utilizar cálculos relativísticos. No entanto, esses efeitos devem ser checados, caso a caso, pois podem vir a ser importantes quando considerarmos metais mais pesados que os da série 3d.

Uma hipótese freqüentemente assumida na extração de comportamentos magnéticos a partir da análise de dados experimentais de HF, em especial Mössbauer para o Fe, é a de que o HF seja proporcional ao momento magnético localizado. Este procedimento não é em geral justificado, conforme discutido de forma mais profunda na dissertação de mestrado de R.N. Nogueira [Nogueira 95], cujas idéias principais transcreverei a seguir.

Utilizando o método KKR-GF, foi realizado um estudo sistemático do comportamento do HF para impurezas 3d em Ni [Blügel et al 87]. Verificou-se, neste caso, que o HF, devido à polarização de caroço, apresenta sempre um valor aproximadamente dez vezes (em unidades de Tesla) maior que o momento magnético local, e de sinal contrário. Note-se que este comportamento é observado somente para a soma das contribuições de caroço, sendo que as contribuições parciais 1s, 2s e 3s, podem ter comportamentos diversos entre si. Já, a contribuição dos elétrons de valência 4s para o HF apresenta mesmo sinal que o momento magnético local. O comportamento desta contribuição é, em geral, mais complexo por envolver interações não só com os momentos do próprio átomo como também com os de sua primeira vizinhança. No entanto, para metais 3d este segundo efeito é muito pequeno. O mecanismo dominante, neste caso, é a ocupação das diferentes direções de spin dos orbitais 4s que se dá no mesmo sentido da ocupação dos orbitais *d* isto é, o orbital 4s polariza na mesma direção do momento magnético local. Dessa forma, a contribuição dos elétrons de valência é proporcional ao momento magnético *s* e a constante de proporcionalidade encontrada foi aproximadamente 700 e 800 T/ μ_B para o Fe e Co em Ni, respectivamente. Também verificamos, em nossos trabalhos [Nogueira 95], para diferentes situações, que a contribuição de caroço para o HF em sítios de Fe e Co é proporcional ao momento local com uma constante de proporcionalidade de aproximadamente $-10T/\mu_B$. Para a contribuição de valência os resultados não podem ser conclusivos. Desta forma, a única informação que parece ser transferível de um sistema para outro é o fato de que somente a contribuição de caroço é proporcional ao momento magnético. Como a contribuição de valência pode variar tanto em sinal como em magnitude, o comportamento do HF não pode seguir, como regra universal, o comportamento do momento magnético local, tornando-se assim um pouco abusiva a interpretação direta de momentos magnéticos a partir de medidas hiperfinas.

Capítulo III

• GCE em sistemas periódicos - diferentes graus de aproximação

Nesta resenha, pretendo descrever os principais trabalhos para os quais contribuí nos últimos quase dez anos. Todos esses trabalhos empregaram cálculos de estrutura eletrônica autoconsistentes, a partir de primeiros princípios dentro da LDA, diferentemente da abordagem parametrizada, utilizada em meu processo de pós-graduação, que originou algumas publicações que não serão analisadas aqui. Como descreverei neste e no próximo capítulo, utilizei diferentes abordagens segundo a sua melhor adequação para os problemas estudados. Ao longo dos anos, como já chamei a atenção na introdução desta resenha, procurei acompanhar a sofisticação possibilitada pelo rápido desenvolvimento de novas facilidades computacionais. Inicialmente, como integrante de um pequeno, porém muito entusiasta, grupo de pesquisadores em sistemas metálicos, acompanhei e contribuí diretamente para o desenvolvimento e implementação computacional de alguns procedimentos de cálculo, dentro do esquema RS-LMTO-ASA. Este é um procedimento hoje absolutamente estabelecido na comunidade embora é preciso notar que outros grupos em outros centros já desenvolveram também códigos computacionais similares para a mesma abordagem. Este é um esquema com especial utilidade para o estudo de materiais densamente empacotados, sendo particularmente eficiente para o tratamento de sistemas que podem ser bem descritos por uma matriz hamiltoniana esparsa. Esta se constitui hoje numa das ferramentas mais adequadas para a descrição de sistemas metálicos, com especial ênfase em propriedades magnéticas locais de ligas de metais de transição. É preciso chamar a atenção para o fato de que este procedimento utiliza o espaço real (ou direto) e apresenta um custo computacional que varia linearmente com o número de átomos não equivalentes a serem estudados. Por outro lado, os programas computacionais usuais para sistemas periódicos são desenvolvidos no espaço recíproco (ou k) e apresentam, em geral, uma variação de demanda computacional proporcional a potências entre 2 e 3 do número de átomos na célula unitária considerada. Vale notar que existe, hoje em dia, na área de cálculos de estrutura eletrônica, uma grande tendência para a pesquisa de

novos métodos, os assim chamados métodos de ordem N , por apresentarem uma variação linear com o número de átomos na célula unitária. Em geral, é o compromisso entre eficiência computacional e precisão para a descrição de uma dada grandeza que dita a escolha de uma ou outra abordagem de cálculo.

Neste capítulo, apresento de forma crítica as minhas contribuições que já foram publicadas, submetidas ou redigidas nestes anos 90, utilizando ou desenvolvendo diferentes abordagens teóricas para o cálculo de GCE. Analiso, nesta etapa, apenas sistemas periódicos. Grande parte destes trabalhos versam sobre o grau de precisão atingido por um ou outro método de cálculo, acompanhando a evolução nesta área, culminando porém com a apresentação de uma abordagem bastante abrangente e promissora que é o método PAW. Apresento também, alguns resultados recentemente obtidos com o método LAPW, ainda não publicados, que farão parte da tese de doutoramento de L. A. Javier, sob minha orientação, no IFUSP.

III.a. – GCE em Zr_3Fe , Zr_2Fe e Zr_2Cu : LMTO-ASA parametrizado e ab initio

Como discuti no capítulo precedente, o GCE é uma quantidade que, devido ao seu caráter local, fornece informações sobre a vizinhança de um dado núcleo num material, podendo ser utilizado como "indexador de sítio". Esta é uma quantidade que pode ser inferida a partir de medidas de espectroscopia Mössbauer, por exemplo, ou por outras técnicas, já mencionadas. Um exemplo interessante da influência da vizinhança local é o comportamento do GCE num átomo de Fe para diferentes compostos de Zr-Fe. Medidas Mössbauer, com aplicação de campo magnético externo [Maurer et al 85], fornecem, para o GCE no Fe em Zr_2Fe tetragonal, um sinal negativo; porém, fornecem um sinal positivo para o GCE no Fe em Zr_3Fe ortorrômbico. Estes resultados foram utilizados em tentativas de entendimento das estruturas locais em ligas amorfas de Zr-Fe [Friedt et al 85].

Tentativas de desenvolvimento de intuição sobre a mudança de sinal do GCE de um composto para outro, com base em simples *modelos de cargas pontuais*, são freqüentemente encontradas na literatura. No entanto, para sistemas metálicos, os resultados obtidos através do *modelo de cargas pontuais* não são confiáveis. O GCE em metais é, geralmente, dominado pela

contribuição de elétrons perto do núcleo em questão [Blaha et al 88]. Como já foi demonstrado, o GCE depende de diferenças muito pequenas entre as ocupações de orbitais p ou d de diferentes simetrias em torno de um dado núcleo [Blaha et al 88; Petrilli 90]. Para obter essas diferenças que são, em geral, menores do que 0,01 elétrons, são necessários cálculos de estrutura eletrônica suficientemente precisos. Mesmo para ligas de metais de transição, a contribuição de elétrons p pode ser grande e, freqüentemente, dominante [Blaha et al 88]. Dessa forma, simples hamiltonianas parametrizadas, baseadas em combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) que levam em conta somente os orbitais d e desprezam as contribuições $s-p$ e hibridizações, não podem ser utilizadas. Por outro lado, cálculos *ab initio* mais precisos podem se tornar trabalhosos e computacionalmente muito custosos, conforme a estrutura do sistema em consideração se torne mais e mais complexa.

Em 1991 apresentamos dois trabalhos, constantes nos anexos [A2] e [A1], em que estudamos o comportamento do GCE em Zr_2Fe , Zr_3Fe e Zr_2Cu . O estudo desses materiais, através do método LMTO-ASA no espaço recíproco, que é uma abordagem *ab initio* e bastante eficiente, revelou resultados interessantes com relação ao GCE, em todos os sítios desses três sistemas estudados. Encontramos que o GCE no sítio do Fe é positivo no Zr_3Fe e negativo no Zr_2Fe e obtivemos um valor extremamente pequeno para o GCE no sítio de Zr no Zr_2Cu . Em todos esses casos, os valores calculados apresentam boa concordância com os valores experimentais disponíveis na literatura; para os outros sítios calculados não havia resultados experimentais. Nossos cálculos predizem um sinal positivo para o GCE no único sítio inequivalente de Zr no Zr_2Fe , porém para o Zr_3Fe um dos sítios de Zr, não equivalente, apresenta sinal positivo e o outro sinal negativo. Predissemos também a direção do GCE em todos os sítios. Um aspecto interessante a se notar é que o GCE no sítio de Zr no Zr_2Cu é uma ordem de magnitude menor do que os do Zr puro e dos outros sítios de Zr aqui considerados. Nossos cálculos demonstram que este pequeno valor, observado para o GCE no Zr_2Cu , é devido a um pequeno valor, não usual, da contribuição p que é a usualmente dominante mas que aqui se torna da mesma ordem de grandeza do que a contribuição d , porém com sinal contrário. Esta anomalia é devida à simetria local em torno do sítio de Zr no Zr_2Cu cristalino que não deve estar presente no caso de sítios de Zr em ligas amorfas de Zr-Cu de composição similar. Assim, conforme inferido a partir de nossos resultados, valores medidos para o GCE em sítios de Zr em ligas amorfas são uma ordem de magnitude maior do que os observados no sítio de Zr no Zr_2Cu . O *parâmetro de assimetria* η , é dado pela diferença entre as duas menores componentes do tensor GCE no sistema de eixos onde este tensor é diagonal, dividida

pela maior componente (que denominamos GCE ou V_{zz}). Um outro aspecto interessante deste trabalho é que no Zr_3Fe , apesar da estrutura não exibir simetria axial, as medidas indicam um valor do parâmetro de assimetria η , muito próximo de zero, para o sítio de Fe. Como ilustra a figura 1 do anexo [A1], utilizando essa informação, variamos a posição do Fe, não conhecida com precisão nessa estrutura, até encontrarmos $\eta = 0$. Verificamos que o valor do GCE, neste caso, praticamente não apresenta variação, porém o valor de η é extremamente dependente da posição do átomo de Fe. Combinando assim as informações experimentais com nossos resultados, pudemos obter o *parâmetro estrutural* que fornece a posição do Fe nesta estrutura ortorhombica, utilizando η como referência. Isso ilustra, de maneira particular, a utilidade das interações hiperfinas como rotuladoras de propriedades locais características, ao redor de um dado sítio num sólido. É interessante notar que, anos mais tarde, Blaha e colaboradores [Dufek et al 95] realizaram cálculos de energia total bastante precisos para encontrar a estrutura do Zr_3Fe de menor energia, utilizando o método LAPW. Através deste procedimento, completamente diferente, encontraram precisamente o mesmo valor para a posição atômica do Fe que o obtido anteriormente por nós, pelo procedimento acima descrito.

Para a obtenção do GCE no caso do LMTO-ASA de espaço recíproco, um cálculo de estrutura eletrônica, da maneira usualmente citada na literatura, é inicialmente realizado para a obtenção da densidade de carga eletrônica; após isto, resolvemos a equação de Poisson para a densidade de carga total, obtendo o potencial eletrostático correspondente. Os termos principais da componente $l = 2$ deste potencial perto do núcleo determinam então o tensor GCE. De maneira geral, uma matriz 3×3 deve então ser diagonalizada para a obtenção do GCE. Este procedimento é similar ao utilizado por Blaha, Schwarz e Dederichs [Blaha et al 88] no cálculo através do método LAPW; aqui, porém, somente é considerada a influência da carga dentro da esfera de Wigner-Seitz ao redor do núcleo considerado.

Os cálculos apresentados nestes trabalhos foram realizados utilizando tanto o método LMTO-ASA autoconsistente no espaço recíproco como o esquema LMTO-ASA parametrizado no espaço direto, desenvolvido anteriormente por nós. Neste esquema parametrizado, a Hamiltoniana foi construída através da utilização dos assim chamados "*parâmetros de potencial*" do Zr, do Fe e do Cu puros ("*bulk*") que, assim como os *parâmetros* para todos os metais das séries de transição, se encontram tabelados na literatura [Andersen 85]. A posição relativa das bandas no composto binário é fixada através da imposição do preenchimento do critério de neutralidade de carga aproximada em cada átomo [Andersen 84]. Note-se que embora este seja um procedimento parametrizado, não envolve em seu cálculo nenhum

parâmetro ajustável a "*posteriori*". Um ponto a ser notado é que os resultados para o GCE se mostraram bastante estáveis, especialmente a contribuição dominante p , não sendo muito sensíveis a pequenas transferências de carga. Isto pode ser entendido se notarmos que as diferenças em ocupação, que originam o GCE, se desenvolvem ao longo de toda a região das *faixas de energia* ocupadas. Sendo assim, o fato das correspondentes *curvas de densidade de estados* possuírem diferentes formatos deve ser, geralmente, mais importante do que detalhes das densidades de estados na energia de Fermi os quais estão relacionados a pequenas transferências de carga. Por outro lado, o GCE é geralmente muito sensível à estrutura cristalina o que requer, no procedimento parametrizado, um grande cuidado com o tratamento da "*constante de estrutura*" [Andersen 85]. Com relação a este último aspecto, e como detalhe técnico do procedimento parametrizado, a obtenção da constante de estrutura "*tight-binding*" precisa sempre ser obtida a partir de inversão direta de matriz, uma vez que abordagens mais simples podem levar a resultados incorretos para o cálculo de GCE [Petrilli 90; Methfessel 90]. É importante notar que este procedimento parametrizado praticamente não é justificado para a obtenção do GCE hoje em dia, embora seu alcance e limitações tenham sido testados em sistemas periódicos. Isto porque, para o caso de sistemas periódicos é bastante viável computacionalmente, o uso do LMTO-ASA de espaço recíproco. Além disso, posteriormente foi desenvolvida a abordagem RS-LMTO-ASA, que é uma abordagem *ab initio* no espaço direto. No esquema RS-LMTO-ASA, todos os *parâmetros de potencial* são recalculados em cada ciclo autoconsistente. Para sistemas desordenados metálicos, como já enfatizamos, esta é a abordagem mais adequada para os dias de hoje. Entretanto, algumas conclusões inferidas desses trabalhos, como as que mencionamos acima, foram úteis do ponto de vista de entendimento dos processos físicos que envolvem o GCE em ligas metálicas. Isto porque o procedimento ali utilizado é tremendamente transparente e intuitivo.

III.b- GCE em Zr e Hf hcp: LMTO-ASA ab initio e relativístico

O procedimento de cálculo do GCE, através do método LMTO-ASA no espaço recíproco, foi desenvolvido, inicialmente, para uma abordagem não relativística [Methfessel 90; Petrilli 90]. Num trabalho posterior, apresentado no anexo [A3], generalizamos este tratamento para uma abordagem do GCE escalar relativística. Nele, avaliamos a importância dos efeitos

relativísticos para GCE, comparando cálculos não relativísticos e relativísticos na aproximação escalar para hcp Zr e Hf. Mostramos que os valores do GCE aumentam quando efeitos relativísticos são incluídos. Em ambos os casos, entretanto, a razão entre os GCEs do Hf e do Zr é um fator maior do que 2. Nossos cálculos mostram que as *estruturas de banda* dos dois materiais são similares e que as diferenças de ocupação entre orbitais com diferentes simetrias é praticamente a mesma. A origem do GCE maior para o Hf do que para o Zr pode, assim, ser atribuída ao comportamento das *funções radiais* (vide expressões 5 e 6 do anexo [A3]) perto do núcleo. Este comportamento é, geralmente, bastante insensível à vizinhança metálica na qual o átomo de prova é colocado.

Como o Hf e o Zr pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica, o ^{181}Hf (que decai no ^{181}Ta) é freqüentemente utilizado como corpo de prova introduzido em materiais contendo Zr, para a realização de medidas através das técnicas de "correlação angular perturbada" (PAC). Nesse trabalho, apresentado no anexo [A3], utilizamos nossos resultados para demonstrar que, embora o Hf não seja igual ao Zr, (como freqüentemente assumido na literatura), para valores similares das ocupações dos diferentes orbitais, o GCE num Hf deve ser maior do que o GCE num Zr colocado no mesmo sítio. Esta é a primeira vez que um estudo teórico sistemático da diferença entre o GCE para esses dois elementos é feita, embora, do ponto de vista experimental e na ausência de maiores informações, seja freqüentemente assumido que ambos se comportem da mesma maneira. Esta discussão auxilia, portanto, a interpretação de medidas que utilizam PAC onde a posição da sonda introduzida é em geral inferida através de critérios de afinidade química, ainda que não muito objetivos em alguns casos. Vale notar entretanto que, embora o Hf seja o isótopo introduzido, o corpo de prova cujo núcleo finalmente interage com o GCE é o ^{181}Ta .

III.1c- GCE em Zr_2Fe , Zr_2Co e Zr_2Ni : LMTO-ASA ab initio e resultados TDPAC

A busca de comportamentos sistemáticos para o GCE em sistemas metálicos tem sido um vasto campo de pesquisa, ainda que os modelos ora existentes [Raghavan75] possam, sob meu ponto de vista, ser classificados como extremamente rudimentares e sejam freqüentemente citados na literatura apenas por falharem na descrição de novas medidas. Para

compostos intermetálicos, devido ao enorme número e complexidade de estruturas passíveis de serem formadas, este é ainda um campo de pesquisa que pode e está sendo bastante explorado tanto do ponto de vista teórico quanto do experimental. Embora vários grupos experimentais, em diferentes lugares do mundo, se dediquem a este tipo de pesquisa de forma sistemática, o problema da utilização de um corpo de prova diferente das espécies atômicas dos hospedeiros é sempre um inconveniente para a extração de conclusões bem fundamentadas. Este campo, no momento, encontra-se em franca atividade, devido à grande popularização e acesso a cálculos teóricos possibilitados pelo código computacional WIEN do método LAPW, bem como ao avanço das técnicas de medida. Parece-me claro que, num futuro próximo, isto deva gerar um volume tão grande de casos que permitam atingir um estágio preditivo bem mais conclusivo. A aliança entre grupos teóricos e experimentais nesta área é, portanto, bastante gratificante. Através de uma colaboração com os grupos experimentais no Rio de Janeiro e na Polônia que utilizam a técnica TDPAC, temos procurado contribuir para o estudo sistemático do comportamento do GCE em compostos intermetálicos num processo que, assim como as abordagens teóricas, também tem ocorrido de forma evolutiva. O primeiro trabalho resultado desta colaboração anexo [A5] foi feito utilizando novamente o método LMTO-ASA de espaço recíproco (na aproximação escalar relativística) para estudar de forma comparativa a estrutura eletrônica e calcular a contribuição eletrônica para o GCE nos compostos intermetálicos Zr_2Fe , Zr_2Co e Zr_2Ni . Como todos estes 3 compostos possuem a **mesma estrutura cristalina** do tipo C16, eles se mostram particularmente adequados para a investigação dos efeitos da estrutura eletrônica sobre o GCE no sítio de Zr quando o outro metal de transição é variado. Neste caso, o Fe, Co e Ni são elementos de número atômico consecutivo na tabela periódica, o que torna a análise ainda mais interessante. Os GCEs nos sítios de Zr são comparados com medidas TDPAC no corpo de prova ^{181}Ta . Em todos os casos, os valores calculados reproduzem as tendências, experimentalmente observadas, de aumento dos valores absolutos do GCE ao atravessarmos a série 3d indo do Zr_2Ni para o Zr_2Fe . Encontramos um GCE positivo em todos os sítios de Zr e também nos sítios de Ni e Co, porém negativo no sítio de Fe no Zr_2Fe (conforme discutido anteriormente). A direção do GCE é a (110) nos sítios de Zr nos 3 casos. Apesar de não ser uma informação relevante, neste caso, a direção do GCE é uma informação que pode ser importante para a interpretação de medidas em situações mais complicadas e análises sistemáticas [Butz et al 96]. Nossos valores teóricos para η mostraram-se em razoável acordo com os valores experimentais para os sítios de Zr no Zr_2Fe e Zr_2Ni , onde um valor grande, próximo da unidade foi observado. Por outro lado, o valor

de η para o Zr no Zr_2Co mostrou-se muito menor do que o medido sugerindo uma influência especial do corpo de prova neste caso. Esta influência necessita, entretanto, de uma investigação mais aprofundada, como discutiremos mais adiante. Nesse trabalho também analisamos as diferentes características apresentadas pelas densidades de estado para essas 3 ligas. Um aspecto particularmente interessante, ali discutido, é a refutação explícita de um argumento sugerido na literatura [Forker et al 95] de que possa existir uma correlação entre a densidade de estados na energia de Fermi e o valor do GCE. Como discutimos, o GCE tem sua origem em pequenas diferenças de ocupação dos orbitais com diferentes simetrias ao redor de um dado núcleo e estas diferenças devem, normalmente, se desenvolver ao longo de todas as faixas de energias ocupadas. Assim, o fato de que as densidades de estado locais projetadas tenham diferentes formatos para diferentes orbitais deve ser mais importante para a determinação do GCE do que o comportamento detalhado da densidade de estados total no nível de Fermi.

