

Universidade Federal do Espírito Santo Centro de Ciências Exatas - CCE Departamento de Física - DFIS

Rodrigo Carmo Terin

Estudo Teórico de Ligas Fe-V e Fe-Co

Vitória 2013 Rodrigo Carmo Terin

Estudo Teórico de Ligas Fe-V e Fe-Co

Monografia apresentada ao Departamento de Física/CCE, Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel

Vitória 2013

Rodrigo Carmo Terin

Estudo Teórico de Ligas Fe-V e Fe-Co

Monografia apresentada ao Departamento de Física/CCE, Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Aprovada em 12 de setembro de 2013

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Antônio Canal Neto Universidade Federal do Espírito Santo

Agradecimentos

A Deus pela vida.

À minha família que sempre me apoiou nas minhas escolhas.

Ao Wanderlã pela oportunidade que me concedeu de trabalhar e aprender acerca deste trabalho, pelos momentos em que se dispôs a me atender solucionando minhas dúvidas e me orientando para um melhor entendimento desta monografia.

Aos meus amigos da Graduação: Álefe, Ewerton, Hamilton, Pedro Otávio, Gustavo, Ivan, Cássio, Daniel, Carlos Henrique e Alisson por todos os momentos de sufoco e por todo o período de aprendizado compartilhado.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento.

"O matemático joga um jogo no qual ele mesmo inventa as regras, enquanto o físico joga um jogo no qual as regras são inventadas pela Natureza". Paul Dirac

RESUMO

Na indústria do ferromagnetismo os materiais magnéticos moles (MMM) são fundamentais, visto que eles precisam apenas de um campo externo fraco para magnetizar e desmagnetizar com extrema facilidade. Um MMM pode ser usado como um amplificador e/ou direcionador do campo magnético em uma variedade de dispositivos, incluindo transformadores, geradores e motores usados na geração e distribuição de energia elétrica. E em vários aparatos, desde aparelhos domésticos até equipamentos científicos. Por serem facilmente magnetizáveis, os MMM servem como núcleo de transformadores, cabeçotes de gravação, sensores de campo magnético e blindagem magnética. Dentre esses materiais magnéticos moles estão as ligas Fe-V e Fe-Co.

O comportamento magnético de um material depende de uma série de fatores, tais como: A estrutura cristalina, impureza, defeitos internos, etc. Neste trabalho, utilizamos métodos de cálculo baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) implementados no pacote WIEN 2k, para investigar as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de ligas Fe-Co e Fe-V ricas em Fe. Nestes sistemas, os átomos de V e Co ocupam sítios substitucionais e causam alterações nas propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas do ferro.

No nosso trabalho, em particular, observa-se que para a concentração de 2,8% de V ocorre uma indução de momento magnético e o surgimento de campo hiperfino no sítio da impureza de V da ordem de -1.02 μ_B e -142,6 kG, respectivamente. Por outro lado, ocorre uma redução do momento magnético e do campo hiperfino para 2,08 μ_B e -281,0 kG, respectivamente, para os átomos de Fe (primeiros vizinhos) das impurezas de V em relação ao Fe *bulk*. Verifica-se ainda que o aumento na concentração de impurezas de V induz um aumento tanto no momento magnético quanto do campo hiperfino no V e redução nos sítios de Fe vizinhos do V. E ao investigar a impureza de Co na estrutura do Fe, observa-se que a presença da impureza altera o campo hiperfino médio significativamente até os segundos vizinhos. Para uma concentração de 5,6% de Co há um valor para o momento magnético da ordem de 1,88 μ_B e a aparição de campo hiperfino no sítio da impureza de Co (primeiros vizinhos) determinouse um momento magnético de 2,36 μ_B e um campo hiperfino de aproximadamente -318,0 kG.

Palavras Chaves: Materiais Magnéticos Moles; Campo Hiperfino; Impurezas.

ABSTRACT

In the industry of ferromagnetism the soft magnetic materials are fundamental, because they require only a weak external field to magnetize and demagnetize with extreme ease. A soft magnetic material can be used as an amplifier and/or driver of the magnetic field in a variety of devices, including transformers, generators and motors used in the generation and distribution of electrical energy and in many devices, from household appliances to scientific equipment. By the fact that soft magnetic materials are easy to be magnetisable , they could be used as core transformers, printheads, recording sensors of magnetic field and magnetic shielding. Among these soft magnetic materials are Fe-V and Fe-Co alloys .