III.d- GCE em compostos intermetálicos : LAPW

Uma segunda fase, bastante mais elaborada, desta análise do comportamento sistemático do GCE em compostos intermetálicos aliada a medidas TDPAC, ainda não se encontra publicada. Alguns resultados preliminares foram apresentados na conferência de Leipzig [Leipzig 99] (anexo[A5]) e um trabalho está no momento sendo redigido. Esta análise é parte da tese de doutoramento de L. A. Terrazos Javier (sob minha orientação, no IFUSP) que deve ser apresentada ao redor de março de 2000.

Como uma primeira etapa desta segunda fase estudamos o comportamento do GCE em compostos intermetálicos que se cristalizam na estrutura C11b e com parâmetros de rede similares. Medidas inéditas da constante de acoplamento quadrupolar no corpo de prova ^{181}Ta em Zr_2Ag , Zr_2Au , Hf_2Au , $ZrPd_2$ e $HfPd_2$, obtidas através de TDPAC por grupos experimentais de Cracóvia e do CBPF no Rio de Janeiro, são apresentadas. Estas medidas são comparadas a cálculos teóricos de GCE para os sítios de Zr ou Hf nos compostos sem a presença do Ta, realizados com o código WIEN97 do método LAPW. Procuramos, desta forma, discutir a influência do corpo de prova nos resultados. Para completar esta primeira série de análises sistemáticas, incluímos também em nossos cálculos o composto Hf_2Ag , cujo resultado

experimental já havia sido publicado previamente. Explorando em profundidade as potencialidades deste método, efetuamos também um estudo detalhado das propriedades estruturais e da influência dos parâmetros de posição internos sobre os GCEs, em ambos os metais, nos compostos sem o *átomo sonda*. O interessante nestes compostos é o fato de apresentarem as mesmas estruturas, tanto para compostos com Hf como para Zr. Além disso, eles formam um conjunto de ligas binárias constituídas por metais do início e fim da série de transição, onde é variado o metal do final da série. Esta variação se dá tanto na direção vertical como na horizontal dentro da Tabela Periódica, o que nos permite identificar algumas sistemáticas presentes.

Este é o primeiro trabalho onde utilizamos somente o método LAPW que, conforme já mencionamos, representa no momento um dos métodos mais precisos para a determinação da estrutura eletrônica em sólidos ordenados. Noto que, devido à minha experiência anterior e contatos nesta área, já possuíamos, desde 1995, o código computacional WIEN e vínhamos colaborando de forma pessoal e direta com seus construtores, P. Blaha e K. Schwarz. Na realidade, o método LAPW foi sugerido originalmente por O.K. Andersen, em 1975, que também introduziu o método LMTO-ASA na literatura. O método LAPW na sua versão FP como apresentada no código WIEN exigiu um certo "*tempo de incubação*" para que eu o utilizasse de forma consistente e segura. Além disso estávamos, por um lado, mais interessados no estudo de sistemas não periódicos e por outro, desenvolvendo uma outra abordagem para o cálculo do GCE, com precisão comparável ao LAPW, mais flexível em alguns aspectos, porém adequada, no momento, somente a sistemas não metálicos. Esta abordagem é o método PAW que descreverei mais adiante.

A eficiência computacional do código WIEN, através da contribuição maçica de pesquisadores de todo o mundo, como acontece até hoje, cresceu de forma bastante intensa. Isto ocorreu aliado ao crescimento das facilidades computacionais que têm avançado de forma galopante. Sendo assim, o tratamento de estruturas cada vez mais complexas tem se tornado cada vez mais factível em tempos computacionais realísticos, o que não justifica mais o tratamento de sistemas periódicos num formalismo mais simplificado como é o LMTO-ASA. É necessário dizer, por motivo de justiça, que recebemos esta crítica de forma construtiva, quando apresentamos os resultados do anexo [A5] na conferência de interações quadrupolares em Providence em 1995.

A evolução dos procedimentos teóricos se fazia gritante na literatura e nossos trabalhos anteriores, em sistemas periódicos, tiveram sua importância histórica e informativa dentro das limitações inerentes à época. O "*estado da arte*" para cálculos de *estrutura eletrônica*

se move com tremenda rapidez, principalmente nos últimos anos e para efetuar pesquisa teórica de forma competitiva é preciso acompanhar com assiduidade os desenvolvimentos na área. Com muito esforço e seriedade, conseguimos, entretanto, manter-nos dentro desta linha de pesquisa, acompanhando e gerando desenvolvimentos de ponta, verificando que, cada vez mais, o cálculo do GCE, novamente como quantidade particularmente sensível à metodologia utilizada, se mostrava com aplicações muito versáteis.

III.e- GCE em sistemas não metálicos: PAW

Como foi dito até aqui, um grande número de métodos têm sido desenvolvidos para resolver a resultante equação "tipo de Schrödinger" (equações de Kohn-Sham) para uma partícula, dentro da LDA. Passarei agora a discorrer sobre um desenvolvimento recente nesta área, para o qual contribuí e que acompanhei de forma mais direta. Trata-se da adequação do método PAW para cálculos de GCE.

De forma sucinta, podemos dividir os métodos de cálculo de estrutura eletrônica mais comumente utilizados dentro da LDA, em duas classes: **a)** métodos "*lineares*" [Andersen 75], desenvolvidos por Andersen a partir dos métodos "*Augmented-Plane-Wave*" (APW) [Slater 75; Marcus 67] e "*Korringa-Kohn-Rostocker*" (KKR) [Korringa 47; Kohn 54]; **b)** o método do "*pseudopotencial*", originalmente baseado em pseudo-potenciais de norma conservada "*ab initio*" [Hamann et al 79]. Uma terceira classe, mais popular na comunidade de química teórica, utiliza funções de base Gaussianas para expandir as funções de onda. Os métodos "*lineares*" compreendem uma vasta gama de abordagens, desde o método muito rigoroso LAPW, até o computacionalmente muito rápido LMTO. Os métodos "*lineares*" trabalham com as funções de onda, de partícula independente, para todos os elétrons do sistema, incluindo os *elétrons de caroço*". Seguiremos nesta resenha a *notação usual* de designar tais métodos com "*all-electron*" (AE). Isto será feito aqui, mesmo nos casos onde os elétrons de caroço são tratados dentro da *aproximação de caroço congelado*. Os métodos "*lineares*" podem tratar assim, em princípio, todos os elementos da Tabela Periódica, isto é, sistemas contendo elétrons *s*, *p*, *d* e *f* em pé de igualdade. Por outro lado, o método do "*pseudopotencial*", uma vez utilizado em combinação com uma base de ondas planas, possui a vantagem de simplicidade formal.

Entretanto, quando aplicado a elementos da primeira linha da tabela periódica ou a sistemas com elétrons *d* e *f*, o cálculo pode se tornar mais complicado.

Em 1985, Car e Parrinello combinaram a LDA com técnicas de *dinâmica molecular* [Car 85], numa abordagem onde os problemas de estrutura eletrônica e dinâmica dos átomos são resolvidos simultaneamente por um conjunto de equações de movimento (*dinâmica molecular ab initio*). Desta forma, não somente a determinação dos detalhes estruturais se tomou um processo de execução direta, como também a evolução dinâmica das posições atômicas se tornou acessível. A abordagem de Car e Parrinello (CP) foi aplicada primeiramente em conexão com o método do "pseudopotencial" de ondas planas, não sendo, entretanto, limitada ao mesmo. A aplicação do esquema CP a métodos AE, tratando de forma eficiente metais de transição e elementos da primeira linha da Tabela Periódica, é de considerável interesse e objeto de pesquisa na área de *estrutura eletrônica* corrente. A grande vantagem de uma abordagem AE é a de ser capaz de fornecer informação sobre a função de onda na região próxima ao núcleo que não pode ser acessada diretamente pela abordagem do pseudopotencial. Como já frisamos, esta é a região importante para as interações hiperfinas que pode ser investigada por várias técnicas experimentais.

O método PAW proposto por P.E. Blöchl, em dezembro de 1994, se propõe preencher esta lacuna combinando a versatilidade do método LAPW com a simplicidade formal do "pseudopotencial" de ondas planas, tradicional. Como um método AE, ele provê acesso à função de onda de partícula independente, em todas as regiões do espaço, incluindo suas estruturas nodais; o potencial é propriamente determinado a partir da densidade de carga total. O método PAW está implementado no código computacional PAW (<http://www.zurich.ibm.com/~blo/PAW>). Como demonstrado na ref [Blöchl 94] e em outros trabalhos posteriores [Blöchl et al 96] [Blöchl 95] PAW applications], a precisão deste método, para a descrição de propriedades do estado fundamental, se compara aos mais rigorosos cálculos de estrutura eletrônica, baseados na LDA, existentes na literatura. Por outro lado, a qualidade da dinâmica molecular de primeiros princípios obtida neste processo AE é a mesma dos cálculos usuais no esquema CP. Assim, através do método PAW no esquema CP, cálculos AE de dinâmica molecular que conservam energia, tratando metais de transição e elementos como C, N e O, podem ser efetuados sem considerável esforço adicional. Além disso, a presente implementação do método permite também o cálculo de sistemas eletricamente carregados ou com polarização de spin.

Contrariamente ao que ocorre com o código WIEN do método LAPW, a utilização do código computacional PAW, no momento, está restrita a um número limitado de pessoas sob

controle rigoroso do pessoal da divisão de pesquisa da "International Business Machines" (IBM) de Zurich. Só tive acesso a esta ferramenta quando, através de um estágio de pós-doutoramento em Zurich, pude firmar um contrato (renovável periodicamente) de colaboração entre o Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) e a IBM. A utilização do PAW, em colaboração estreita com P.E. Blöchl, inicia uma nova etapa em minha pesquisa, juntamente com a utilização do método LAPW, onde procurei concentrar-me na aquisição e implementação de novas metodologias que constituem parte do "estado da arte" dentro da área de cálculos de estrutura eletrônica. Esses códigos são razoavelmente custosos computacionalmente, chegam a se tornar proibitivos em algumas situações, e estão em constante desenvolvimento. Em particular, para o método PAW, contribuí diretamente para o desenvolvimento e investigação da viabilidade de cálculo de quantidades hiperfinas, de forma especial o GCE. Como contexto crítico e histórico, vale notar que este desenvolvimento, cujos resultados principais foram publicados na ref [A6], não foi intencionalmente previsto. O objetivo de meu estágio em Zurich, era o de estudar reações catalíticas em centros de metais de transição, como por exemplo, o sítio ativo da Nitrogenase [Kim et al 92,93], utilizando o PAW. Desta maneira, diversifiquei, de maneira drástica, o tipo de problemas aos quais vinha me dedicando. Entretanto, logo constatamos que para o estudo de moléculas biológicas envolvendo metais de transição, particularmente o Fe, a possível combinação de determinação estrutural, eletrônica, distribuição de spins e grandezas hiperfinas simultâneas seria de particular importância. Isto porque, assim, seria possível a reunião de informações, provenientes de diferentes técnicas de medida, para o entendimento e identificação dos sítios envolvidos em processos complicados, como o da fixação do Nitrogênio que acabamos de citar. Assim, devido à minha experiência na área de cálculos de quantidades hiperfinas e em particular o GCE, fui prontamente recrutada (função esta que não desempenhei a contragosto) para colaborar na implementação e viabilização do cálculo do GCE com o PAW. Na realidade, alguns cálculos foram posteriormente refinados no Brasil (razão esta do retardamento da publicação), uma vez que era nossa intenção realizar os cálculos de GCE com o PAW exatamente nas mesmas condições que foram anteriormente utilizadas por Blaha e Schwarz com o LAPW em Viena. Noto que a co-autoria com Blaha e Schwarz neste trabalho [A6] se fundamenta numa estreita colaboração, e grande volume de correspondências trocadas, para que essas condições fossem atingidas e pudéssemos realmente "calibrar" nossos cálculos, utilizando o LAPW como balizamento. Optamos também, por apresentar, em um único trabalho [A6], um montante bastante grande de cálculos, selecionando 14 sistemas diferentes (contendo 18 sítios), sólidos ou moléculas representantes de diversas situações: moléculas carregadas ou não, isolantes anti-ferromagnéticos, materiais

constituídos por elementos da primeira linha da tabela periódica tais como Li, N e O, óxidos de metais de transição, minerais, etc., para os quais os GCEs são conhecidos a partir de resultados experimentais e de cálculos LAPW. Desta forma, comparamos os GCEs não somente com dados experimentais, que freqüentemente sofrem de incertezas da ordem de até 20%, como também com cálculos teóricos confiáveis (isto é, com precisão bem estabelecida).

Devido à posição de destaque que atribuo a este trabalho, entre as minhas contribuições, decidi reproduzir abaixo as duas tabelas que considero principais e que sumarizam os resultados ali obtidos. São tabelas que comparam nossos resultados para o GCE com valores experimentalmente inferidos (Tabela I) e com resultados obtidos com o código WIEN do método LAPW (Tabela II).

Tabela I. Gradientes de Campo elétrico (V_{zz}) em unidades de 10^{21} V/m². Os valores de Q estão em unidades de 10^{-30} m² (or 10^{-2} b); o sinal do V_{zz} experimental é indicado somente quando conhecido. Para fácil referência, também apresentamos o desvio percentual dos resultados PAW a partir dos valores experimentais.

	SITIO	Q	$V_{zz}(EXP)$	$V_{zz}(PAW)$	% dev
HCl	³⁵ Cl	-8.165	±34.25	+33.80	1
Cl2	³⁵ Cl	-8.165	±55.18	+54.23	2
Br2	⁷⁹ Br	+33.1	±95.69	+94.44	1
I2	¹²⁷ I	-78.9	±113.0	+119.01	5
Fe(C ₅ H ₅) ₂	⁵⁷ Fe	+16	+14.2	+10.67	25
Fe(CO) ₅	⁵⁷ Fe	+16	±15.42	+10.20	34
Fe(CO) ₄ H ⁺	⁵⁷ Fe	+16	±8.16	+5.68	30
FeS ₂ pyrite	⁵⁷ Fe	+16	±3.66	-3.40	7
FeS ₂ marcasite	⁵⁷ Fe	+16	±3.00	-3.21	7
FeSi	⁵⁷ Fe	+16	±4.45	+4.92	11
Fe ₂ O ₃	⁵⁷ Fe	+16	+2.16	+1.84	15
TiO ₂ rutile	⁴⁷ Ti	+29	±2.28	-2.06	10
TiO ₂ rutile	¹⁷ O	-2.558	-2.38	+2.14	10
Cu ₂ O	⁶³ Cu	-22	±10.2	-8.60	16
Li ₃ N	⁷ Li(1)	-4.01	-0.60	-0.71	18
Li ₃ N	⁷ Li(2)	-4.01	+0.30	+0.33	10
Li ₃ N	¹⁴ N	+2.01	±1.04	+1.02	2

Como se pode ver na Tabela I, o desvio percentual entre nossos cálculos e a experiência é pequeno: em média é de 12% e é menor do que 18% em 14 dos 17 casos estudados. Desvios desta magnitude não são inesperados, dadas as incertezas implícitas nos valores de Q e diferentes condições de temperatura que não são incluídas nos cálculos apresentados. Os três casos que exibem os maiores desvios relativos aos resultados experimentais (entre 25% e 34%) são os das moléculas (compostos organometálicos) que contém Fe. A subestimativa do GCE em moléculas contendo Fe é possivelmente devida às aproximações LDA ou GGA utilizadas. Comentaremos estes casos interessantes em conexão com a comparação com cálculos LAPW mais adiante. O GCE no sítio de Cl na molécula livre HCl, para o qual o Q é mais confiável (discutido também num trabalho posterior anexo[A7]), concorda em aproximadamente 1% com o resultado experimental. Os GCEs nos sítios de Cl, Br e I para os cristais moleculares Cl_2 , Br_2 e I_2 , respectivamente, apresentam uma concordância com os valores experimentais que é melhor do que 5%. Note-se, porém, que algumas discordâncias para os valores de η foram verificadas [Blaaha 92]. É interessante fazer parênteses aqui, para comentar novamente resultados recentes (ainda não publicados), apresentados como comunicação oral, na conferência de Leipzig [Leipzig 99] por H. Haas do Instituto Hahn–Meitner de Berlim. Naquela apresentação, esses resultados experimentais foram revisitados e a controvérsia teoria–experimento, no caso desses valores de η , foi discutida com a tentativa de inclusão de novos efeitos em cálculos LAPW. Considero porém, esta, uma questão ainda em aberto. Voltando aos resultados apresentados na Tabela I, vemos que o Li_3N é um caso particularmente sutil, uma vez que os GCEs em seus sítios são extremamente pequenos. Estes valores são da ordem de 1% do GCE nos cristais moleculares de elementos halogêneos, por exemplo. Isto pode ser a causa do desvio percentual relativamente grande, no caso do Li_3N (da ordem de 18%) que se deve, provavelmente, a imprecisões numéricas no cálculo. Finalmente os GCEs para os compostos cristalinos contendo metais de transição estão, consistentemente, em excelente concordância com os resultados experimentais e recaem dentro das barras de erro tipicamente esperadas para as predições experimentais. Devemos lembrar que o valor de Q dos metais de transição (como reflete o número de dígitos apresentados na tabela I) sofre geralmente de grande incerteza. Tomando como exemplo típico o ^{57}Fe [Dufek et al 95], esses valores são usualmente obtidos através da comparação entre constantes de acoplamento quadrupolar medidas e cálculos teóricos.

Na tabela II comparamos nossos resultados PAW com cálculos LAPW. Tentando traduzir os resultados obtidos, ainda que numa análise estatística pequena, e sem que nenhum

cálculo efetuado tenha sido excluído da apresentação, vemos que os dois métodos concordam dentro de 9% em todos os casos estudados. O desvio percentual médio é de 3%, sendo que em 11 dos 14 casos estudados verifica-se uma concordância dentro de aproximadamente 4%. Novamente, ressaltando a grande sensibilidade do GCE a aproximações numéricas de um dado cálculo, podemos considerar que a concordância verificada é excelente.

Estes dois métodos de cálculo de estrutura eletrônica utilizam programas computacionais completamente independentes e implementados de maneira diferente. As principais diferenças técnicas utilizadas nos dois procedimentos de cálculo são as seguintes: **a)** nos cálculos com o PAW utilizamos um limitado conjunto de pontos k (requerimento da atual implementação do código), enquanto que no LAPW a malha de pontos k é escolhida de forma suficientemente fina para atingir convergência em número de pontos k ; **b)** o PAW utiliza aproximações para a descrição dos estados de caroço diferentes das do LAPW; **c)** em alguns casos existem pequenas diferenças nas implementações das parametrizações LDA/GGA, uma vez que os cálculos LAPW já existiam na literatura e alguns eram bastante antigos. Dadas estas diferenças, concluímos ter estabelecido o fato de que ambos os métodos se constituem em "estado da arte" para o cálculo de GCEs. Mais importante ainda é que cada método apresenta um desvio relativo aos resultados experimentais muito maior do que o desvio entre os dois métodos e programas completamente independentes. Sendo assim, a discrepância observada (quando é assegurada a confiabilidade dos resultados experimentais) pode ser atribuída aos erros inerentes às aproximações introduzidas pela implementação do esquema de Kohn-Sham para a DFT. Isto fornece uma oportunidade importante para avaliar melhorias introduzidas nas implementações práticas do esquema de Kohn-Sham, através de uma quantidade bastante sensível como é a distribuição de carga.

Tabela II.

Gradientes de Campo Elétrico em unidades de 10^{21} V/m² obtidos com os métodos LAPW e PAW. Para fácil referência, apresentamos também o desvio percentual entre os resultados PAW e LAPW.

	SITIO	V _{zz} (PAW)	V _{zz} (LAPW)	% dev
Cl ₂	Cl	+54.23	+54.23	1
Br ₂	Br	+94.44	+96.6	2
I ₂	I	+119.01	+118.8	0
Fe(C ₅ H ₅) ₂	Fe	+10.67	+11.50	7
FeS ₂ pyrite	Fe	-3.40	-3.47	2
FeS ₂ marcasite;	Fe	-3.21	-3.36	4
FeSi	Fe	+4.92	+4.92	0
Fe ₂ O ₃	Fe	+1.84	+1.99	8
TiO ₂ rutile;	Ti	-2.06	-2.09	1
TiO ₂ rutile;	O	+2.14	+2.13	1
Cu ₂ O	Cu	-8.60	-8.3	4
Li ₃ N	Li(1)	-0.71	-0.69	3
Li ₃ N	Li(2)	+0.33	+0.34	3
Li ₃ N	N	+1.02	+1.12	9

Os resultados obtidos para as moléculas contendo Fe, como mencionamos anteriormente, requerem uma discussão mais detalhada. Para todos os compostos organometálicos que estudamos, os cálculos subestimam os GCEs medidos entre 25% e 34%. Estes resultados são consistentes em ambos os métodos e, no caso do Ferroceno Fe(C₅H₅)₂ (figura 1), os dois métodos PAW e LAPW fornecem um GCE no Fe que é mais do que 20% inferior ao experimental. Deve-se mencionar que o GCE teoricamente obtido se mostrou sensível a pequenas variações nas distância Fe-C. Utilizando o método PAW, pesquisamos a hipótese de que a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais pudesse ser atribuída a distorções da molécula em temperaturas finitas. Com este propósito distorcemos o Ferroceno (figura 1), nas direções dos modos de vibração com menores frequências, obtendo os seguintes resultados: **a)** a torção entre os anéis apresenta um efeito desprezível no GCE; **b)** a variação angular (*"bending"*) anel-metal-anel aumenta o valor do GCE, porém não o suficiente para explicar um aumento de 25%, como procurado.

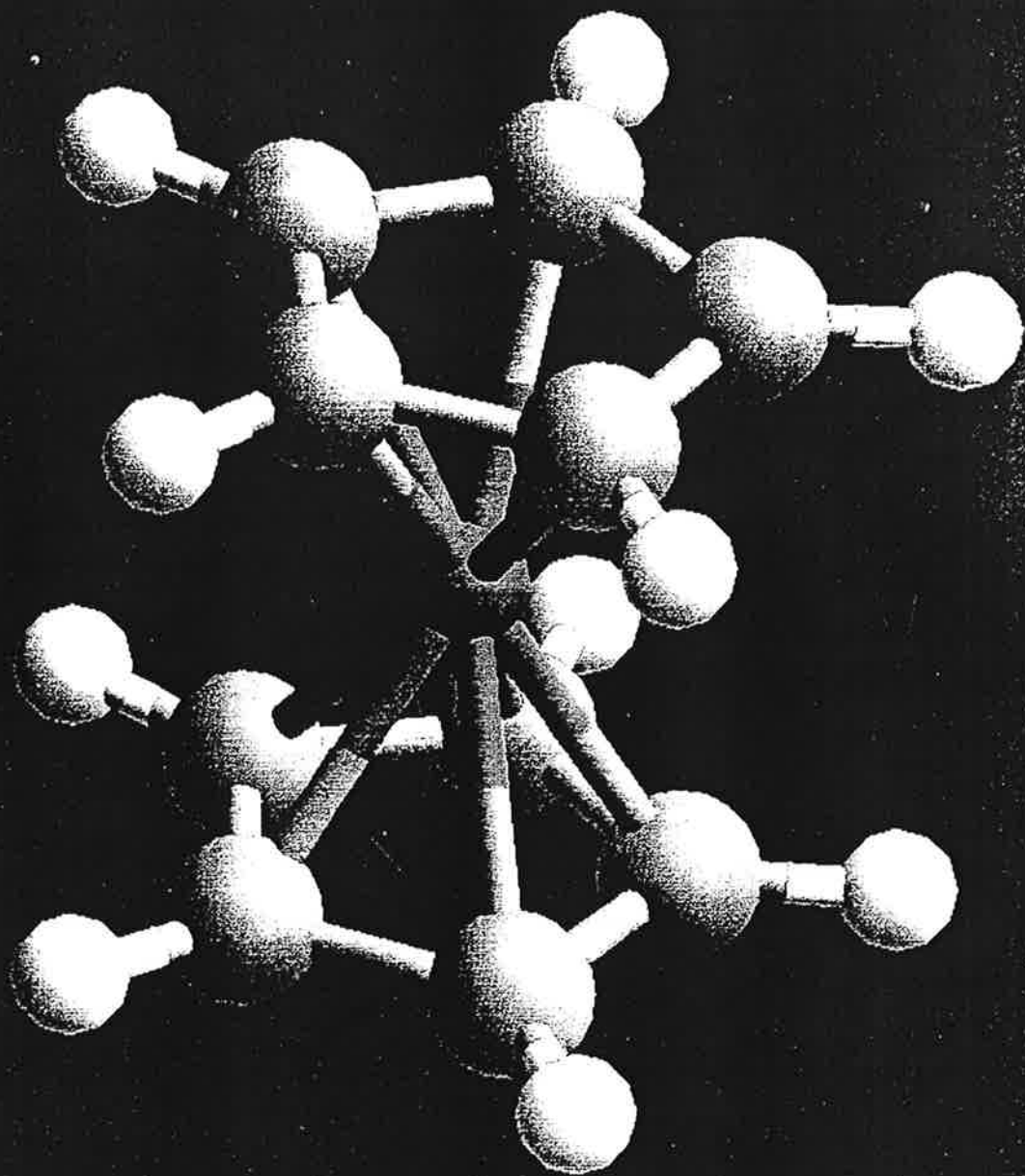
Cerius²



Molecular
Simulations

Date: 27 Sep 96

Time: 17:58:14



O Fe-pentacarbonil FeC_5O_5 (figura 2) apresenta uma discrepância similar à do ferroceno. Neste contexto, também exploramos a possibilidade de que o GCE fosse influenciado por transformações *fluxionais* desta molécula. A estrutura piramidal quadrada, que é uma estrutura intermediária, forneceria um GCE em acordo com os resultados experimentais. Entretanto, uma explicação baseada na coexistência de estruturas diferentes é enfraquecida pelo fato de que os resultados experimentais apresentam somente uma leve dependência da temperatura; além disto, valores similares para o GCE são encontrados em solução e na forma cristalina.

O sítio de Fe no composto organometálico $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^-$ (figura 3) também se comporta de maneira similar aos outros complexos organometálicos estudados. Do mesmo modo, para esta molécula eletricamente carregada, o GCE calculado subestima o valor medido em torno de 30%. A discrepância entre os valores calculados e inferidos de experiências que se mostra exatamente similar, utilizando dois métodos independentes de cálculo de estrutura eletrônica, indica que uma dada contribuição para a correlação eletrônica deve estar sendo desprezada. Esta contribuição modifica a densidade eletrônica porém não apresenta efeito notável na estrutura molecular, efeito este que difere para cristais e moléculas. Esta é uma questão ainda em aberto que tenho procurado discutir, sempre que possível, com pesquisadores da área, ficando claro porém que um maior volume de trabalho se faz necessário para elucidar este aspecto desafiante.

Analisarei agora outros aspectos interessantes revelados pelos resultados para os sólidos apresentados nas Tabelas I e II. Para uma descrição detalhada das estruturas aqui utilizadas remetemos o leitor Apêndice do anexo [A6].

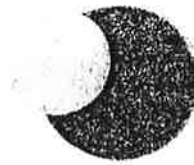
O rutilo, TiO_2 mostrou-se como um sistema particularmente instrutivo devido à extraordinária sensibilidade apresentada pelo GCE a pequenas distorções estruturais. Existem, na literatura, medidas fornecendo o GCE em todos os sítios, incluindo seus respectivos sinais e valores de η [Gabathuler et al 73; Kanert 88]. Realizamos cálculos de GCE para dois valores do parâmetro estrutural interno x dos sítios 4(f) ocupados pelos átomos de O : a) um valor $x = 0.305$ que corresponde à estrutura obtida por raio-X e ao valor de equilíbrio teórico (obtido por minimização de energia); b) um valor $x = 0.3025$ que é somente um pouco menor. Na tabela III do anexo[A6] apresentamos os valores das componentes diagonais do tensor GCE, os valores de η obtidos utilizando os métodos LAPW e PAW para os dois valores x . Nesta tabela apresentamos também os valores experimentais. Com o parâmetro experimental $x = 0.305$, os resultados obtidos com o PAW e o LAPW no sítio de Ti concordam muito bem para todas as

Figura 2
Fe - Pentacarbonil

Cerius²

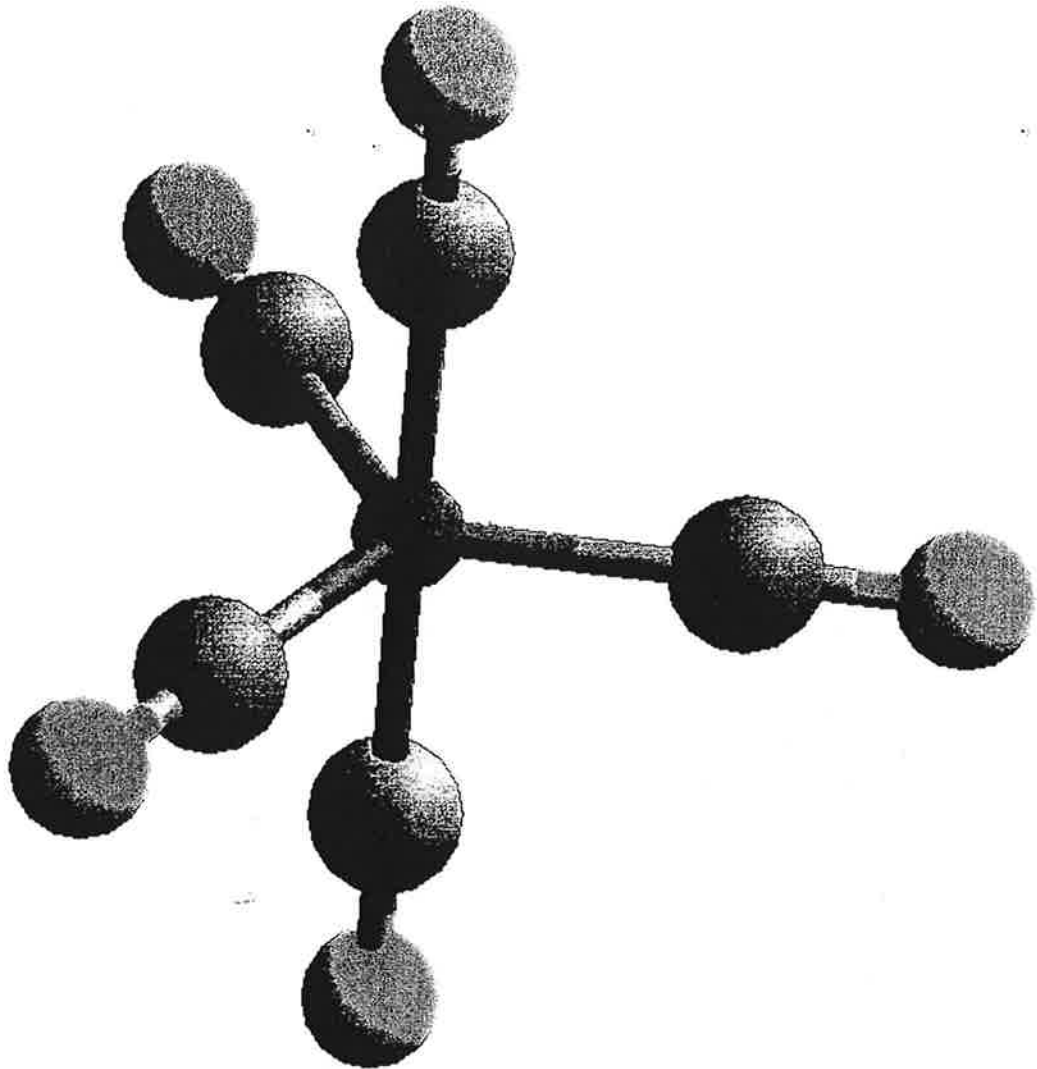
Date: 27 Sep 96

Time: 18:03:56



Molecular
Simulations

$Fe(CO)_5$

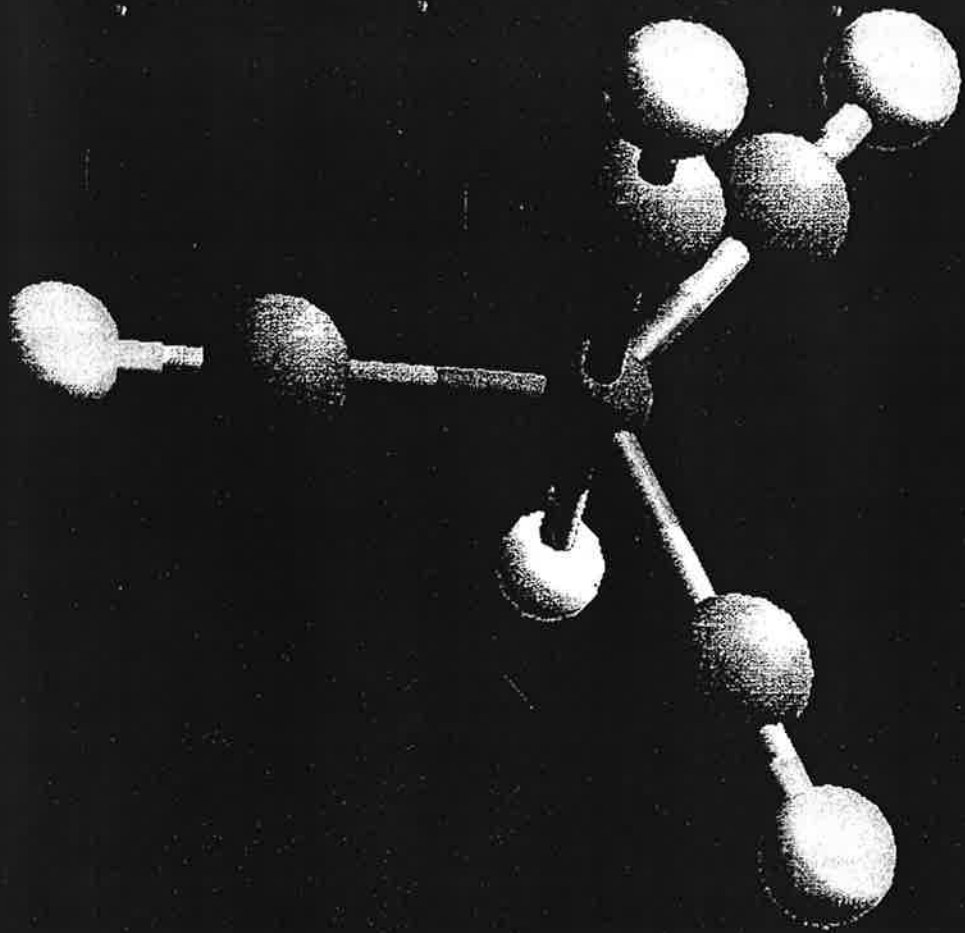


STILES



RECEIVED
SEP 27 1996

Date: 27 Sep 96
Time: 17:53:19



três componentes do tensor GCE e portanto também para o valor de η . No sítio do O, entretanto, η é próximo da unidade, o que significa que duas das componentes do GCE apresentam magnitudes comparáveis porém com sinais contrários, e a terceira componente é muito pequena. Encontramos neste caso, a mesma orientação do tensor GCE porém as magnitudes das duas maiores componentes aparecem trocadas com relação à medida. Note-se entretanto que a discrepância entre os GCEs são menores do que 4%, o que é bem pequeno. A fim de verificar se este erro poderia ter origem estrutural, causada por um erro no parâmetro interno x , os GCEs foram recalculados utilizando-se uma estrutura cristalina com um parâmetro $x = 0.3025$, ligeiramente menor do que o anterior. Como encontrado anteriormente utilizando o LAPW [Blaha et al 92], a redução do valor de x é suficiente para causar uma troca entre as magnitudes das duas maiores componentes, de forma que a concordância com os resultados experimentais é substancialmente melhorada, neste caso, no sítio de O. Entretanto, o GCE no sítio de Ti decresce ao mesmo tempo em 50%, tornando-se conflitante com o experimento. Colocamos aqui a discussão detalhada deste sistema, por considerar que ele ilustra de uma forma muito vívida o fato de que medidas precisas de GCE, quando combinadas com cálculos "ab initio" bastante precisos, podem se constituir num corpo de prova extremamente sensível para testar tanto a estrutura eletrônica como atômica. Além disto, é importante também o fato de que não somente uma componente (a maior) porém todas as variações sistemáticas do GCE com modificações estruturais são bem reproduzidas por ambas as técnicas PAW e LAPW.

A hematita, Fe_2O_3 , apresenta um ordenamento antiferromagnético e é também um outro exemplo de um sistema para o qual o GCE é extremamente sensível às posições atômicas. Em ambos os cálculos PAW and LAPW, o GCE experimental é corretamente reproduzido somente quando os parâmetros internos (definidos na tabela IV do anexo [A6] são conhecidos com uma precisão da ordem de até 10^{-3} .

Ao longo de meu trabalho, nestes últimos anos, muitas vezes tenho utilizado o GCE como controle e sinalizador imediato de algum erro cometido num dado cálculo da estrutura eletrônica. Por exemplo, caso qualquer uma das posições atômicas tenha sido introduzida de forma errada, o aparecimento de diferentes GCEs, em sítios que deveriam ser equivalentes, chama imediatamente a atenção para o fato de que algum erro, por pequeno que seja, foi cometido.

Uma discussão mais aprofundada, assim como os detalhes dos cálculos e sistemas analisados, pode ser obtida diretamente no anexo [A6]. Noto somente que a descrição de moléculas isoladas, utilizando um programa de cálculo de estrutura eletrônica baseado em

ondas planas e originalmente desenhado para sistemas periódicos, requer certas precauções: deixar uma região de vácuo de pelo menos 6\AA entre as imagens periódicas e corrigir as interações eletrostáticas artificiais [Blöchl 95]. Além disto, para sólidos, utilizamos as informações estruturais medidas constantes na literatura, otimizando porém os parâmetros estruturais para todas as moléculas. O resultado para o Ferroceno apresentado nas Tabelas I e II foi obtido com a estrutura apresentada na ref [Margl et al 94] para comparação com os resultados LAPW anteriormente obtidos. Como mencionamos acima, uma limitação inerente à presente implementação do PAW é que a amostragem de pontos k é limitada. Neste trabalho, utilizamos para a descrição dos sólidos 8 pontos k na zona de Brillouin empregando um conjunto de pontos especiais [Monkhorst 76] e melhorando a amostragem através da tomada de células unitárias aumentadas (*"supercélulas"*), em alguns casos.

Em resumo, neste primeiro trabalho demonstramos a capacidade do recém-desenvolvido, método PAW para calcular GCEs em sólidos e moléculas. Estudamos os GCEs em 14 complexos diferentes, incluindo moléculas e cristais. Os resultados foram comparados a resultados experimentais e a cálculos LAPW bastante precisos. Obtivemos resultados confiáveis para os elementos do grupo principal da Tabela Periódica, assim como para os sítios ocupados por metais de transição. Abre-se assim, a perspectiva da elucidação de estruturas complicadas tais como complexos bioquímicos, para os quais resultados de raio-X não estão disponíveis. Sendo o PAW um método que utiliza dinâmica molecular ab initio, esta perspectiva se abre devido a conveniente aliança de 3 fatores: a) a facilidade com a qual o método PAW otimiza estruturas; b) a extrema sensibilidade do GCE a diferentes vizinhanças; c) a existência de bons resultados experimentais.

Resultados ainda preliminares deste nosso trabalho foram apresentados na *"Conferência Européia sobre Estrutura Eletrônica da rede Psi-k"* [Gmuend 96] em 1996. Dentro deste evento foi apontado como um dos *"High-Lights"*, o que sugere ser, este procedimento, realmente uma novidade na área. Estes resultados são porém bastante recentes e a potencialidade desta abordagem ainda não pôde ser profundamente explorada. Noto, entretanto, que tenho apresentado principalmente estes resultados como palestra convidada em diferentes conferências, simpósios, encontros e escolas nacionais e internacionais da área. Todas estas apresentações têm despertado de forma estimulante o interesse de pesquisadores teóricos, porém, sobretudo, de experimentais. Neste sentido, vários projetos de colaboração com pesquisadores experimentais se encontram em andamento. Um interessante projeto é o estudo de compostos com potencial aplicação na indústria radiofarmacêutica.