The magnetic behavior of a material depends on a series of factors, such as: The crystalline structure, impurity, internal defects, etc. In this work, we use methods of calculation based on density functional theory (DFT) implemented in WIEN 2k package to investigate the structural, magnetic and hyperfine properties of Fe-rich. In these systems, the atoms of V and Co occupy substitutional sites and cause changes in structural, magnetic and hyperfine properties of iron.

In our work, in particular, it is observed that for the concentration of 2,8 % V occurs an induction of magnetic moment and the emergence of hyperfine field in place of the impurity of V of the order of -1.02 μ_B and -142,6 kG, respectively. On the other hand, there is a reduction of the magnetic moment and the hyperfine field for 2,08 μ_B and -281,0 kG, respectively, for the Iron atoms (first neighbors) of impurities of V in relation to Iron bulk. There is still that the increase in concentration of impurities of V induces an increase both in magnetic moment as the hyperfine field in V and reduces in the sites of Iron neighbors of V. And when investigating the impurity of Co in the structure of the Iron, it is observed that the presence of the impurity alters the average hyperfine field significantly until the seconds neighbors. For a concentration of 5.6 % Co there is a value for the magnetic moment of the order of 1.88 μ_B and the appearance of hyperfine field in the site of the impurity Co order -304.0 kG. By analyzing the iron atoms near the impurity Co (first neighbors) has determined a magnetic moment of 2.36 μ_B , and a hyperfine field of approximately -318.0 kG.

Keywords: Soft Magnetic Materials; Hyperfine Field; Impurities .

Sumário

1		1		
2	As l	_igas d	e Ferro	3
	2.1	Estrut	ura Cristalina	3
		2.1.1	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	4
	2.2	Impure	ezas Substitucionais	6
	2.3	Magne	etismo de metais 3d	8
	2.4	Materi	ais Magnéticos Moles à Base de Ferro	9
		2.4.1	Aplicações para as ligas Fe-Co e Fe-V	11
3	Fun	damen	tação Teórica	12
	3.1	Aproxi	imação de Born-Oppenheimer	13
	3.2	Funda	mentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	14
		3.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	14
		3.2.2	Equações de Kohn-Sham	15
		3.2.3	Equações de Kohn-Sham para sistemas polarizados	18
		3.2.4	Aproximação da Densidade Local (LDA)	18
		3.2.5	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	20
	3.3	Aproxi	mação para a interação elétron-núcleo	20
		3.3.1	Pseudopotenciais	20
		3.3.2	Pseudopotenciais de Phillips e Kleinman	22
		3.3.3	Métodos <i>all electron</i> (AE)	24
	3.4	O mét	odo L(APW)	24
		3.4.1	A base APW	24
		3.4.2	A base LAPW	26
	3.5	Esque	ma de supercélula	27
	3.6	Intera	ções hiperfinas	27
		3.6.1	Interação magnética - Contribuição orbital	28
		3.6.2	Interação magnética - Contribuição de <i>spin</i>	29
		3.6.3	Interação de contato de Fermi	30

viii

4	Res	ultados	31
	4.1	Testes de Convergência	31
	4.2	Propriedades Estruturais e Magnéticas	34
	4.3	Propriedades Hiperfinas	39
5	Cor	nclusões	44
Re	ferêr	icias Bibliográficas	45
Α	Méte	odo Computacional	49
	A.1	Implementação da base LAPW no código WIEN2k	49