Considero assim, este trabalho, como uma das minhas principais contribuições nesta área até agora, embora ele seja o fruto de todo um conhecimento acumulado durante os anos precedentes e esteja apenas em início sua fase de amplas aplicações. Entre elas, por exemplo, pode-se esperar que, este procedimento proporcione, no futuro, a base para o estudo de efeitos de temperatura finita no GCE, de maneira consistente. É preciso notar entretanto que, devido a limitações presentes da implementação do código PAW, ele se presta somente ao cálculo de sistemas não metálicos, isto é, que tenham alguma lacuna de energia. Por este motivo, o trabalho apresentado no anexo[A6] também teve como efeito secundário o redirecionamento de grande parte de minha pesquisa para uma comunidade essencialmente não metalúrgica ("metalera" como carinhosamente a chamamos). A fenomenologia encontrada neste caso é bastante diferente daquela onde desenvolvi toda a minha intuição física. Considero que entrar numa nova área de pesquisa é bastante desafiante e interessante, porém requer muito cuidado, aquisição de novos conhecimentos e sobretudo tempo, dedicação e bons colaboradores. Neste sentido, em colaboração com H. Haas de Berlim, realizamos um trabalho, (no presente momento submetido para publicação) e apresentado no anexo[A7], que considero bastante interessante e com certo impacto, ainda esperado, sobre a comunidade de NQR (Ressonância de Quadrupolo Nuclear).

III.f- GCE em moléculas diatômicas: PAW e LAPW para determinação de Qs

No trabalho apresentado no anexo [A7], derivamos os valores de Q para os núcleos ^{35}Cl , ^{79}Br e ^{127}I , a partir de cálculos de GCE em moléculas diatômicas simples. Utilizamos, para tanto, os métodos LAPW e PAW. Conforme dito anteriormente, a quantidade diretamente acessível através de uma medida é a *constante de acoplamento quadrupolar* $v_Q = eQV_{zz}/h$ que é dada pelo produto entre Q e o GCE (V_{zz}). Os núcleos de Cl, Br e I são particularmente adequados para a investigação de interações quadrupolares através de NQR. Isto possibilita o encontro de um conjunto de dados bastante abundante sobre os mesmos na literatura. Sendo assim, seria de se esperar, num primeiro momento, que a determinação dos Qs destes núcleos tivesse sido feita de forma precisa há bastante tempo. Na realidade, os valores para estas constantes críticas, neste contexto, citadas numa compilação recente [Raghavan 89] são de

fato bem antigos. Recentemente, foi levantada a questão sobre a situação duvidosa acerca desses valores "padrão" [Kellö 90; Kellö96], porém, também de forma controversa [Palmer et al 98]. Sendo assim, a proposta deste nosso trabalho foi investigar e analisar os dados para esses três elementos de forma a resolver essas discrepâncias. A abordagem por nós adotada foi a de calcular os GCEs em simples moléculas diatômicas Cl_2 , Br_2 e I_2 e compará-los com dados experimentais de ν_0 avaliados de forma crítica. Noto que H. Haas, é um pesquisador experimental de larga experiência na área de interações quadrupolares e que se tem dedicado ultimamente, de forma bastante entusiástica, a aspectos teóricos de cálculo de GCEs utilizando o código WIEN do método LAPW. Foi ele o responsável pela reinterpretação e análise dos dados experimentais constantes neste trabalho. Por outro lado, devido à sua pouca experiência na área de cálculos teóricos de estrutura eletrônica e GCEs, considero este um casamento particularmente profícuo, de dois treinamentos científicos. Os novos valores encontrados para Q obtidos desta maneira desviam consideravelmente dos valores "padrão" constantes na literatura, com exceção do ^{35}Cl . Neste caso o resultado por nós obtido também se apresenta em perfeito acordo com outros resultados recentes. Noto que todos os cálculos para as diferentes moléculas diatômicas, combinações possíveis entre Cl, Br e I, foram efetuados tanto com o PAW como com o LAPW e conseguimos atingir um surpreendente grau de concordância, menor do que 3% em todos os casos (sendo que na maioria foi da ordem de 1%). A discussão neste trabalho foi então efetuada tomando-se como referência os resultados LAPW (vide figura 1 [A7]) comparados aos PAW, somente quando necessário. As moléculas com Al, Ga e In, entretanto, que não fazem parte do corpo central da discussão apresentada, foram calculadas, com pequenas exceções, somente com o LAPW. Esta é assim uma contribuição singular de cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* para a determinação de propriedades nucleares.

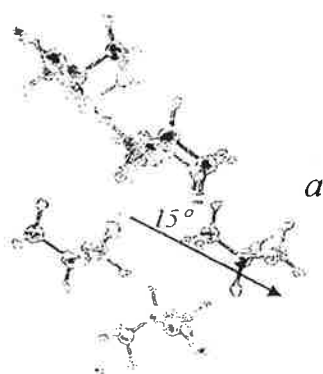
III.f- GCE : problemas complexos

Uma contribuição que considero importante, principalmente para jovens pesquisadores, futuros leitores deste texto, é estabelecer, de forma clara, que nem todos os cálculos e projetos têm "final feliz". A fim de deixar transparecer a dificuldade encerrada no desenvolvimento desta linha de pesquisa, gostaria de notar que alguns outros trabalhos, nesta mesma direção encontram-se, no momento, em andamento, embora tenham já se iniciado há algum tempo.

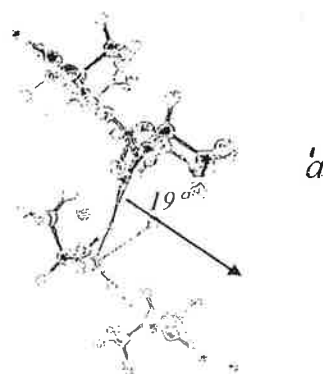
Como exemplo, o grupo de R. Coussment da Universidade de Leuven, na Bélgica planejou, há bem mais de um ano, a realização de medidas para determinar o valor de Q para um núcleo "exótico" de Cl. A técnica utilizada foi por eles desenvolvida e recentemente implementada no Departamento de Física Nuclear do IFUSP pelo grupo de A. Lépine. Por razões de conveniência experimental, o sistema sólido escolhido para a medida, foi a implantação de Cl em uma matriz de MgF_2 . Para auxiliar na interpretação e realização das medidas, iniciamos uma colaboração com o grupo de Leuven onde realizaríamos cálculos de GCE para este sistema com o método PAW. Para grande frustração minha, após um ano de cálculo, utilizando por vezes de forma paralela 6 "nós" de um computador IBM SP2 no LCCA da USP, não foi possível ainda terminar este cálculo, de forma conclusiva. Também efeitos "estranhos" se apresentaram nos resultados experimentais os quais ainda não conseguimos entender. Do ponto de vista teórico, este sistema com quebra de periodicidade requer a utilização de um esquema de "célula unitária aumentada", a fim de evitar a demasiada e não realista interação entre os defeitos. Neste caso investigamos também os efeitos de relaxação estrutural ao redor da impureza. Isto, como já discutimos anteriormente, aumenta tremendamente o custo computacional. Além disso, o comportamento de impurezas em sólidos, freqüentemente, como neste caso, nos surpreende com relação às posições energeticamente preferidas e a reações localmente induzidas.

O estudo de um outro problema que também iniciamos, e que se mostrou de resolução não imediata, foi proposto pelo grupo de C. Saragovi, da CNEA na Argentina. Como parte do projeto de doutoramento de D. Rodríguez eles investigam o composto L-alanina através de espectroscopia Mössbauer introduzindo o ^{57}Fe . Este problema chamou a minha atenção na Conferência de Mossbauer no Rio [Icame 97]. Nesta ocasião, a discussão dos resultados experimentais foi feita através de uma análise utilizando o *modelo de cargas pontuais* como justificativa da posição ocupada pelo Fe neste composto. Um primeiro cálculo de primeiros princípios através do PAW para as posições atômicas sugeridas, demonstrou, de imediato, a discrepância entre os resultados medidos e o calculado, apontando assim para um desacordo estrutural (figura 4). A tentativa de uma análise posterior, relaxando as posições da estrutura atômica proposta, revelou indícios do início de uma reação química, tornando-se assim um problema bem mais elaborado, e interessante, do que supusemos inicialmente. Infelizmente, neste caso, foram verificados problemas com as amostras, ao longo do tempo, aguardando resolução por parte dos pesquisadores.

Figura 4



a) Fe em L – alanina usando posições atômicas “experimentais”



b) Fe em L – alanina com geometria otimizada através do método PAW

CAPÍTULO IV

• Propriedades Magnéticas Locais em Sistemas Não Periódicos

Neste capítulo apresento alguns resultados das pesquisas que efetuamos em sistemas magnéticos com quebra de periodicidade e para os quais contribuí de forma direta. Discuto novamente, de forma crítica, os trabalhos já publicados ou submetidos, nos últimos quase dez anos. Como ferramenta mais adequada, neste caso, utilizamos o método RS-LMTO-ASA. Nos primeiros trabalhos desenvolvemos, implementamos e testamos o cálculo do HF e do IS nos códigos computacionais. Comparamos nossos resultados a outros resultados teóricos e medidos, existentes na literatura, para controlar a qualidade de nossos cálculos. Utilizamos, predominantemente, nesta fase, os cálculos KKR-GF como balizamento, por constituírem, naquela época, a abordagem mais precisa para esses sistemas. Noto que cálculos de HF e IS foram, posteriormente, e ainda são amplamente utilizados, tanto em teses como em publicações de outros pesquisadores do grupo, para uma variada gama de sistemas que não discutirei aqui.

Após essa fase inicial de implementação, nos trabalhos que aqui apresento, procuramos estudar o *"problema do momento localizado"* e, para tanto, analisamos basicamente propriedades magnéticas locais para impurezas 3d em hospedeiros puros ou em ligas binárias de metais de transição. Boas referências para grande parte desses cálculos se encontram nas dissertações de mestrado de R.N. Nogueira [Nogueira 95] e de P.G. Gonzales [Ormeño 97], redigidas sob minha orientação. Por outro lado, nos dedicamos, mais recentemente, ao estudo do comportamento magnético local em sistemas granulares. Estes sistemas apresentam o fenômeno de magnetoresistência gigante (GMR) e têm, assim, grande interesse tecnológico. Do ponto de vista de propriedades locais, a modelagem desses sistemas não periódicos se constitui numa situação particularmente adequada para a utilização do RS-LMTO-ASA. Esse esquema pode trazer, neste caso, informações importantes sobre o comportamento magnético dentro de um dado grão e auxiliar na interpretação das medidas.

Esses resultados, além de uma revisão da literatura corrente nesta área, fazem parte da tese de doutoramento de R.N. Nogueira [Nogueira 99].

IV.a – Impurezas 3d em Cu: desenvolvimento RS-LMTO-ASA para HF

Em 1992, apresentamos na conferência de Osaka^{*****}, o primeiro trabalho calculando o HF (contribuição de contato de Fermi) utilizando o método RS-LMTO-ASA. Esse trabalho, que foi publicado em 1993, é o anexo[A18]. Outros artigos anteriores utilizando o RS-LMTO-ASA, já haviam demonstrado a capacidade desta abordagem para a descrição de outras propriedades locais. A questão literalmente colocada era: “*pode este esquema reproduzir uma quantidade tão sensível como o HF*”?

Para responder a esta pergunta, no trabalho apresentado no anexo[A18], aplicamos pela primeira vez o esquema RS-LMTO-ASA para calcular os HFs ao redor de impurezas 3d (V, Cr, Mn e Fe) em hospedeiro Cu fcc. Estes sistemas foram escolhidos devido à existência de detalhada informação, tanto teórica como experimental, na literatura. Os HFs, nos sítios do hospedeiro, localizados mais perto das impurezas 3d, haviam sido investigados utilizando NMR pelo grupo de Slichter [Drittler et al 89]. Também cálculos *ab initio*, para os HFs em sítios pertencentes a diferentes camadas de vizinhos ao redor das impurezas, foram realizados, utilizando o método KKR-GF [Drittler et al 89].

Os resultados obtidos nesse trabalho não apresentam nenhuma novidade do ponto de vista físico. Este é um trabalho que envolveu um desenvolvimento e estabelecimento de precisão de um dos esquemas por nós utilizado, e para o qual contribuí de forma direta. Por este motivo, considero oportuno discutir e apresentar as nossas principais conclusões.

Como já mencionei anteriormente, para uma descrição mais detalhada dos procedimentos e métodos teóricos aqui discutidos, o leitor deve ser remetido aos trabalhos originais em anexo. Somente por clareza, lembro que o esquema RS-LMTO-ASA [Peduto et al 91], está baseado no formalismo LMTO-ASA [Andersen 84] e no método de Recorrência [Haydock 80]. Este esquema permite a execução de cálculos autoconsistentes *ab initio*, incluindo polarização de spin dentro da LSDA, diretamente efetuados no espaço direto (ou real). O procedimento é bastante similar ao desenvolvimento LMTO-ASA no espaço-k, porém o problema de autovalores é resolvido no espaço real, com a utilização do método de recorrência. Neste

esquema, trabalhamos com grandes aglomerados, tipicamente da ordem de alguns milhares de átomos, evitando assim o problema de efeitos de superfície que tornam a *imersão* tão crucial quando utilizamos métodos de aglomerados finitos. No RS-LMTO-ASA utilizamos uma Hamiltoniana "tight-binding" (TB) o que permite uma comparação mais direta com Hamiltonianas modelo frequentemente utilizadas para o estudo de sistemas com impurezas. Como também já mencionei, a contribuição de contato de Fermi para o campo hiperfino é basicamente determinada pela densidade de magnetização $m(\mathbf{R})$ na posição nuclear \mathbf{R} do sítio em questão (vide expressão 3 do anexo [A18]), vezes uma constante.

Utilizando o método KKR-GF em Cu fcc contendo impurezas 3d, o grupo de Jülich [Drittler et al 89] analisou as diferentes contribuições para o cálculo do HF. Foram encontradas contribuições orbitais e dipolar para os sítios do hospedeiro que podem ser desprezadas; também as correções relativísticas se mostraram pequenas para estes elementos da série 3d. Com base nos resultados, deste nosso trabalho, assim como nos seguintes, calculamos somente a contribuição de contato de Fermi para o campo hiperfino (denominada como até aqui HF), dentro de um formalismo não relativístico. Vale notar também que nossos cálculos correspondem à situação experimental de temperatura zero e campos externos nulos. Apesar de que as condições experimentais não sejam estas, é possível introduzir relações que colocam os dados experimentais obtidos por NMR numa forma que pode ser comparada diretamente aos HFs obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica. Estas relações são descritas no trabalho do grupo de Jülich [Drittler et al 89] e foram utilizadas para obtenção dos resultados experimentais que discutimos na Tabela 1 do anexo[A18].

Determinamos os HFs para os sítios não equivalentes em quatro camadas de Cu, vizinhos da impureza e no próprio sítio da impureza. Isto fizemos para cada um dos sistemas constituídos por uma impureza Fe, Cr, Mn ou V, colocada de forma substitucional num hospedeiro Cu fcc. A notação usual na literatura para designar estes sistemas é CuFe , CuCr , CuMn e CuV . Para obtenção do HF num dado sítio, precisamos calcular $m(\mathbf{R})$ na posição nuclear \mathbf{R} a partir do módulo ao quadrado da função de onda (equação 2 anexo[A18]), integrado sobre todos os estados ocupados. Como neste formalismo não relativístico, somente estados s contribuem para $m(\mathbf{R})$ na região nuclear, a polarização s dos elétrons de valência é bastante relevante neste contexto. A diferença entre as ocupações de diferentes direções de spin (para cima e para baixo) para os átomos do hospedeiro é neste caso bem pequena, usualmente da ordem de 10^{-3} elétrons. Sendo assim, a adequada descrição desta quantidade é um bom teste para a precisão que pode ser atingida por um dado método. Note-se que, nestes sistemas, a polarização de spin dos átomos de Cu se origina através de um mecanismo de indução que é

devida somente à presença dos vizinhos 3d, com forte momento magnético local. Apresentamos também na Tabela 1 do anexo [A18] o momento magnético local dos elétrons s de valência, para sítios não equivalentes em quatro camadas de átomos de Cu ao redor da impureza. Estes resultados foram comparados aos obtidos utilizando o método KKR-GF [Drittler et al 89]. Na mesma tabela comparamos também os resultados de HFs obtidos pelos dois métodos teóricos e valores experimentais obtidos por NMR. Podemos notar que nossos resultados se mostraram em boa concordância com os obtidos por NMR e KKR-GF, reproduzindo as tendências gerais em sinal e magnitude. Nossos resultados confirmam, por exemplo, as correções sugeridas pelo grupo de Jülich com relação às designações dos "picos satélites" NMR das diferentes camadas de átomos ao redor das impurezas, como foi o caso da quarta camada no sistema CuFe. Por outro lado, nosso resultado apresenta sinal contrário quando comparado ao KKR-GF, se considerarmos a terceira camada de átomos de Cu em alguns sistemas. Note-se que um valor experimental, com mesmo sinal e ordem de magnitude, que o por nós obtido, foi originalmente atribuído ao HF da terceira camada de Cu no CuFe. Este valor, que seria compatível com nossos resultados, foi atribuído aos átomos de Cu pertencentes a posições além da sexta camada pelo grupo de Jülich. Como já mencionamos, os valores dos HFs são fortemente dependentes dos momentos s de valência. Como apresentamos na tabela 1 do anexo[A18], estas são extremamente pequenas, da ordem de $10^{-4} \mu_B$, quando consideramos átomos de Cu pertencentes à terceira camada ao redor da impureza. Como esperamos que a confiabilidade de nossos cálculos possam reproduzir somente diferenças da ordem de até $10^{-3} \mu_B$, este efeito da terceira camada se encontra, provavelmente, além da precisão que pode ser atingida por nossos cálculos. Notamos entretanto que, toda vez que o momento 4s for da ordem de $10^{-3} \mu_B$ ou maior, a concordância geral com os resultados KKR-GF é bastante boa.

Na Tabela 2 do anexo [A18] apresentamos os nossos resultados para os HFs nos sítios das impurezas comparados a resultados experimentais disponíveis na literatura. Estes resultados foram obtidos através de Orientação Nuclear (NO) a baixas temperaturas nos casos do Cr e Mn, e por Mössbauer, para o Fe, a temperaturas um pouco mais altas. Nestes casos, não introduzimos nenhuma correção nos valores apresentados. Nossos resultados se mostraram sistematicamente menores em magnitude do que os medidos, porém a concordância geral qualitativa foi bastante boa. Ambos apresentam sempre um sinal negativo e as mesmas tendências gerais: valores similares para os HFs nos casos do Fe e Cr e um valor negativo significativamente maior no caso do Mn.

Concluimos ter estabelecido, neste primeiro trabalho, que o esquema RS-LMTO-ASA pode ser utilizado para a obtenção de HFs, mesmo quando este efeito é bastante sutil, como é o caso de HFs induzidos em sítios do hospedeiro metal nobre, ao redor de impurezas metais de transição. Obtivemos uma boa concordância com resultados obtidos através do método KKR-GF que é bem estabelecido na literatura. Como o RS-LMTO-ASA é computacionalmente bastante eficiente quando comparado a outros métodos, pode ser facilmente aplicado a sistemas metálicos mais complicados. Ele se constitui assim numa ferramenta bastante útil, como demonstramos também em alguns trabalhos posteriores. Nas aplicações deste método, entretanto, é preciso manter em mente a eventual presença de fenômenos importantes, como o efeito Kondo e flutuações de spin, que não são levados em conta em cálculos dentro da LDA.

IV.b- IS em ligas não magnéticas: desenvolvimento RS-LMTO-ASA

Outro trabalho, também de desenvolvimento dentro do RS-LMTO-ASA, para o qual contribuí de forma direta, é o apresentado no anexo [A9]. Aqui, como no trabalho que acabei de discutir, a relevância do trabalho não está no problema físico estudado porém no estabelecimento de procedimento de cálculo do IS com precisão controlada. Isto foi, posteriormente, amplamente utilizado por mim e por outros pesquisadores de nosso grupo, para o estudo de diferentes problemas mais interessantes. Embora as ligas estudadas no anexo[A9] sejam não magnéticas, o cálculo do IS foi posteriormente utilizado principalmente em sistema magnéticos. Considero assim cabível a apresentação desse desenvolvimento neste capítulo.

No anexo[A9], utilizamos o método LMTO-ASA de espaço recíproco para calcular o IS nos sítios de Fe nos compostos cristalinos Zr_2Fe e Zr_3Fe . Como os códigos computacionais, dentro de uma dada esfera atômica (ASA), utilizados tanto no RS-LMTO-ASA como no LMTO-ASA são iguais, eles puderam posteriormente ser transferidos de forma direta de uma abordagem para a outra. Note-se que existem outros códigos LMTO-ASA de espaço recíproco utilizados por diferentes grupos no mundo. Esta pequena implementação computacional foi realizada de forma independente e dentro dos códigos originalmente desenvolvidos por M. Methfessel, que temos utilizado.

Na aproximação ASA, o espaço é dividido em esferas centradas ao redor de todos os sítios cristalinos, com raios escolhidos de forma que a soma dos volumes das esferas, numa dada célula unitária, seja igual ao volume desta mesma célula. Como é apresentado em vários

trabalhos [refs com RS-LMTO-ASA], o esquema RS-LMTO-ASA consiste de 2 processos autoconsistentes imbricados: uma parte atômica e um processo geral. O que difere basicamente os esquemas no espaço direto do recíproco são os processos autoconsistentes gerais. O LMTO-ASA utiliza diagonalização de matrizes escritas em função de k . O RS-LMTO-ASA utiliza o método de Recorrência [Haydock 80] para a obtenção dos *momentos das densidades de estados* para uma Hamiltoniana escrita no espaço direto.

Na aproximação ASA, utilizamos a média esférica da densidade de carga $\rho(R)$ em cada esfera, para resolver o problema geral autoconsistente. Também as soluções para os elétrons de caroço ao redor de um dado sítio, são recalculadas em cada iteração. Neste trabalho utilizamos o método LMTO-ASA para obter a estrutura eletrônica do Zr_2Fe e Zr_3Fe e utilizamos os resultados convergidos para calcular a densidade de carga e obter o IS.

O IS, acessível por espectroscopia Mössbauer, é definido através da expressão 1 do anexo[A9] [Dunlap 78], e é dado, basicamente, pela diferença $\Delta\rho(0)$ entre as densidades de carga no núcleo para um dado átomo num sistema "absorvedor" e num outro sistema "fonte". No presente caso, o corpo de prova é o Fe, o absorvedor é o Fe nos compostos Zr_2Fe e Zr_3Fe estudados e o sistema "fonte" é o Fe bcc. A constante α é a *constante de calibração* que depende basicamente de propriedades nucleares. Esta constante não é conhecida mas pode ser determinada (como dissemos no capítulo II) através da comparação entre resultados medidos para o IS e $\Delta\rho(0)$ calculados numa série de compostos. Como foi demonstrado na literatura [Dunlap 78], dentro de uma boa aproximação, a constante α pode ser definida de forma a incluir efeitos relativísticos para a densidade de carga no núcleo, assim como pequenas correções para o tamanho finito do núcleo. De forma consistente, quando estes efeitos são incorporados nesta constante, cálculos não-relativísticos devem ser utilizados para $\Delta\rho(0)$ e as dimensões nucleares devem ser ignoradas. Este é o procedimento que adotamos aqui e nos nossos trabalhos posteriores. Para calcular o IS a partir de resultados LMTO-ASA autoconsistentemente convergidos, temos que obter a densidade de carga na posição nuclear. Como nos cálculos usuais de estrutura eletrônica, a densidade de carga é expressa em função de uma rede radial ao redor do núcleo, porém não exatamente no núcleo, uma vez que ele é assumido como pontual. Assim, para obter $\rho(0)$ assumimos que na região nuclear temos a densidade de carga eletrônica expandida sob a forma polinomial. Utilizamos então os três primeiros pontos da rede radial e suas respectivas densidades de carga, para determinar os

três primeiros coeficientes deste polinômio e, desprezando os outros termos, determinamos o valor de $\rho(0)$.

Somente elétrons s contribuem para $\rho(0)$ e, neste trabalho, assim como em todas as nossas outras aplicações deste procedimento, temos calculado de forma explícita as contribuições 1s, 2s, 3s e 4s para o sítio de Fe. A diferença entre as contribuições para o sítio de Fe num composto e o sítio de Fe no Fe bcc (no caso aqui considerado) dá origem às contribuições 1s, 2s, 3s e 4s para o IS. Como já chamamos a atenção anteriormente, de forma ainda mais sensível que no caso do HF (que envolve contribuições de mesmo sítio e diferentes direções de spin), as contribuições 1s e 2s são especialmente difíceis de serem calculadas de forma suficientemente precisa. Para evitar este tipo de problema, estas contribuições são freqüentemente desprezadas na literatura, num procedimento aproximado, não totalmente justificado sob meu ponto de vista. Como pode ser visto pela Tabela I do anexo [A9], estas contribuições são dadas por diferenças muito pequenas de grandes números e por esta razão sua correta avaliação requer uma precisão numérica extremamente boa. Pode ser visto também nesta tabela que os resultados por nós obtidos estão em boa concordância com os resultados obtidos por Mössbauer, à temperatura de 4.2K. É interessante notar que nestes dois compostos, assim como também verificamos ocorrer em compostos de outros trabalhos posteriores, as contribuições 1s e 2s para o IS são pequenas, a contribuição 4s de valência é a dominante, porém os estados 3s de caroço dão origem à uma contribuição significativa para o IS.

Uma discussão que se faz aqui necessária é a escolha do raio utilizado na ASA, uma vez que o IS envolve a comparação entre diferentes sistemas. Noto que, para cristais monoatômicos, esta escolha é fixa e dada pelo raio de Wigner-Seitz (WS), (que é o raio de uma esfera que possui o mesmo volume que a célula de WS). Entretanto, para sistemas poliatômicos, esta escolha não é única, sendo que somente a soma dos volumes das esferas de WS dos constituintes é que deve reproduzir o volume total da célula de WS. Num sistema densamente empacotado e constituído por metais de transição, a escolha destes raios não é tão arbitrária, uma vez que a experiência acumulada sobre o comportamento destes sistemas nos revela alguns critérios usualmente razoáveis para esta escolha. Por exemplo, o critério de respeito à proporcionalidade relativa de tamanho dos átomos nos metais puros leva em geral à neutralidade aproximada de carga, num processo autoconsistente. Isto se tem mostrado como um critério bastante razoável para ligas de metais de transição [Ferreira et al 90]. Entretanto, para sistemas mais complexos, como impurezas em sítios intersticiais, ou sistemas contendo

átomos ocupando volumes muito diferentes, este procedimento precisa ser cuidadosamente verificado. O volume ocupado pelos átomos de Fe e Zr nos compostos Zr_2Fe e Zr_3Fe é ligeiramente menor do que o ocupado pelo Fe e Zr nos respectivos metais puros. Assim sendo, nestes compostos utilizamos esferas de WS centradas nos sítios de Fe que possuem raios ligeiramente diferentes do que os do Fe bcc. Para os valores apresentados na Tabela 1 do anexo [A9] utilizamos WSs para o Fe que eram, no caso do Zr_2Fe , 0.6% menor e no do Zr_3Fe , 0.4 % menor do que o WS para o Fe bcc. Repetimos também nossos cálculos para o IS do Fe nos compostos, utilizando porém, nos sítios de Fe, uma esfera de WS com o mesmo raio que a do Fe bcc. Encontramos, neste caso, variações no IS da ordem de 10%, o que consideramos aceitável dentro dos erros de nosso método.

Finalmente, neste trabalho efetuamos também uma discussão sobre uma possível correlação, sugerida na literatura, entre $\Delta\rho(0)$ e as transferências de carga Δn_s e Δn_d . Uma vez que não prossegui pessoalmente nesta linha de análise em trabalhos posteriores, decidi não incluir aqui esta discussão, embora me pareça bastante interessante, remetendo o leitor que se mostrar interessado ao trabalho original em anexo [A9]. Noto também que estas idéias e possíveis correlações foram exploradas de forma profunda e sistemática na tese de mestrado de L.A. Terrazos Javier [Javier 96] sob orientação de Sonia Frota-Pessôa no IFUSP, para uma série muito grande de sistemas com impurezas. Estes resultados se encontram publicados na ref [Terrazos Jr. 97].

IV.c : Ligas diluídas de metais de transição: momento magnético local

Existe, na literatura, várias maneiras de tratar perturbações locais através de uma abordagem de primeiros princípios dentro da LDA. Uma maneira é usar o esquema de "célula unitária aumentada", onde uma região perturbada, de tamanho arbitrariamente escolhido, é repetida de forma periódica, em conjunto com os métodos usuais de espaço recíproco [Beuerle et al 94]. Outra é simular o cristal infinito através de um cálculo considerando aglomerados finitos relativamente pequenos [Guenzburger 91]. Outra ainda, que se apresenta como mais adequada para o cálculo de sistemas metálicos, é o uso de abordagens de função de Green [Braspenning et al 84; Koenig et al 86] (GF) dentro de algum formalismo bem estabelecido, tal

como o método KKR ou LMTO. A vantagem da abordagem GF, quando comparada às outras duas citadas, é que a imersão do defeito no cristal é descrito de forma mais apropriada. Isto porque, não existe assim nenhum truncamento artificial, que limite o caráter itinerante do movimento eletrônico num sistema metálico. É também basicamente por isto, que a utilização de esquemas com "células unitárias aumentadas" para sistemas metálicos perturbados, e sobretudo que apresentam magnetismo, é pouco freqüente na literatura. Uma vez que o custo computacional cresce rapidamente com o número de átomos por célula unitária, o tamanho dos sistemas possíveis de serem estudados fica limitado. Faço notar, entretanto que, por exemplo, no projeto de doutoramento de L.A. Terrazos Javier no IFUSP, estamos investigando ligas de metais de transição com impurezas utilizando o código WIEN do método LAPW, num esquema de "célula unitária aumentada". Neste caso, utilizamos resultados RS-LMTO-ASA como balizamento, a fim de verificar se o número de átomos considerado na célula repetida (região perturbada) é suficiente para simular a correta imersão do defeito. Como já mencionei, o RS-LMTO-ASA é aplicado a aglomerados contendo milhares de átomos (em oposição aos "métodos de aglomerado" que contém usualmente da ordem de dezenas de átomos) o que, em princípio, descreve a imersão e os efeitos de volume ("bulk") de forma correta.

O anexo[A10] contém um trabalho desenvolvido nesta linha de demarcação das habilidades e limitações do esquema RS-LMTO-ASA, para o estudo de propriedades magnéticas locais de ligas diluídas de metais de transição. Neste trabalho, utilizamos o RS-LMTO-ASA para estudar a estrutura eletrônica e investigar o comportamento magnético do Fe quando colocado como impureza substitucional em hospedeiros Mo e Nb com estruturas bcc. O resultado que considero mais relevante é a comparação do comportamento magnético no sítio da impureza com resultados teóricos utilizando o método KKR-GF da literatura. Em contraste com os resultados KKR-GF, o momento magnético é bem descrito quando o momento angular das funções de onda é limitado a um valor máximo $l = 2$. Nossos valores para os momentos locais das impurezas, calculados utilizando uma base mínima somente com orbitais s , p e d , são compatíveis com os obtidos via KKR-GF, quando um valor máximo $l = 3$ é utilizado. Neste trabalho, comparamos a capacidade de nossa abordagem analisar fenômenos magnéticos, com a capacidade dos cálculos *ab initio*, mais precisos para o tratamento de perturbações locais em sistema metálicos, descritos na literatura da época. Esta comparação é feita de forma sistemática, analisando várias propriedades locais como ocupações, transferências de carga, densidades de estado no nível de Fermi e momento magnético local no sítio da impureza. Além disso, os resultados por nós obtidos para o HF e IS apresentaram excelente concordância com os resultados experimentais disponíveis na época. Estabelecemos assim que o RS-LMTO-ASA

é suficientemente adequado e eficiente para o tratamento de sistemas que exibem magnetismo local. Pode assim ser utilizado para a investigação de formação ou supressão de momentos magnéticos locais em ligas diluídas de metais de transição, desde que os sistemas sejam bem descritos pela LSDA.

IV.d : IS de impurezas intersticiais em metais hcp

Um trabalho que considero bastante interessante, do ponto de vista de aplicação dos desenvolvimentos anteriormente descritos, foi publicado em 1993 anexo [A11]. Este trabalho consta de uma curiosa e talvez inesperada aplicação de cálculos de IS, para a elucidação de algumas situações particulares dentro do estudo do *problema do momento localizado*. Em outros trabalhos, que descreverei mais adiante, nos dedicamos de forma intensa ao estudo de problemas nessa área, utilizando, porém, momentos magnéticos localizados, HFs e densidades de estado locais (LDOS). Estes problemas foram também objeto de especial atenção, não somente minha, como de todo o nosso grupo aqui no IFUSP. Várias teses e dissertações sobre este tema, pesquisando diferentes sistemas, geraram um núcleo de pesquisa com uma particular cultura nesta área. Noto que alguns dos resultados apresentados neste trabalho fizeram parte da dissertação de mestrado de A.B. Klautau [Klautau 95], sob orientação de Sonia Frota-Pessôa, aqui no IFUSP.

Desde o final dos anos 80, devido ao avanço das técnicas experimentais, tem existido um interesse renovado no problema de impurezas em hospedeiros metálicos do ponto de vista de "física básica". Em particular, sistemas que usualmente não formam ligas começaram ser investigados. Isto pôde fornecer informações sobre a formação de momentos localizados e HFs no sítio de uma dada impureza, conforme os hospedeiros são variados através de toda a tabela periódica [Gross 90]. A impureza de Fe se mostrou especialmente apropriada para tais estudos devido ao seu comportamento magnético interessante e à sua flexibilidade de utilização como corpo de prova. Vários sistemas contendo Fe como impureza têm sido estudados sob o ponto de vista experimental, combinando-se as técnicas TDPAD ou espectroscopia Mössbauer "in-beam" (IBMS) com implantação de íons pesados sem recuo [Riegel et al 89; Yoshida et al 89]. Um particular grande centro nesta área de pesquisa, responsável pela maior parte destes trabalhos, é Berlim, na Alemanha. Ali, reúnem-se grupos essencialmente do Instituto Hanh-

Meitner e da Universidade Livre de Berlim, com os quais temos colaborado ativamente nestes anos.

Os resultados experimentais, muitas vezes indicam que a impureza Fe ocupa mais de um tipo de sítio que podem apresentar propriedades magnéticas e hiperfinas distintas. Nestes casos, os resultados teóricos são importantes para entender estas diferenças e identificar quais são os sítios. Embora seja possível encontrar na literatura cálculos para impurezas Fe em posições substitucionais em vários hospedeiros, utilizando diferentes abordagens teóricas [Braspenning et al 84;Frota-Pessôa 92], o problema de impurezas que ocupam sítios intersticiais é bem mais complicado. Diferentemente de sistemas mais abertos, como é geralmente o caso de materiais semicondutores, os sistemas metálicos são densamente empacotados e deixam muito pouco ou quase nenhum espaço para a ocupação de sítios intersticiais. No caso de impurezas ocupando sítios intersticiais, a simetria estrutural da rede de Bravais é totalmente quebrada e observa-se freqüentemente modificações nas posições dos átomos vizinhos. Devido tanto a problemas práticos como a limitações das abordagens, estas características são em geral muito difíceis de serem incorporadas na maior parte dos métodos existentes. Por este motivo, o cálculo de sistemas contendo impurezas ocupando sítios intersticiais não havia sido apresentado na literatura, até a publicação de nosso trabalho.

Esta é a primeira vez que cálculos realísticos para metais de transição ocupando sítios isolados intersticiais em metais são realizados e publicados. Considero este um ponto importante deste trabalho pois torna possível a análise de uma nova fenomenologia física, encontrada nestes exóticos sistemas. Para o método RS-LMTO-ASA, que é desenvolvido no espaço direto, não existem limitações quanto às posições ocupadas pela impureza que quebram a simetria da rede, nem da inclusão de efeitos de relaxação estrutural ao redor da impureza. Sendo assim, esta é uma abordagem particularmente adequada para o tratamento deste tipo de problemas e, por este motivo, foi assim explorada. É preciso notar, entretanto, que o cálculo usual de energia total utilizando a aproximação ASA é de precisão bastante controversa e de aplicação limitada a problemas que envolvam grandes diferenças de energia. A determinação da relaxação estrutural procurando a situação de mínima energia total para os problemas aqui estudados, está fora do alcance da presente abordagem e não foi portanto utilizada. Podemos entretanto incluir esta relaxação estrutural em nosso cálculo, sem maior esforço computacional significativo, a partir de uma dada estimativa usualmente baseada em resultados experimentais para sistemas similares ou nos tamanhos originais das espécies atômicas envolvidas.

Neste anexo[A11] estudamos o comportamento do Fe em hospedeiros cristalinos Sc, Y, Ti e Zr com estrutura hcp. Estes sistemas foram investigados tanto por TDPAD como por IBMS, fornecendo resultados interessantes. Em todos os quatro hospedeiros foram observados dois sítios de Fe com características bastante diferentes [Riegel et al 89; Yoshida et al 89; Kapoor et al]. As medidas TDPAD [Riegel et al 89; Kapoor et al] indicam a formação de um momento magnético local em um dos sítios de Fe enquanto que o outro se apresenta como não magnético. Além disto, em um dos sítios de Fe o IS medido por IBMS [Yoshida et al 88; Kapoor et al] é positivo, mas um valor negativo e de magnitude excepcionalmente grande é encontrado no outro sítio. Através de cálculos teóricos e argumentos empíricos, os sítios magnéticos foram associados às impurezas substitucionais. No entanto, várias questões permaneciam sem resposta: Por que os sítios intersticiais são não magnéticos? É possível que este fato seja devido a um alargamento dos picos nas LDOS do Fe devido a uma maior superposição das suas LDOS com as de seus vizinhos? É razoável assumir que a impureza Fe ocupa um sítio intersticial octaédrico na estrutura hcp? Porque os valores do IS são tão diferentes nos dois sítios de Fe?

Procuramos assim responder a estas questões utilizando, o RS-LMTO-ASA. Investigamos a estrutura eletrônica ao redor de impurezas de Fe ocupando posições substitucionais ou intersticiais octaédricas em hospedeiros cristalinos Sc, Y, Ti e Zr com estrutura hcp. No caso onde a impureza ocupa posição intersticial, incluímos também relaxação estrutural dos seus vizinhos mais próximos. Para maiores detalhes deste cálculo, remetemos o leitor ao anexo[A11].

Os principais resultados que obtivemos foram os seguintes. De acordo com o que foi inferido a partir das medidas, os sítios substitucionais apresentam momento magnético local, enquanto que os sítios intersticiais não são magnéticos. Outro resultado obtido foi que a LDOS no Fe que ocupa a posição intersticial apresenta um estreito pico bem abaixo da energia de Fermi. Isto faz com que os valores das LDOS na energia de Fermi sejam substancialmente baixos. A ausência de formação de momento observada neste sítio é então provocada pelos baixos valores da LDOS perto da energia de Fermi (o que não favorece a formação de momento) e não devida ao alargamento dos picos na LDOS como resultado de compressão. Os resultados mostram também que o pico estreito observado na LDOS no Fe intersticial se move em direção ao nível de Fermi, conforme o número de elétrons de valência do hospedeiro decresce. Este comportamento foi também observado quando o número de elétrons de valência de impurezas intersticiais 3d é diminuído para um mesmo hospedeiro. Em resumo, estas tendências sugerem, que a formação do momento local nos sítios de Fe intersticiais deve ser

mais favorável para hospedeiros com dois elétrons de valência do que os com quatro e três estudados neste trabalho. Os resultados para o Fe intersticial em Yb, suportavam também estas hipóteses na época. Finalmente, os resultados para os IS apresentaram uma excelente concordância geral com os resultados obtidos por IBMS apresentando uma clara tendência: conforme o átomo de Fe é comprimido para volumes menores, o IS se torna mais negativo, indicando uma maior densidade eletrônica no núcleo $\rho(0)$. As contribuições de caroço, teoricamente encontradas num dado hospedeiro, são praticamente as mesmas para as situações substitucional e intersticial. Sendo assim, a grande diferença observada entre seus ISs é predominantemente devida à contribuição dos elétrons de valência 4s, que é positiva para Fe em sítios substitucionais e negativa para sítios intersticiais.

Posteriormente, uma imensa gama de sistemas foi estudada por S. Frota-Pessôa e colaboradores [Frota-Pessôa 96][de Mello 96] pesquisando impurezas intersticiais, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Através de intensa colaboração com o grupo de Berlim, esta se tornou sua principal linha de pesquisa. Enveredando por uma outra via, que utiliza também o RS-LMTO-ASA, me dediquei de forma mais direta ao estudo do problema da formação de momentos em sistemas tais como ligas de metais de transição, sistemas granulares, etc.. Com exceção de alguns casos envolvendo uma única impureza substitucional, nesta linha se concentra a maioria dos trabalhos sobre os quais vou ainda discorrer nesta resenha.