Lista de Figuras

2.1	Células unitárias(CCC)[10]	4
2.2	Célula unitária(CCC)[11]	5
2.3	Defeitos Pontuais[13]	7
2.4	Momento magnético do ferro e do cobalto nas ligas binárias Fe-Co. (Sourma	ail) <mark>10</mark>
2.5	Magnetização de saturação das ligas em função da concentração	10
2.6	Permeabilidade magnética do Ferro com o acréscimo do elemento Co-	
	balto(Bozorth,1951)	11
3.1	Ciclo Autoconsistente das equações de Kohn-Sham	17
3.2	Esquema das pseudofunções de onda e do método dos pseudopoten-	
	ciais. A função de onda oscila na região do caroço e o potencial diverge	
	em r=0. Esta função de onda é trocada por uma função suave na região	
	do caroço, tornando o potencial suave nesta região.	21
3.3	Divisão do espaço cristalino em região intersticial e em esferas muffin-	
	tin, em um caso particular de uma célula unitária com dois átomos situ-	
	ados nos centros das esferas	25
4.1	Célula unitária do ferro tipo CCC, onde as esferas representam a espé-	
	cie atômica ferro	32
4.2	Energia total em função do Ecut para o Fe bulk	33
4.3	Energia total em função da variação do número de pontos K	33
4.4	Energia total em função da variação do parâmetro de rede do Fe bulk .	34
4.5	Estrutura tipo CCC para a liga Fe-V com uma concentração de 2,8 %	
	de V, onde a esfera azul representa a espécie atômica V e as esferas	
	vermelhas representam a espécie atômica Fe	35
4.6	Estrutura tipo CCC para a liga Fe-V com concentração de 5,6 % de V,	
	onde a esferas azuis representam a espécie atômica V e as esferas	
	vermelhas representam a espécie atômica Fe	37
4.7	Estrutura tipo CCC para a liga Fe-Co com uma concentração de 5,6 %	
	de Co, onde a esteras azuis representam a espécie atômica Co e as	
	esteras vermelhas representam a espécie atômica Fe	38

4.8	Valores de campo hiperfino médio em função das distâncias medidas a	
	partir da impureza (Co-Fe) para uma liga Fe-Co com concentração de	
	5,6% de Co	41
4.9	Valores de campo hiperfino médio em função das distâncias medidas	
	a partir da impureza (V-Fe) para uma liga Fe-V com concentrações de	
	2,8% e 5,6% de V	41
4.10	Valores de campo hiperfino médio em função dos momentos magnéti-	
	cos médios das vizinhanças da liga Fe-Co com concentração de 5,6%	
	de Co	42
4.11	Valores de campo hiperfino médio em função dos momentos magnéti-	
	cos médios das vizinhanças da liga Fe-V com concentrações de 2,8% e	
	de 5,6% de V	43

Lista de Tabelas

4.1	Valores dos momentos magnéticos médios do ferro <i>bulk</i> , das impurezas	
	e de seus primeiros vizinhos para diferentes concentrações de ligas Fe-	
	V e Fe-Co.	35
4.2	Distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos com rela-	
	ção ao átomo de vanádio na liga Fe-V com concentração de 2,8 % de V	
		36
4.3	Distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos com rela-	
	ção aos átomos de vanádio na liga Fe-V com concentração de 5,6 % de	
	V	37
4.4	Distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos com rela-	
	ção aos átomos de cobalto na liga Fe-Co com concentração de 5,6 %	
	de Co	39
4.5	Valores dos campos magnéticos hiperfinos médios para o Fe_{bulk} , para	
	as impurezas e seus primeiros vizinhos em diferentes concentrações de	
	ligas Fe-V, Fe-Co	40

Capítulo 1

Introdução

Cálculos de propriedades físicas de materiais cristalinos por métodos de primeiros princípios são extensamente utilizados atualmente para predição de propriedades, interpretação de resultados experimentais, design de novos materiais, etc [1], [2], [3]. Dentre as propriedades que podem ser eficientemente calculadas teoricamente e confrontadas com resultados experimentais, podemos citar: propriedades estruturais (parâmetros da rede cristalina, energia de formação, etc.), propriedades eletrônicas (densidades de estados, energia de Fermi, gradientes de campo elétrico, etc.), propriedades térmicas (espectros de fônons, calor específico, etc.) e propriedades magnéticas (momento magnético total, campos hiperfinos, etc.)

Os materiais magnéticos moles (MMM) são uma das classes fundamentais na indústria dos materiais ferromagnéticos, visto que eles precisam apenas de um campo externo fraco para magnetizar e desmagnetizar com extrema facilidade. Um MMM pode ser usado como um amplificador e/ou direcionador do campo magnético em uma variedade de dispositivos, incluindo transformadores, geradores e motores usados na geração e distribuição de energia elétrica. E em vários aparatos, desde aparelhos domésticos até equipamentos científicos [4].

As aplicações para esses materiais dividem-se em duas categorias: corrente elétrica contínua (DC) e corrente elétrica alternada (AC). Na primeira, o material é magnetizado com a finalidade de realizar uma operação e desmagnetizado ao final dela. Na segunda, o material sofrerá ciclos contínuos de magnetização de um sentido para outro durante a operação. Logo, a funcionalidade dos MMM será definida através de sua permeabilidade, uma propriedade importante para as duas categorias. No entanto, a relevância das outras propriedades magnéticas variará para cada aplicação. Nas aplicações AC, a eficiência dos materiais é definida pelas perdas de magnetização ocorridas durante o processo, que depende das características do material magnético mole [4].