IV.e : Metal de transição em Terra-Rara

No anexo[A12] apresentamos um trabalho onde utilizamos o esquema RS-LMTO-ASA para estudar a estrutura eletrônica e investigar o comportamento magnético do Fe quando colocado como impureza substitucional em hospedeiro Gd com estrutura hcp. Este é o primeiro trabalho (e no meu caso, último publicado até o presente momento) onde tentamos abordar o complicado problema de cálculo de estrutura eletrônica de metais terras raras. Esta complicação surge, porque os elétrons 4f não podem, em geral, ser bem descritos dentro da LSDA. O tratamento dos elétrons *f* se coloca assim como um problema adicional.

O comportamento de grandezas hiperfinas para impurezas metais de transição em terras raras, que é bastante investigado na literatura sob o ponto de vista experimental, é freqüentemente interpretado através de modelos fenomenológicos simples [Forker et al 83; Leal 89]. Este é um vasto e muito complexo campo de pesquisa. O ponto interessante de nosso

trabalho se calca no fato do hospedeiro Gd ser magnético. Assim, analisamos duas configurações magnéticas possíveis para o Fe com relação ao hospedeiro: ferromagnética e anti-ferromagnética. Os elétrons 4f do Gd foram tratados como estados de *caroço* com níveis semi-preenchidos, tendo todos os seus *spins* alinhados. Isto foi feito dentro de um processo LSDA autoconsistente regular utilizado no RS-LMTO-ASA.

Obtivemos resultados para o momento magnético local, HF e IS no sítio da impureza Fe. Quando comparados aos valores experimentais obtidos por espectroscopia Mössbauer da literatura, eles indicam claramente que o momento da impureza Fe se ordena de forma antiferromagnética com respeito ao hospedeiro Gd. Apesar destes resultados serem bastante encorajadores, é preciso lembrar que calculamos aqui, como também em outros trabalhos, somente a contribuição de contato de Fermi para o HF. Para o complicado caso de terras raras, outras contribuições podem ser importantes e devem ser investigadas.

Não posso deixar de notar, aqui, um desdobramento deste trabalho que talvez se mostre muito interessante num futuro próximo. Recentemente, em colaboração com o grupo de A. Lépine do Departamento de Física Nuclear do IFUSP, iniciamos um estudo de uma impureza Ge substitucional em Gd, analisando porém, a interação quadrupolar. Este trabalho, envolve estudantes de pós graduação de ambos os grupos e também S. Frota-Pessôa. O que se estuda aqui, é a possibilidade de se obter o valor de Q , neste primeiro caso do Ge, através de uma nova técnica nuclear que explora o campo magnético interno, neste caso o do Gd. Este procedimento experimental foi recentemente apresentado numa dissertação de mestrado [Kliewer 99] e já obtivemos alguns resultados teóricos preliminares para o GCE no Ge ocupando sítios substitucionais no Gd. Aqui utilizamos o RS-LMTO-ASA. Infelizmente, ainda não é possível apresentar estes resultados nesta resenha pois, como nossos resultados preliminares, para o sítio substitucional, se apresentaram bastante parecidos com os sugeridos através da medida para um possível sítio intersticial, estamos investigando também a configuração intersticial do Ge no Gd. Estes cálculos se encontram ainda em fase de execução.

IV.f: Impurezas em ligas de Metais de transição

Como mencionei anteriormente, o problema de impurezas metais de transição em hospedeiros metais de transição é um problema antigo e controvertido que teve seu interesse renovado na última década. Dentro deste problema, uma contribuição que considero bastante

interessante está apresentada no anexo[A13]. Este trabalho é o resultado do projeto de mestrado da aluna Renata N. Nogueira, sob minha orientação, aqui no IFUSP. Esta tese [Nogueira 95] contém uma descrição bastante detalhada deste problema, assim como da abordagem teórica utilizada e considero uma boa fonte de referência.

As ligas bcc de $Nb_{1-x}Mo_x$ com impurezas Fe ou Co substitucionais, formam uma classe muito interessante de ligas onde o magnetismo local no sítio da impureza depende da concentração x . A partir de resultados experimentais sabe-se que as impurezas são magnéticas quando $x \geq 0.4$ e que não exibem momento local para $x < 0.4$. É também sabido [prb96-9] que as impurezas Fe ou Co apresentam momento magnético local em Mo ($x = 1$) porém não em Nb ($x = 0$). Os mecanismos envolvidos na formação do momento local nesta liga, chamam ainda mais a atenção pelo fato de que o Nb e o Mo são vizinhos na tabela periódica e ambos cristalizam na estrutura bcc. Por que, então, estas impurezas seriam magnéticas num hospedeiro e não no outro?

Um modelo empírico bastante antigo para este problema, foi proposto por Jacarino e Walker [Jaccarino 65] (JW), onde o magnetismo local no sítio da impureza depende do número de átomos de Nb (ou de Mo) na sua primeira camada de vizinhos. Este modelo estabelece que a impureza deveria ser magnética, todas as vezes em que não houvesse mais de um átomo de Nb em sua primeira vizinhança.

Alguns cálculos podem ser encontrados na literatura utilizando diferentes abordagens teóricas para os limites extremos, $x = 0$ e $x = 1$; também existe um único cálculo para uma impureza de Fe em ligas de $Nb_{1-x}Mo_x$ num procedimento de *célula unitária aumentada* contendo 27 átomos (o que é certamente pouco para a simulação deste tipo de sistema), utilizando o método LMTO-ASA.

A proposta deste nosso trabalho foi a de amplificar e aprofundar o entendimento destes sistemas interessantes em, basicamente, duas direções diferentes. Primeiramente estudamos o Co como impureza substitucional em hospedeiros Nb e Mo bcc, analisando de forma comparativa seu comportamento com relação ao Fe que é seu vizinho na tabela periódica. Por um outro lado, para investigar a hipótese de JW, estudamos as propriedades locais ao redor de impurezas Fe ou Co em hospedeiros Nb ou Mo, modificando as suas primeiras vizinhanças. Procuramos, desta forma, simular algumas das possíveis configurações de vizinhanças locais ao redor de uma única impureza em ligas de $Nb_{1-x}Mo_x$. A descrição detalhada das diferentes configurações espaciais de átomos consideradas, devem ser encontradas no anexo [A13] e na tese ref [Nogueira 95]. Utilizamos o esquema RS-LMTO-ASA para calcular a estrutura

eletrônica, momentos magnéticos locais, HFs e, quando a impureza considerada era Fe, ISs. Nossos resultados foram comparados a resultados experimentais disponíveis na literatura e também aos outros resultados teóricos, nos casos existentes. Noto que, para as situações mais complexas que foram analisadas, o RS-LMTO-ASA praticamente não possui competidores à sua altura. Investigamos também as densidades de estado locais (LDOS) nos sítios da impureza e nos vários sítios vizinhos, que são diferentes, segundo as diferentes configurações espaciais estudadas. Isto foi feito em cada caso, numa tentativa de entendimento dos mecanismos envolvidos na formação do momento localizado.

Nossos resultados mostraram que o comportamento do Co é, em todos os casos aqui estudados, bastante similar ao do Fe. Nosso estudo dos átomos situados na primeira vizinhança da impureza revelam que o importante para o comportamento magnético local nestes sistemas é o fato de que, quando substituídos um pelo outro, ambos Mo e Nb tendem a se assemelhar aos átomos do hospedeiro que eles substituem. Através da análise das LDOS, encontramos, conforme havia sido sugerido anteriormente na literatura [Beuerle et al 94] para o caso do Fe, que a interação entre os orbitais T_{2g} da impureza e dos seus primeiros vizinhos representa um papel importante na formação do momento magnético localizado; encontramos também este comportamento para o Co. Observamos que a substituição de um primeiro vizinho da impureza (Nb por Mo ou vice versa) não altera o seu momento magnético local e que os sistemas, onde a impureza tem todos os seus primeiros vizinhos Nb, mesmo em um hospedeiro Mo, permanecem sem polarização de spin. Por outro lado, o momento local nos sítios de impurezas com todos os seus primeiros vizinhos Mo, apresenta alguma influência dos átomos localizados em vizinhanças mais distantes. Em contraste com os resultados obtidos através do esquema de "célula unitária aumentada" LMTO-ASA, encontramos um momento magnético local no sítio de Fe rodeado por oito átomos de Mo em hospedeiro Nb. Como já mencionamos, apesar de que os dois procedimentos devam descrever a mesma vizinhança local, estes esquemas simulam, de maneiras distintas, o sólido considerado. Uma discussão mais aprofundada para elucidar estas diferenças fica assim sugerida.

Encontramos também pequenos valores para os ISs em todos os sítios de Fe, o que parece indicar que os valores do IS para o Fe em ligas de $Nb_{1-x}Mo_x$ sejam sempre pequenos. Outro resultado interessante é que os valores que obtivemos para os HFs demonstram que, como no caso do momento magnético local, a substituição de um átomo de Nb da primeira vizinhança da impureza por um átomo de Mo, ou vice e versa, não altera a magnitude do HF. No entanto, o HF, neste caso, se mostrou sensível à concentração o que abre a possibilidade de vir a ser utilizado como rotulador e sinalizador de diferentes vizinhanças.

Considero assim, como contribuição principal deste trabalho, a sugestão de algumas linhas mestras, para o entendimento do comportamento magnético de impurezas em ligas binárias de metais de transição que ocupam posições próximas na tabela periódica.

IV.g : O problema do Co em Mo

Um desdobramento deste trabalho está apresentado no anexo [A14]. O objetivo, aqui, é elucidar uma controvérsia surgida entre os resultados experimental e teórico, para o HF no sítio de uma impureza Co em hospedeiro Mo bcc. Isto porque, o valor que calculamos para o HF, neste caso, foi de -8.9 T, enquanto que Brog e outros [Brog et al 67] utilizando NMR, obtiveram o valor -2.1 T. Baseados nas tendências gerais, observadas para outros metais de transição, estes pesquisadores experimentais comentam ser este valor muito menor do que o esperado. Outras medidas realizadas por Narath [Narath 76] encontraram -2.6 T para o HF no MoCo que é bastante similar ao previamente obtido. Neste último trabalho, o autor comenta o fato de que o Co apresenta baixa solubilidade em Mo, o que implica numa distribuição não homogênea de átomos de Co em Mo. Isto sugeriria, assim, que pudesse estar havendo formação de aglomerados não magnéticos de Co dentro do Mo. Uma outra possível explicação para este pequeno valor do HF seria a presença de uma contribuição orbital para o campo hiperfino, neste caso. Porém, é razoavelmente aceito na literatura que esta contribuição deva ser pequena em ligas de metais de transição, como comentamos anteriormente.

Tentamos assim investigar se a discrepância observada é devida à formação de pequenos aglomerados de Co dentro das amostras medidas. Para tanto, estudamos o comportamento de momentos magnéticos locais e HFs, em três sistemas representantes de diferentes configurações locais de átomos de Co: **a)** sítios de Co em dímeros de Co; **b)** um átomo de Co com uma vacância em sua primeira vizinhança; **c)** um aglomerado de Co contendo nove átomos. Todas estas três situações foram consideradas em posições substitucionais dentro de um hospedeiro Mo bcc, utilizando o método RS-LMTO-ASA.

Nossos resultados mostram que, contrariamente à sugestão feita por Narath [Narath 76] sobre a formação de aglomerados de Co não-magnéticos dentro do Mo, a proximidade de outros átomos de Co parece aumentar o momento magnético local, ao invés de torná-lo nulo. Observamos também que se substituirmos somente um dos átomos de Mo da primeira camada

de vizinhos do Co por uma vacância ou por outro Co, o momento local no sítio do Co impureza em Mo, praticamente não é afetado. Pudemos verificar também que modificações em vizinhanças mais longínquas possuem também uma influência muito pequena no momento magnético local do Co. Nossos resultados para os HFs nos Co demonstram que a substituição de apenas um sítio de Mo da primeira camada de vizinhos do Co não afeta muito o HF no sítio do Co. Por outro lado, os HFs podem depender, de forma acentuada, da distribuição local das espécies químicas (Co ou Mo) na rede bcc, quando substituímos um número maior de átomos de sua vizinhança. Desta forma, nossos resultados sugerem que o HF nos átomos de Co em Mo bcc podem ser bastante sensíveis à homogeneidade da liga. Sendo assim, sugerimos que seria interessante a realização de novas medidas para checar nossos resultados e estabelecer o valor do HF no sítio de uma impureza isolada de Co em hospedeiro Mo. Vale notar que este trabalho foi também apresentado na conferência de Durban⁸ e Don Chaplin, de Camberra na Austrália, se interessou em investigar novamente de forma experimental este problema, ainda aparentemente em aberto.

IV.h : Relaxação estrutural e o momento magnético

No anexo [A15] apresentamos um trabalho ainda dentro da pesquisa sobre a formação de momento magnético localizado em sítios de impurezas em hospedeiros metálicos. Trata-se de um problema de física básica, envolvendo limitações das possíveis descrições teóricas para a abordagem do magnetismo local em sistemas metálicos. Isto foi parte do projeto de mestrado de P.G. Gonzales [Ormeño 97], sob minha orientação no IFUSP. O interesse pela realização deste trabalho foi gerado por uma grande controvérsia que existe na literatura sobre o problema da formação do momento magnético localizado para impurezas de Fe em Al, Zn e Cd.

Um exemplo das dificuldades que podem surgir, ao se tentar comparar os valores calculados para momentos magnéticos locais, com os valores observados experimentalmente, é ilustrado de forma particular para o caso da impureza de Fe em Al. Por um lado, experimentos utilizando diferentes técnicas de medida [Riegel 90; Riegel et al 88; Janot et al 71] não encontraram evidências de comportamento magnético para impurezas de Fe em Al no intervalo de temperaturas observado. Por outro lado, cálculos de primeiros princípios [Deutz et al 89] para uma impureza substitucional de Fe em Al, realizados utilizando o parâmetro de rede

experimental do Al fcc, resultaram em um grande momento magnético local no sítio da impureza. Como ligas diluídas de elementos da série 3d são consideradas como exemplos clássicos de sistemas com "flutuações de spin" (SF), esta discrepância entre resultados teóricos e experimentais foi explicada considerando-se o Fe em Al como um sistema exibindo SF possuidor de uma alta temperatura Kondo (T_K) [Brewer 86]. Entretanto, cálculos de *estrutura eletrônica* recentes [Guenzburger 91; Papanikolaou 97], que levam em conta a relaxação estrutural da rede ao redor da impureza, encontraram que o momento magnético do Fe, neste caso, é suprimido. A evidência [Papanikolaou 97] sugere que impurezas substitucionais de Cr e Mn em Al realmente se comportam como sistemas com SF, porém a impureza Fe em Al é, provavelmente, não magnética.

No trabalho anexo [A15], estudamos as propriedades magnéticas locais ao redor de uma impureza de Fe colocada em posições substitucionais em hospedeiros Al fcc e também Zn e Cd hcp. Utilizamos o esquema RS-LMTO-ASA. Os hospedeiros Zn e Cd são metais divalentes que estão localizados dentro da Tabela Periódica na coluna entre os metais monovalentes Cu, Ag e Au e o trivalente Al. O Fe como impureza substitucional é fortemente magnético em hospedeiros Cu, Ag e Au e seu momento magnético não parece ser muito sensível à relaxação estrutural da rede. Por outro lado, impurezas de Fe substitucionais em Al apresentaram supressão do momento magnético para valores realísticos de relaxação ao redor da impureza. Neste contexto, a impureza de Fe nos hospedeiros divalentes Zn e Cd deveria exibir um comportamento intermediário interessante. Os poucos resultados experimentais para impureza de Fe em hospedeiros Zn e Cd, na literatura, até a publicação deste nosso trabalho, não haviam relatado nenhuma resposta magnética significativa em todo o intervalo de temperaturas estudado [Rizzuto 74; Riegel et al 88]. É interessante notar que claras indicações de SF com relativamente baixas temperaturas Kondo foram observadas para o Cr e Mn em Zn [Rizzuto 74; Brewer 86].

Investigamos assim, o comportamento magnético de impurezas de Fe ocupando sítios substitucionais em hospedeiros Zn e Cd. Pesquisamos o aparecimento e persistência do momento magnético local sob a influência de efeitos de relaxação estrutural ao redor da impureza. Encontramos novos resultados e discutimos os resultados teóricos, para uma impureza de Fe em Al, anteriormente obtidos na literatura através da utilização de uma outra abordagem de primeiros princípios. Comparamos o comportamento do Fe em Zn e Cd com o do Fe em Al.

Os resultados que considero mais interessantes podem ser observados a partir das figuras 1 e 2 do anexo [A15]. Na figura 1 discutimos os valores obtidos para o momento

magnético local (e também o seu quadrado, conforme legenda da figura) para uma impureza de Fe em Al, como função da relaxação da distância de primeiros vizinhos, na direção da impureza. Apresentamos os valores obtidos utilizando diferentes abordagens sendo que os obtidos através do RS-LMTO-ASA foram calculados usando dois valores do parâmetro de rede diferentes: o valor experimental e o valor obtido por minimização de energia total da literatura [Papanikolaou et al 97]. Na figura 2 do anexo [A15], apresentamos os valores que obtivemos para o momento magnético local nos sítios da impureza de Fe, nos três hospedeiros, como função da relaxação da distância de primeiros vizinhos na direção da impureza (vide legenda da figura).

Nossos resultados indicam que as propriedades magnéticas locais para a impureza de Fe substitucional em Al dependem fortemente do valor do parâmetro da rede usado para o Al fcc. Este fato, corroborado aos outros resultados teóricos da literatura, indicam que o Fe pode sustentar algum momento magnético local e a controvérsia persiste tornando-se necessária uma investigação mais profunda, para descartar, de forma definitiva, a existência de SF com uma alta T_k neste sistema.

Nossos cálculos demonstram a existência de momentos magnéticos locais de grande magnitude nos sítios de Fe substitucionais em hospedeiros Zn e Cd e que estes momentos não são muito sensíveis à relaxação estrutural ao redor da impureza. Estes resultados sugerem que a falta de resposta magnética significativa, observada experimentalmente no intervalo de temperaturas medido, é devido a presença de SF com uma alta T_k nestes sistemas. Em conclusão, nossos resultados indicaram que uma descrição em termos de SF e altos valores de T_k é aplicável aos casos do Fe em Zn e Cd e também pode ser apropriado para a descrição de impurezas de Fe em Al. Uma investigação experimental mais cuidadosa neste caso, foi também sugerida.

IV.h : Sistemas granulares

Nos anexos [A16] e [A17] apresento duas contribuições muito recentes, nesta linha de estudo de propriedades magnéticas locais em ligas metálicas, e que considero especialmente interessantes e de difícil abordagem por outros métodos teóricos. Trata-se do estudo de um novo problema físico de interesse recente, tanto do ponto de vista básico como tecnológico e que envolve também uma nova fenomenologia, ainda com explicações controversas. Estes

assuntos foram parte do projeto de doutoramento de Renata N. Nogueira e uma discussão muito mais detalhada do que apresento a seguir, assim como uma excelente revisão da literatura da área, pode ser encontrada na ref [Nogueira 99].

Certamente, uma das descobertas mais importantes das últimas décadas na área de magnetismo foi a do fenômeno de magnetoresistência gigante (GMR), e que teve como um de seus descobridores um físico experimental brasileiro [Baibich et al 88]. No trabalho original de Baibich e colaboradores [Baibich et al 88], a GMR foi observada em multicamadas magnéticas e aplicações tecnológicas explorando este fenômeno surgiram de forma praticamente imediata [Muniz Magn 98]. Entre as suas principais aplicações tecnológicas está a construção de sensores de campo magnético como, por exemplo, os utilizados em gravação magnética. Concentrando, em poucos anos um enorme número de trabalhos, este novo campo de pesquisa logo conduziu a que outros tipos de sistemas fossem também perscrutados e foram descobertos outros materiais apresentando GMR em diferentes graus de intensidade.

Desde que a GMR foi observada em sistemas granulares [Berkowitz et al 92; Xiao et al 92], a literatura tem se mostrado densamente recheada de tentativas para o entendimento e estudo destes sistemas. Sólidos granulares magnéticos consistem de partículas ferromagnéticas imersas em um meio imiscível. O fenômeno de GMR (ou as propriedades GMR) são uma consequência da magnetização das amostras e está relacionada à distribuição de tamanhos de grão e às interações magnéticas intergranulares. Por outro lado, observou-se também que a presença de uma camada magnética gera uma resposta dentro de um meio não-magnético, por exemplo Cu, Ag ou Au, que oscila com a variação da cobertura de metal nobre em até distâncias da ordem de 100 Å [Wüsch et al 97].

Atenção especial tem sido dedicada a grãos de Co em hospedeiros Cu e Ag. Como as propriedades de transporte estão fortemente relacionadas a características estruturais, o entendimento do comportamento da GMR passa necessariamente pela descrição da estrutura. O problema central que se coloca aqui é o da caracterização estrutural bem como de propriedades magnéticas e de transporte das amostras estudadas e a maior parte destes trabalhos tem sido realizada, através de investigações experimentais. Somente alguns poucos cálculos de estrutura eletrônica para aglomerados* de metais de transição em matrizes metálicas não magnéticas são reportados na literatura [Guenzburger 95; Li et al 97]. Nestes trabalhos são investigados o complexo comportamento magnético de grãos de Fe colocados em hospedeiros Cu. Na ref [Beuerle et al unp], o momento local magnético para aglomerados contendo 13 e 19 átomos e na ref [Guenzburger 95], momento magnéticos e HFs para aglomerados com 14 átomos são calculados. Devido à falta de periodicidade introduzida pelo

grão na estrutura cristalina do hospedeiro, a complexidade envolvida nos cálculos teóricos de estrutura eletrônica limitou consideravelmente o progresso do entendimento pelo lado teórico. Na ausência de resultados de cálculos teóricos, várias suposições, não confirmadas, são comumente feitas para interpretar os resultados experimentais, especialmente com relação aos tamanhos dos grãos. É a proposta deste nosso trabalho, apresentado no anexo [A16], tentar elucidar algumas destas questões.

Como resultados experimentais e modelos teóricos demonstraram que as propriedades GMR de materiais granulares estão estreitamente relacionadas a características estruturais, tais como distância entre os aglomerados magnéticos e seus tamanhos, é interessante a investigação dos detalhes das distribuições espaciais de seus átomos. A grande vantagem do uso de técnicas que envolvem interações hiperfinas, neste caso, é o fato de serem capazes de prover informações sobre pequenos aglomerados e vizinhanças locais, de uma maneira praticamente singular entre as outras técnicas de medida. Além de ser capaz de investigar partículas muito pequenas, este tipo de abordagem permite distinguir entre sítios ocupando posições de interface de grão ou internos aos grãos. É preciso notar que as características interfaciais são cruciais aqui, uma vez que, como é comumente aceito [Riegel 90; Braspenning et al 84; Frota-Pessôa 92], o mecanismo que basicamente gera a GMR é o espalhamento na interface do grão.

Diferentes medidas de propriedades hiperfinas de sistemas granulares de Co em Ag foram recentemente apresentadas na literatura [Verheynder et al 96; Auric 95]. Em particular, como um belo exemplo nesta direção, discutiremos brevemente a situação dos grão de Co em Ag que apresentamos no anexo [A16].

A evolução estrutural devida ao "annealing" em multicamadas de Co/Ag obtidos por "sputtering" foram analisados pela distribuição de HFs obtidos por NMR na ref [van Alphen 95]. Em outros trabalhos, espectroscopia Mössbauer [Vehenynder et al 96; Vehenynder et al 97] foi utilizada para estudar a formação de grãos de Co em Ag em amostras obtidas por diferentes técnicas (coevaporação e implantação iônica). Os espectros observados sugerem a presença de átomos de Fe como impurezas isoladas, dímeros e em posições internas ou interfaciais dos grãos de Co. Para um conjunto de amostras analisadas eles também observaram uma linha adicional no espectro, que assumiram ser devida a oxidação interna. Além disto, espectroscopia Mössbauer foi também utilizada para investigar as propriedades estruturais de ligas metaestáveis de Fe e Ag [Larica et al 91; Chein 91] e também ligas heterogêneas de Co-Fe-Ag [Auric et al 95]. Neste último trabalho os autores sugerem que os parâmetros Mössbauer para

os sistemas granulares Fe-Ag e Co-Ag fossem bastante similares. Nos propusemos assim, neste primeiro trabalho nesta área, a investigar este problema do ponto de vista teórico.

Como apresentado no anexo [A16], estudamos o comportamento do momento magnético local e HFs para pequenos grãos de Fe e Co dentro de uma matriz de Ag fcc. Nossos cálculos teóricos são ali utilizados para discutir os resultados experimentais obtidos na literatura por NMR e espectroscopia Mössbauer em sistemas granulares Co-Ag e Fe-Ag, que acabamos de mencionar. Utilizamos então o método RS-LMTO-ASA para calcular os momentos magnéticos locais e os HFs ao redor de átomos de Fe ou Co em diferentes configurações espaciais em hospedeiro Ag. As situações que escolhemos considerar foram: **a)** Fe e Co como impurezas isoladas; **b)** dímeros Fe-Fe e Fe-Co; **c)** precipitados de Co ou Fe contendo 13, 19 ou 43 átomos. Em todas as situações os átomos de Fe ou de Co foram colocados ocupando sítios substitucionais em Ag fcc e não foram incluídos efeitos de relaxação estrutural; uma discussão sobre estes efeitos pode ser encontrada na tese [Nogueira 99]. Como as medidas Mössbauer são relativas a sítios de Fe, para comparar nossos resultados de HFs com os da literatura, consideramos também uma impureza de Fe nos centros dos aglomerados de Co em Ag, em todos os casos estudados. Para os dois grãos de Co menores, também consideramos a impureza de Fe ocupando outras posições. Calculamos os HFs e os momentos magnéticos locais em todos os sítios não equivalentes dos sistemas considerados, porém especial atenção foi dada às diferenças entre posições centrais e interfaciais dos átomos de Fe nos dois menores precipitados de Co. Nossos resultados teóricos mostram que os momentos magnéticos locais praticamente não variam, conforme efetuamos mudanças nas vizinhanças locais nestes sistemas. Isto está de acordo com a sugestão encontrada na literatura e baseada em medidas, de que os momentos magnéticos locais em sítios de Co sejam praticamente independentes da posição ocupada por este átomo. Notamos entretanto, que pequenas variações foram verificadas. Os momentos locais nos átomos de Co em posições internas dos grãos em Ag apresentaram valores ao redor de $1.8 \mu_B$, valor este que está muito perto daquele observado para o Co fcc cristalino. Encontramos também um comportamento similar para os aglomerados de Fe em Ag e para impurezas de Fe em aglomerados de Co em Ag. A presença de um primeiro vizinho Co aumenta o momento magnético local em outro Co porém não afeta de forma sensível o momento local no sítio do Fe. Pela primeira vez na literatura, demos uma sustentação teórica para a interpretação das atribuições gerais dos HFs a diferentes sítios, inferidos a partir de medidas nestes sistemas. As características gerais encontradas em nossos cálculos demonstram que, na matriz de Ag, os HFs nos sítios de Fe ou Co ocupando posições

internas aos grãos são muito maiores do que os HFs em átomos considerados como impurezas isoladas; os HFs em sítios de Fe ou Co ocupando posições interfaciais não dependem do tamanho dos grãos em Ag e tendem a ser menos intensos do que os dos átomos que ocupam sítios mais internos. Além disto, encontramos também que o HF do Fe se torna menor quando átomos de Fe de camadas vizinhas são substituídos por átomos de Co. Entretanto, todas as tendências gerais de comportamento do HF para o Fe em grãos de Fe e Co em Ag são similares. O espectro NMR para sistemas granulares de Co-Ag reportado na ref [van Alphen 95] apresenta uma distribuição de HFs com dois picos distintos: um se encontra em torno de -17.5 T e outro perto de -21.6 T. Através de considerações especulativas, o primeiro pico é atribuído a átomos de Co ocupando posições de interface de grão e o segundo pico a átomos ocupando posições internas. Como apresentado na tabela IV do anexo [A16], os resultados que obtivemos para os HFs nos sítios de Co ocupando posições centrais nos aglomerados se encontram todos ao redor de -22 T e os que ocupam posições de interface estão ao redor de -15 T. Nossos resultados reproduzem assim bastante bem as observações experimentais, confirmando as supostas atribuições de sítios, fato este que pode vir a ser importante na interpretação de medidas futuras.

Finalmente, como já mencionamos, vale notar que é uma prática comum na literatura, assumir que o momento magnético local de cada átomo de Co numa amostra tenha o mesmo valor do que o do Co fcc cristalino [Auric et al 95; Origashi et al 97] e que os vários grãos ali presentes sejam não interagentes. Isto é feito na interpretação de medidas de propriedades magnéticas de "volume" ("bulk"), com o intuito de avaliar os tamanhos dos grãos de Co em sistemas granulares. Por exemplo, na ref [Origashi et al 97] o valor utilizado para o momento magnético médio do Co foi de $1.77 \mu_B$. Nas tabelas II e IV do anexo [A16] apresentamos os valores que obtivemos para o momento magnético local e suas contribuições nos vários sítios de Co analisados. Vemos destas tabelas que, tanto a magnitude do momento magnético local médio, quanto a sua pequena sensibilidade às diversas situações, assim como os valores individuais dos momentos magnéticos locais que contribuem para esta média, dão sustentação a esta premissa utilizada na literatura para avaliar os tamanhos dos grãos de Co. Estas informações aqui obtidas, devem portanto colaborar para a avaliação de tamanhos de grão nestes sistemas. Esta foi assim a nossa primeira contribuição para o estudo de sistemas granulares.

No entanto, este modelo simples de grãos não interagentes onde todos os átomos de Co possuem o mesmo momento magnético local, se mostrou não ser muito adequado para este

tipo de caracterização experimental em alguns casos, particularmente para sistemas granulares de Co-Cu. Por este motivo, vários trabalhos recentes na literatura tem discutido este problema estudando as possíveis interações entre os grãos de Co [Zhang 93; Idzikowski et al 99]. Por outro lado, medidas de HFs utilizando diferentes técnicas hiperfinas também foram utilizadas para investigar as características estruturais destes sistemas.

Num segundo trabalho, apresentado no anexo [A17], estudamos também grãos de Co-Cu que passo agora brevemente a descrever.

Como chamamos a atenção reiteradas vezes ao longo desta resenha, o problema de sólidos não periódicos é, em geral, de difícil tratamento teórico através de cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios. Uma abordagem alternativa que tem sido bastante utilizada recentemente na literatura [Guevara et al 98B], (produzindo trabalhos em revistas de grande impacto na área) é a da realização de cálculos de estrutura eletrônica semi-empíricos utilizando pequenos aglomerados finitos ("*clusters livres*") para simular o sólido. Além de utilizar uma Hamiltoniana parametrizada (o que pode ser realmente um procedimento justificado em alguns casos), esta abordagem difere fundamentalmente da por nós utilizada uma vez que a descrição espacial dos sistemas estudados é feita de forma completamente diferente. Na abordagem RS-LMTO-ASA utilizamos grandes aglomerados da ordem de milhares de átomos, de forma a garantir que, para o cálculo de propriedades locais em átomos pertencentes às regiões centrais dos aglomerados, sejam reproduzidas as condições estruturais verificadas num sistema sólido infinito que desejamos descrever. Nas abordagens de "*clusters*", como um número muito menor de átomos é utilizado, a simulação do sólido infinito é essencialmente efetuada através daquilo que eu classificaria como uma "*molécula muito grande*", e algumas vezes uma imersão ("*embedding*") num meio contínuo é incluída. Estas formas de imersão no meio contínuo variam segundo diferentes abordagens e sistemas. Algumas das conclusões extraídas utilizando estes tratamentos nos pareceram um pouco controvertidas, embora bastante interessantes e tratando de problemas desafiantes. Assim, encorajadas pelos resultados para os pequenos grãos de Co em Ag, obtidos neste nosso primeiro trabalho [A16], resolvemos ampliar o estudo destes sistemas.

Utilizamos assim novamente o esquema RS-LMTO-ASA para estudar grãos de Co em hospedeiros Ag e Cu fcc cujos resultados estão apresentados no anexo [A17], trabalho este que está no momento submetido para publicação. Realizamos uma investigação sistemática sobre a dependência com relação a sítio ocupado e tamanho de grão, dos momentos magnéticos locais e HFs. Consideramos para tanto, sistemas granulares contendo até 135 átomos de Co em matrizes de Cu ou Ag fcc. Nossas conclusões para os grãos de Co em Ag, não diferem muito

das obtidas anteriormente considerando grãos menores. No entanto, um ponto interessante deste trabalho é analisar os grãos de Co em Cu e comparar seus comportamentos com os de Co em Ag. Contrariamente ao observado para sistemas granulares de Co-Ag, os momentos locais médios para átomos de Co em Cu apresentam um suave, porém claro aumento em magnitude conforme se aumenta o tamanho dos grãos. Todos os valores observados são menores do que o valor $1.68 \mu_B$, por nós obtido para o Co fcc puro, calculado com o parâmetro de rede do Cu. A partir das tabelas II e III do anexo [A17], podemos notar algumas flutuações dos valores dos momentos locais dependendo das suas posições com relação ao átomo central. É interessante notar que, apesar de que estas flutuações sejam pequenas, este comportamento pode estar relacionado com oscilações nos momentos magnéticos locais observadas em "clusters" livres contendo somente Co [Guevara et al 98; Würsch et al 97], porém de uma maneira muito mais atenuada. Nossos resultados apresentam também um comportamento diferente daquele reportado na ref [Nogueira], onde "clusters" de Co, contendo 13, 19 e 43 átomos embebidos em Cu são estudados através da utilização do método DVM. Naquele trabalho, os autores encontram um comportamento similar para "clusters" livres e embebidos, ambos apresentando uma diminuição nos momentos em posições internas aos grãos. Além disto, os valores por eles obtidos para os momentos magnéticos totais dos aglomerados são da ordem de 20% maiores do que os nossos. Os resultados recentemente apresentados na ref [Andersen 75] para "clusters" de Co em Cu comportam-se de maneira análoga ao obtido pelo DVM, e também são maiores do que os nossos. Para os "clusters" de Co em Ag, os momentos totais são mais próximos aos nossos sendo neste caso apenas da ordem de 10% menores. Comparando agora nossos resultados com os obtidos utilizando "clusters" de Co livres e contendo o mesmo número de átomos e simetria [Fujima 99; Chuanyun et al 97], vemos que os momentos locais médios que obtemos são sempre menores do que os obtidos para os "clusters" livres. Porém uma observação que consideramos muito mais importante é a de que a tendência de decréscimo dos momentos para os átomos da interface vai em oposição ao que foi observado para "clusters" livres, onde a menor coordenação atômica leva a um aumento do momento magnético. Os valores dos momentos magnéticos locais para grãos de Co em Cu se apresentam em melhor acordo com os resultados obtidos para interfaces planares de Co/Cu [Nikalasson et al 99]. Entretanto, os grãos apresentam uma influência mais intensa do hospedeiro Cu, sobre os momentos magnéticos locais dos átomos de Co. Isto pode ser devido ao fato de que nos grãos, os átomos da interface tem mais átomos vizinhos que são Cu (hospedeiro) do que nas interfaces planares.

O trabalho recentemente publicado ref [Guevara et al 98B], merece uma especial discussão. Ali, "clusters" de Co contendo 13 átomos e rodeados por até 15 camadas de vizinhos de Cu ou de Ag (claramente, não cálculo de mesmo sistema), são estudados. Os autores reportam que os momentos induzidos nos átomos do hospedeiro na vizinhança dos grãos são pequenos, porém não diminuem conforme aumenta a distância ao centro do "cluster" de Co. É sugerido que este comportamento também devesse representar o comportamento magnético em sistemas granulares. Notamos entretanto, que não encontramos em nossos cálculos RS-LMTO-ASA este comportamento, uma vez que os momentos induzidos que encontramos se tornam menores do que $0.005 \mu_B$ após algumas vizinhanças e tendem a se anular totalmente. Estas diferenças que encontramos entre os nossos resultados e os obtidos nas refs [Chuanyun et al 97; Guevara et al 98^A; Guevara et al 98B] parecem indicar que o estudo do comportamento magnético em sistemas granulares requer uma descrição bastante adequada da imersão ("*embedding*") correta dos grãos no hospedeiro, uma vez que esperamos estar simulando esta imersão, com nosso procedimento, de forma mais adequada.

Finalmente notamos que, as diferenças entre os comportamentos que observamos para os momentos magnéticos locais nos sítios de Co em Ag e Cu levam à conclusão de que, embora considerar como constantes os valores dos momentos Co nos sistemas Co-Ag seja uma boa aproximação, isto não parece ser verdade para sistemas Co-Cu. Os valores de HF que obtivemos apresentam uma clara tendência sistemática em ambos os hospedeiros Cu e Ag que pode ser observada a partir das tabelas IV e V do anexo [A17]. A semelhança entre os valores obtidos nos dois hospedeiros demonstra que, apesar de que os comportamentos dos momentos magnéticos sejam diferentes para grãos de Co em Ag e Cu, o comportamento dos HFs é bastante similar, não somente apresentando as mesmas tendências gerais, como também as mesmas magnitudes.

CAPÍTULO V

• CONCLUSÕES

Interações hiperfinas, aliadas a abordagens de estrutura eletrônica *ab initio*, podem ser uma importante ferramenta para a identificação de propriedades locais em sólidos. Esta é a conclusão que acredito ter demonstrado ao longo desta resenha.

Revisitamos aqui alguns trabalhos realizados nos últimos dez anos nesta linha de pesquisa. Durante esse período, a computação científica avançou de forma muito rápida o que permitiu o desenvolvimento de abordagens teóricas cada vez mais eficientes e sofisticadas. O estudo teórico da física dos materiais, através de cálculos de estrutura eletrônica *ab initio*, tem hoje uma dimensão muito ampla. Este estudo é capaz de descrever de maneira realista vários aspectos microscópicos da matéria condensada.

Nesta resenha apresentamos uma profunda investigação de uma pequena área de pesquisa dentro do estudo teórico de física dos materiais. Por um lado, analisamos grandezas hiperfinas obtidas através de diferentes metodologias teóricas. Para tanto, utilizamos os códigos computacionais já existentes ou desenvolvemos novas ferramentas quando necessário. Discutimos aqui e apresentamos nossas contribuições para o "estado da arte" nesta área. Por outro lado, sempre em conexão com trabalhos experimentais, estudamos diferentes problemas que sumarizamos a seguir.

Um dos aspectos comuns às investigações aqui apresentadas é o da caracterização de estruturas numa escala atômica. O destaque, neste caso, foi dado a propriedades magnéticas locais em sistemas metálicos. Analisamos ligas de metais de transição e sistemas granulares. Estudamos assim problemas de interesse tanto do ponto de vista de física básica quanto tecnológico. Abrimos também novos horizontes para a caracterização estrutural de complexos moleculares de tamanho razoável, aliando interações quadrupolares a cálculos de dinâmica molecular *ab initio*.

Outro aspecto aqui apresentado foi o da exploração do caráter interdisciplinar do estudo de interações hiperfinas. Através de cálculos de estrutura eletrônica pudemos obter informações sobre propriedades nucleares.

Finalmente, discutimos e apresentamos também alguns problemas que estão ainda em aberto. Comparando diferentes abordagens teóricas pudemos atingir um estágio onde é fornecida uma resposta única. Através da comparação entre resultados teóricos e experimentais, identificamos possíveis origens para as limitações das abordagens que discutimos aqui. Isto revela ainda uma outra funcionalidade para a determinação precisa das grandezas hiperfinas analisadas: dentro das aproximações inerentes às implementações práticas da Teoria do Funcional da Densidade, podem ser utilizadas como controle da qualidade de um dado cálculo. Isto é importante na aplicação de cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* para a predição de propriedades de materiais complexos.