O comportamento magnético de um material depende de uma série de fatores,tais como: A estrutura cristalina, impureza, defeitos internos, etc. Por serem facilmente magnetizáveis, os MMM podem ser utilizados como núcleo de transformadores, cabeçotes de gravação, sensores de campo magnético e blindagem magnética. Dentre esses materiais magnéticos moles (MMM) estão as ligas Fe-V e Fe-Co. Neste trabalho, utilizamos métodos de cálculo baseados na teoria do funcional densidade (DFT) implementados no pacote WIEN 2k [5], para investigar as propriedades estruturais magnéticas e nucleares de ligas de Fe-V e Fe-Co ricas em Fe. Nestes sistemas, os átomos de V e Co ocupam sítios substitucionais e causam algumas alterações nas propriedades estruturais , magnéticas e nucleares do Ferro. Medidas de campo magnético hiperfino nos sítios de Fe, V e Co já foram reportadas na literatura, a partir de experimentos envolvendo espectroscopia Mössbauer e ressonância magnética nuclear (RMN), mas uma interpretação completa em termos de distribuições de vizinhos ainda não está definitivamente estabelecida [5], [6]

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico de ligas baseadas em Fe. Neste sentido, foram estudadas as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de materiais magnéticos baseados em ferro (Fe), avançando no entendimento a respeito dessas propriedades com uso de cálculos de primeiros princípios baseados na DFT. Em particular, inicialmente foram estudadas as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas no Fe *bulk*. Em seguida foram investigados os efeitos de impurezas substitucionais de átomos de vanádio (V) e cobalto (Co) no Fe *bulk* e nas propriedades físicas destes materiais; mais especificamente, determinamos teoricamente o campo hiperfino nos sítios de Fe, sítios de V e sítios de Co e correlacionamos estes resultados com as distribuições de vizinhanças nas ligas estudadas.

Capítulo 2

As Ligas de Ferro

2.1 Estrutura Cristalina

Os metais têm a tendência de apresentar-se, no estado sólido, como uma estrutura cristalina, ou seja, com os seus átomos dispostos segundo um arranjo bem definido seguindo uma das redes de Bravais. Este arranjo apresenta uma direção de crescimento definida em uma região denominada grão cristalino. Entretanto, muitos grãos são nucleados e crescem simultaneamente podendo apresentar diferentes direções de crescimento. Como é impossível uma continuidade entre grãos que crescem em direções distintas, as fronteiras denominadas contorno de grãos são formadas quando os grãos em crescimento encontram-se uns com os outros, fazendo com que os metais no estado sólido apresentem-se como policristalinos, ou seja, com uma estrutura formada por uma série de grãos cristalinos que cresceram em diferentes direções[7].

Em particular, o ferro na temperatura ambiente possui grãos cristalinos que apresentam uma estrutura cúbica de corpo centrado(*ccc*). Contudo, o ferro tem uma característica particular, quando ocorrem mudanças de temperatura a estrutura cristalina dele pode ser modificada. Esse tipo de modificação é denominado de transformação alotrópica [8]. Logo, o ferro puro pode apresentar as seguintes estruturas cristalinas:

- Até a temperatura de 910 °C o ferro apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (*ccc*).
- Ao atingir 910 °C o ferro sofre a primeira transformação alotrópica e passa a apresentar uma estrutura cúbica de face centrada (*cfc*). Esta estrutura é estável entre 910 °C e 1400 °C.
- Ao atingir 1400 °C o ferro sofre uma segunda transformação alotrópica e volta a apresentar uma estrutura cúbica de corpo centrado (*ccc*), mantendo-se estável

entre $1400 \,^{\circ}\text{C}$ e $1534 \,^{\circ}\text{C}$, o qual é a temperatura de fusão do ferro.

Ao ser resfriado a partir do estado líquido as transformações alotrópicas do ferro ocorrem no sentido contrário. Como as propriedades dos material dependem da estrutura dele, a alteração da estrutura cristalina do ferro provoca, também, mudanças nas suas propriedades.