BIBLIOGRAFIA

- [Akai 90] H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller and P.H. Dederichs, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **101** (1990) e referências que ali estão.
- [Akai et al 86] H. Akai, S. Blügel, R. Zeller and P. H. Dederichs, *Phys. Rev.* **56**, 2407 (1986)
- [Akai-Durban 98] H. Akai and T. Kotani, Proceedings of the 11th International Conference on Hyperfine Interaction, Durban, South Africa, 23-28 August (1998)
- [Andersen 75] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- [Andersen 84] O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984)
- [Andersen 85] O.K. Andersen, O. Jepsen and D. Gloetzel, in *Highlights of Condensed-Matter Theory*, ed. F. Bassani, F. Fumi and M.P. Tosi (Amsterdam: North-Holland, 1985)
- [Asada 83] T. Asada and T. Terakura, *J. Phys.* **F13**, 799 (1983)
- [Assali 98] L. V. C. Assali and J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **58**, 3870 (1998)
- [Auric et al 95] P. Auric, S.R. Teixeira, B. Dieny, A. Chamberod and O. Redon, *J. Magn. Magn. Mater.* **146**, 153 (1995)
- [Baibich et al 88] M. N. Baibich et al, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [Beattocletti 96] M. Battocletti, H. Ebert and H.Akai, *Phys. Rev. B* **53**, 5776 (1996)
- [Berkowitz et al 92] A.E. Berkowitz, M.J. Carey, J.R. Michell, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992)
- [Beuerle et al 94] T. Beuerle, K. Hummler, C. Elsässer and M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **49**, 8802 (1994)

- [Beuerle et al unpub] T. Beuerle, K. Hummler and M. Fähnle
- [Beutler] O. Beutler, Comunicação privada
- [Blaha 85] P. Blaha, K. Schwarz and P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1198 (1985)
- [Blaha 88] P. Blaha and K. Schwarz, *Journal de Physique C8*, 101 (1988)
- [Blaha 88] P. Blaha, K. Schwarz and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988)
- [Blaha 92] P. Blaha and K. Schwarz, *J. Mol. Struct.* **261**, 355 (1992)
- [Blaha et al 88] P. Blaha, K. Schwarz and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988)
- [Blaha et al 92] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992)
- [Blöchl 76] W. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", ed. By Saunders College Publishing (1976) e referências que ali estão.
- [Blöchl 94] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)
- [Blöchl 95] P.E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **10**, 7422 (1995)
- [Blöchl et al 96] P.E. Blöchl, P. Margl and K. Schwarz, in "Chemical Applications of Density Functional Methods", B. B. Laird, R. B. Ross and T. Ziegler (eds.) (American Chemical Society, Washington D. C. 1996), p. 54
- [Blügel et al 87] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **35**, 3271 (1987)
- [Braspenning et al 84] P. J. Braspenning, R. Zeller, A. Lodder and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **29**, 703 (1984)
- [Breit 30] G. Breit, *Phys. Rev.* **35**, 1447 (1930)
- [Brewer 86] W.D. Brewer in *Low-Temperature Nuclear Orientation*, edited by N.J. Stone and H. Postman (North-Holland, Amsterdam, 1986), p. 407
- [Brog et al 67,69,70] K.C. Brog and W.H. Jones Jr., *Phys. Rev. Lett.* **24**, 58 (1970); K.C. Brog, W.H. Jones Jr. and G.S. Knapp, *Solid State Commun.* **5**, 913 (1967); B.B. Schwartz and R.B. Frankel, in *Mössbauer Effect Methodology*, edited by I.J. Gruverman (Plenum, New York, 1971), Vol. 7; N.I. Krivko, *Sov. Phys. Solid State* **11**, 334 (1969)

- [Brog et al 67] K. C. Brog, W. H. Jones, Jr. and G. S. Knap, *J. Appl. Phys.* **38**, 1151 (1967)
- [Butz et al 96] T. Butz et al, *Physica Scripta* **54**, 234 (1996)
- [Car 85] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)
- [Chein 91] L.C. Chein and K.M. Unruh, *Phys. Rev. B* **28**, 1214 (1991)
- [Chuanyun et al 97] X. Chuanyun et al., *Phys. Rev. B* **55**, 3677 (1997)
- [Cjzek et al 81] G. Cjzek, J. Jink, F. Gotz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J. P. Reboillat, and A. Lienard, *Phys. Rev. B* **23**, 2513 (1981)
- [Das 86] T. P. Das and P. C. Schmidt, *Z. Naturforsch. A* **41**, 47 (1986)
- [de Mello 96] Tese de Doutorado de Luiz Adolfo de Mello "Estudo de Propriedades Locais em Impurezas Intersticiais em Hospedeiros Metálicos" IFUSP (1996)
- [de Mello et al. 93] L.A. Meilo, H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matt.* **5**, 8935 (1993)
- [Dederichs et al 90] P. H. Dederichs, B. Drittler, R. Zeller, H. Ebert and W. Weinert, *Hyperfine Interac.* **60**, 547-562, (1990)
- [Deutz et al 89] J. Deutz, P.H. Dederichs and R. Zeller, *J. Phys. F* **11**, 1787 (1981); O. Eriksson and A. Svane, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1589 (1989)
- [Drittler et al 89] D. Drittler, H. Ebert, R. Zeller and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **39**, 6334, (1989) e referências que ali estão.
- [Dufek et al 95] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995)
- [Dunlap 78] B.D. Dunlap and G.M. Kalvius, in: *Mössbauer Isomer Shifts*, eds. G. K. Shenoy and F. E. Wagner (North-Holland, Amsterdam, 1978)
- [Ellis 70] E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **2**, 2887 (1970)
- [Eriksson 89] O. Eriksson and A. Svane, *J. of Phys. Cond. Matt.* **1** (1989), 1589
- [Eschrig et al 85] H. Eschrig, G. Seifert and P. Ziesche, *Solid State Commun.* **56** (1985), 777.
- [Ferreira et al 90] S. Ferreira, J. Duarte Jr. And S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **41**, 5627 (1990)
- [Forker et al 83] M. Forker, R. Trzcinski and T. Merzhäuser, *Hyperfine Interactions*, **15-16**, 273 (1983)

- [Forker et al 95] M. Forker, W. Herz, D. Simon and S.C. Bedi, *Phys. Rev. B* **51**, 15994 (1995)
- [Friedt et al 85] J. M. Friedt, M. Maurer, J.P. Sanchez, I. Vincze, ^a Bonnenfant, C. Paliudis, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, *Rap. Quench. Met.* **533** (1985)
- [Frota-Pessôa 92] S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev.* **46**, 14570 (1992)
- [Frota-Pessôa 96] S. Frota-Pessôa, *Hyperfina Interac.*, **97/98**, 41 (1996)
- [Frota-Pessôa et al 93] S. Frota-Pessôa, L.A. de Mello, H.M. Petrilli and A.B. Klautau, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4206 (1993)
- [Fu 87] C. L. Fu and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mat.* **69** (1987), L1.
- [Fujima 99] N. Fujima and S. Sakurai, *J. Phys. Soc. Jap.* **68**, 586 (1999)
- [Gabathuler et al 73] C. Gabathuler, E.E. Hundt and E. Brun, in *Magnetic Resonance and Related Phenomena*, edited by V. Hovi (North-Holland, Amsterdam, 1973), p. 499
- [Gonzales et al. 98] P.G. Gonzales, L.A. Terrazos, H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **57**, 7004, (1998)
- [Greenwood 91] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", ed. by Chapman e Hall Ltd., London (1991)
- [Gross 90] K.D. Gross, D. Riegel and R. Zeller, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3044 (1990)
- [Guenzburger 87] D. Guenzburger and D.E. Ellis, *Phys. Rev. B* **36**, 6971 (1987)
- [Guenzburger 89] D. Guenzburger and D.E. Ellis, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3832 (1991); V.P. Antropov et al., *Phys. Met. Metall.* **68**, 9 (1989)
- [Guenzburger 91] D. Guenzburger and D.E. Ellis, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3832 (1991)
- [Guenzburger 95] D. Guenzburger and D.E. Ellis, *Phys. Rev. B* **52**, 13390 (1995)
- [Guevara et al 98] J. Guevara, A.M. Llois and M. Weissmann, *Comp. Mat. Sci.* **10**, 440 (1998)
- [Guevara et al 98A] J. Guevara, A.M. Llois and M. Weissmann, *Rev. Mex. Fís.* **44** supp 3, 29 (1998)
- [Guevara et al 98B] J. Guevara, A.M. Llois and M. Weissmann, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 53066 (1998)
- [Guo 96] G. Y. Guo and H. Ebert, *Phys. Rev. B* **53**, 2492 (1996)

- [Hamann et al 79] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979)
- [Haydock 80] R. Haydock, in: *Solid State Physics*, eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980) p. 216
- [Idzikowski et al 99] B. Idzikowski et al., *Europhys. Lett.* **45**, 714 (1999)
- [Jaccarino] V. Jaccarino and L.R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 258 (1965)
- [Janot et al 71] C. Janot, H. Gibert and P. Mangin, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **35**, C1-49 (1974); R.S. Preston and R. Gerlach, *Phys. Rev. B* **3**, 1519 (1971)
- [Javier 96] Dissertação de Mestrado de Luis Alberto Terrazos Javier "Estudo do Deslocamento Isomérico para uma Impureza Substitucional de Fe em Hospedeiros Metálicos" IFUSP (1996)
- [Kanert 88] O. Kanert and H. Kolem, *J. Phys. C* **21**, 3909 (1988)
- [Kapoor et al] J. Kapoor et al., *Europhys. Lett.*
- [Kaufmann 79] E. N. Kaufmann and R. J. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 161 (1979)
- [Kellö 90] V. Kellö and A.J. Sadlej, *Chem. Phys. Letters* **174**, 641 (1990)
- [Kellö 96] V. Kellö and A.J. Sadlej, *Molecular Physics* **89**, 127 (1996)
- [Kim et al 92,93] J. Kim and D.C. Rees, *Nature* **360**, 553 (1992); M.K. Chan, J. Kim and D.C. Rees, *Science* **260**, 792 (1993)
- [Klautau 95] Dissertação de Mestrado de Ângela Burlamaqui Klautau "Estudo de Propriedades Locais de Impurezas Substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr" IFUSP (1995)
- [Kliewer 99] Dissertação de mestrado de Marcus Kliewer "Método de Espectroscopia de Mistura de Níveis para medida de Momentos Quadrupolares" IFUSP (1999)
- [Koenig et al 86] C. Koenig, N. Stefanou and J.M. Koch, *Phys. Rev. B* **33**, 5307 (1986)
- [Kohler 96] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Couba and C. Ambrosch-Draxl, *Com. Phys. Commun.* **94**, 31 (1996)
- [Kohn 65] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965); P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys Rev.* **136**, B664 (1964)
- [Konh 54] W. Kohn and N. Rostocker, *Phys. Rev.* **94**, 111 (1954)
- [Korringa 47] J. Korringa, *Physica* **13**, 392 (1947)

- [Laasonen et al 91] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **43**, 6796 (1991)
- [Larica 91] C. Larica, E. Baggio-Saitovitch and K. Sike, *Hyperfine Interact.* **66**, 339 (1991)
- [Leal 89] E. Leal and A. Troper, *J. Less-Common Met.*, **149**, 377 (1989) e referências que ali estão.
- [Li et al 97] Z.Q. Li, Y. Hashi and Y. Kawazoe, *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 123 (1997)
- [Lindgren 88] B. Lindgren and J. Sjöström, *J. of Phys.* **F18** (1988), 1563
- [Marcus 67] P. M. Marcus, *Int. J. Quantum. Chem.* **1S**, 567 (1967)
- [Margl et al 94] P. Margl, K. Schwarz and P.E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **100**, 8194 (1994)
- [Maurer et al 85] M. Maurer, J.M. Friedt and J.P. Sanchez, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1449 (1985)
- [Methfessel 88] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **38**, 1537 (1988)
- [Methfessel 90] M. Methfessel and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 149 (1990)
- [Meyer et al 95] B. Meyer, K. Hummler, C. Elsässer and M. Fähnle, *J. Phys.: Condes. Matter* **7**, 9201 (1995)
- [Monkhorst 76] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
- [Muniz Magn 98] R. B. Muniz, notas da 1ª Escola Brasileira de Magnetismo em São Paulo, São Paulo, Brasil, 9 a 16 de fevereiro (1998)
- [Narath 76] A. Narath, *Phys. Rev. B* **13**, 3724 (1976)
- [Niklasson et al 99] S.M.N. Niklasson, B. Johansson and H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* **59**, 63373 (1999)
- [Noffke 85] N. J. Noffke and H. Gollisch, *Phys. Rev.* **B22** (1985), 7148
- [Nogueira] R.N. Nogueira and H.M. Petrilli, *Hyperfine Interact.* (a ser publicado)
- [Nogueira 95] Dissertação de Mestrado de Renata Nascimento Nogueira "Estudo de Propriedades Locais nas Impurezas de Fe ou Co em Ligas de Nb e Mo" IFUSP (1995)
- [Nogueira 99] Tese de Doutorado de Renata Nascimento Nogueira "Estudo do Magnetismo Local em Sistemas Granulares de Co em Ag e Cu"

IFUSP (1999) e referências que ali estão

- [Nusterer et al 96A] E. Nusterer, P.E. Blöchl and K. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 448 (1996)
- [Nusterer et al 96B] E. Nusterer, P.E. Blöchl and K. Schwarz, *Angew. Chem. Int'l Ed. Engl.* **35**, 175-177 (1996)
- [Ohigashi et al 97] R. Ohigashi, E. Kita, M.B. Salamon and A. Tasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **36**, 684 (1997)
- [Ormeño 97] Dissertação de Mestrado de Pablo Guillermo Gonzales Ormeño "Estudo de Propriedades Locais da Impureza Fe em Hospedeiros Zn e Cd" IFUSP (1997)
- [Palmer 96] M. H. Palmer, *Z. Naturforsch.* **47a**, 203 (1996)
- [Palmer et al 98] M. H. Palmer, J. A. Blair-Fish, P. Sherwood, and M. F. Guest, *Z. Naturforsch.* **53a**, 383 (1998)
- [Papanikolaou et al 97] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs and N. Stefanou, *Comput. Mater. Sci.* **8**, 131 (1997)
- [Peduto et al 91] P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa and M. S. Methfessel, *Phys. Rev. B* **44**, 13283 (1991)
- [Petrilli 90] H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 135 (1990)
- [Petrilli 90] H. M. Petrilli, S. Frota-Pessôa, *Hyperfine Interact.* **60**, 647 (1990)
- [Pössinger et al 94] A. Pössinger et al, *Hyp. Int.* **94**, 2093 (1994)
- [Pyykkö 92] P. Pyykkö, *Z. Naturforsch.* **47a**, 189 (1992)
- [Pyykkö et al 73] P. Pyykkö, E. Pajanne and M. Inokuti, *Int. J. Quantum Chem.* **7**, 785 (1973)
- [Raghavan 75] R. S. Raghavan et al., *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1280 (1975)
- [Raghavan 89] P. Raghavan, *At. Data Nucl. Data Tables* **42**, 189 (1989)
- [Riegel 89] D. Riegel et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 316 (1989);
- [Riegel 90] D. Riegel and K.D. Gross, *Physica B* **163**, 678 (1990)
- [Riegel et al 88] D. Riegel et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2129 (1988)
- [Rizzuto 74] C. Rizzuto, *Rep. Prog. Phys.* **37**, 147 (1974)
- [Schatz 95] "Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and

- Applications", G. Schatz, A. Weidinger, traduzido por J.A. Gardner, ed. John Wiley e Sons (1995)
- [Slater 75] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1975)
- [Svane 88] A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2693 (1988)
- [Terrazos Jr. 97] L.A. Terrazos Javier and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **56**, 13035 (1997)
- [van Alphen 95] E.A.M. van Alphen and W.J.M. de Jonge, *Phys. Rev. B* **51**, 8182 (1995)
- [Vanderbilt 85] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1985)
- [Verheynder et al 96] J. Verheynder, G.L. Zhang, J. Destoker, A. Vantomme, W. Deweerd, K. Milants, T. Barancira and H. Pattyn, *J. Phys. D* **29**, 1316 (1996)
- [Verheynder et al 97] J. Verheyden, S. Bukshpan, J. Destoker, A. Vantomme, W. Deweerd, K. Milants, T. Barancira and H. Pattyn, *Europhys. Lett.* **37**, 25 (1997)
- [Vianden 83] R. Vianden, *Hyperfine Interactions*, **15/16**, 189 (1983)
- [Vignale 87,88,89] G. Vignale and M. Rasolt, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 2360; *Phys. Rev. B* **37** (1988), 10685; *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989), 115.
- [Williams et al 79] A. R. Williams, J. Kübler and C.D. Gelatt, Jr., *Phys. Rev. B* **19**, 6094 (1979)
- [Wimmer et al 84] E. Wimmer, A. J. Freeman and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **30** (1984), 3113.
- [Würsch et al 97] C.H. Würsch et al., *Nature* **389**, 937 (1997)
- [Xiao et al 92] J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992)
- [Yoshida et al 91] Y. Yoshida et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 195 (1988); R. Sielemann and Y. Yoshida, *Hyperfine Interact.* **68**, 119 (1991); R. Sielemann, *Hyperfine Interact.*
- [Zhang 93] S. Zhang and P.M. Levy, *J. Appl. Phys.* **75**, 5315 (1993)

LISTA DE ANEXOS

- [A1] *"Electric-Field Gradient in Zr_3Fe , Zr_2Fe and Zr_2Cu "*
H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B 44, 10493 (1991)
- [A2] *"Electric Field Gradient at the Fe Nucleus in Zr-Fe Compounds"*
H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Sol. St. Commun. 77, 103 (1991)
- [A3] *"The Electric Field Gradient at the Nucleus in hcp Zr and Hf"*
L.A. de Mello, H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, J. Phys.: Condens. Matter 5, 8935 (1993)
- [A4] *"Study of the EFG Trends in Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni$) Intermetallic Compounds"*
H.M. Petrilli, M. Marszalek and H. Saitovich, Z. Naturforsch. 51a, 537 (1996)
- [A5] *"Study of the Electric Field Gradients in $C11_b$ Intermetallic Compounds"*
L.A. Terrazos, H.M. Petrilli, M. Marszalek, H. Saitovich, P.R.J. da Silva, P. Blaha and K. Schwarz, Resumo apresentado no Simpósio de Leipzig.
- [A6] *"Electric-Field-Gradient Calculations Using the Projector Augmented Wave Method"*
H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. B 57, 14690 (1998)
- [A7] *"Quadrupole Moments of the Halogen Nuclei"*
H. Haas and H.M. Petrilli, Submetido para Publicação
- [A8] *"First Application of the Real Space Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation Method for Calculating Fermi Contact Hyperfine Fields"*
H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Hyp. Int. 78, 377 (1993)
- [A9] *"Isomer Shifts in Zr_2Fe and Zr_3Fe "*
H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Hyp. Int. 83, 239 (1994)

- [A10] *"First-Principles Real-Space Calculations of Fe Impurities in Mo and Nb"*
H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **48**, 7148 (1993)
- [A11] *"First-Principles Calculations for Interstitial Fe Impurities in hcp Sc, Y, Ti and Zr"*
S. Frota-Pessôa, L.A. de Mello, H.M. Petrilli and A.B. Klautau, Phys. Rev. Lett. **71**, 4206 (1993)
- [A12] *"Theoretical Investigation of Substitutional Fe Impurities in Gd"*
H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, J. Alloys and Compounds, **225**, 465 (1995)
- [A13] *"Local Properties at Fe and Co Impurities in Nb_{1-x}Mo_x Alloys"*
R.N. Nogueira and H.M. Petrilli, Phys. Rev. B **53**, 15071 (1996)
- [A14] *"Theoretical Study of the Hyperfine Fields of Co Impurities in Mo Hosts"*
R.N. Nogueira and H.M. Petrilli, Hyp. Int. (1999)
- [A15] *"Theoretical Investigation of the Magnetic Behavior of Substitutional Fe Impurities in Zn, Cd and Al Hosts"*
P.G. Gonzales, L.A. Terrazos, H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **57**, 7004 (1998)
- [A16] *"Theoretical Study of Hyperfine and Local Magnetic Properties of Co and Fe Clusters in fcc Ag Hosts"*
R.N. Nogueira and H.M. Petrilli, Phys. Rev. B **60**, 4120 (1999)
- [A17] *"Local Magnetic Properties of Co Grains in Bulk Ag and Cu with a First-Principles Study"*
R.N. Nogueira and H.M. Petrilli, Submetido para Publicação

Eventos

- [Durban 98] 11th International Conference on Hyperfine Interactions -- Durban, África do Sul (1998)
- [Trieste 98] Conference on Hyperfine Interactions in the Solid State: Experiments and First-Principles Electronic Structure Calculations -- Trieste, Itália (1998)
- [Leipzig 99] XV International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions -- Leipzig, Alemanha (1999)
- [Leipzig 99] Estes resultados foram apresentados na conferência de Leipzig e um artigo mais aprofundado está no momento sendo enviado para publicação (anexo?). Estes resultados são também parte da tese de doutoramento de Luis Alberto Terrazos Javier (sob minha orientação) e que deve ser apresentada ao IFUSP em março de 2000
- [Rhode Island 95] 13th International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions -- Providence, Rhode Island, EUA (1995)
- [Gmuend 96] Psik-Network Conference Ab Initio (from Electronic Structure) Calculation of Complex Processes in Materials -- Schwäbisch Gmuend, Alemanha (1996).
- [ICAME 97] International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect -- ICAME'97 -- Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1997)
- [Osaka 92] IX International Conference on Hyperfine Interactions -- Osaka, Japão (1992)