Quando o cobalto e outros elementos de liga são adicionados ao ferro para a obtenção de diferentes tipos de aço, as temperaturas em que ocorrem as transformações alotrópicas e por consequência as faixas de temperatura no qual há estabilidade em cada uma delas sofrem variações. A transformação de uma estrutura (*ccc*) para uma (*cfc*) durante o aquecimento e, consequentemente, de (*cfc*) para (*ccc*) durante o resfriamento é de especial importância, visto que possibilita as operações de tratamentos térmicos, os quais permitem as alterações na microestrutura e nas propriedades dos aços, que, juntamente com a escolha de elementos de liga convenientes, os tornam ligas versáteis e de grande aplicação tecnológica[9].

2.1.1 Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

Ao analisar a figura(2.1.a), vemos que é considerada as posições atômicas na célula unitária da estrutura cristalina (*ccc*). Nesta célula, os círculos representam as posições onde os átomos estão localizados, estando suas posições relativas claramente indicadas. Caso, os átomos sejam representados por esferas rígidas, então a célula unitária aparece conforme representado na figura(2.1.b).



Figura 2.1: Células unitárias(CCC)[10]

Na célula unitária, temos que o átomo central está rodeado por oito vizinhos mais próximos e podemos dizer que o número de coordenação é 8. Se a célula for isolada com esferas rígidas, o modelo obtido é o da figura (2.1.c). Cada uma destas células possui o equivalente a dois átomos por célula unitária. Um átomo completo está localizado no centro da célula unitária e em cada vértice da célula um oitavo de esfera tendo, assim, o equivalente a um outro átomo.



Figura 2.2: Célula unitária(CCC)[11]

A distância mínima numa (*ccc*) localiza-se entre o átomo central e um átomo do vértice. Podemos verificar isto com os cálculos a seguir:

Da figura 2.2, aplicamos o teorema de Pitágoras no triângulo ABC:

$$(AC)^{2} = (AB)^{2} + (BC)^{2}$$
(2.1)

Considerando que:

$$AB = AD = BC = CD = a \tag{2.2}$$

Substituindo (2.2) em (2.1), temos:

$$(AC)^2 = a^2 + a^2 \tag{2.3}$$

$$AC = a\sqrt{2} \tag{2.4}$$

Como:

$$AM = AC/2 \tag{2.5}$$

Substituindo (2.4) em (2.5), vem:

$$AM = a\sqrt{2}/2 \tag{2.6}$$

Aplicando o teorema de Pitágoras no triângulo AMP:

$$(AP)^{2} = (AM)^{2} + (MP)^{2}$$
 (2.7)

Como:

$$MP = a/2 \tag{2.8}$$

Substituindo (2.6) e (2.8) em (2.7):

$$(AP)^{2} = (a\sqrt{2}/2)^{2} + (a/2)^{2}$$
 (2.9)

Então:

$$AP = a\sqrt{3}/2 \tag{2.10}$$

Portanto:

$$AP = BP = CP = DP = EP = FP = GP = HP = a\sqrt{3}/2$$
 (2.11)

O parâmetro de rede experimental (a) do ferro é 2,86 Å [8].

2.2 Impurezas Substitucionais

A estrutura de bandas dos sólidos é desenvolvida na hipótese de que o cristal seja periódico sob translação da célula primitiva[12]. Uma das grandes questões era a verificação da estrutura de bandas caso o cristal tivesse impurezas ocupando sítios da rede aleatoriamente ou o cristal fosse uma liga de dois elementos. Nestes casos, a simetria de translação da rede não é mais perfeita. A experiência e a teoria chegam a uma concordância de que os efeitos da destruição da simetria de translação são fracos. Uma baixa concentração de átomos de impurezas, no nosso caso átomos de Vanádio e Cobalto, não podem influenciar muito as componentes de Fourier U_G e do potencial Ur responsável pelas lacunas das bandas e pelo comportamento das superfícies de energia próximas as lacunas da banda: Uma impureza introduzirá componentes de Fourier Ur para vetores de onda que não são vetores da rede recíproca, contudo tais componentes nunca são grandes quando os átomos de impureza são localizados aleatoriamente, resumindo, temos que os sítios regulares da rede no cristal hospedeiro, no caso desta presente monografia, o Ferro, são ocupados aleatoriamente por impurezas[12].

Todo cristal possui defeitos seja de ordem mecânica, elétrica, química ou óptica. As imperfeições estruturais tornam possíveis o desenvolvimento de novos materiais, por exemplo, a dopagem em semicondutores pode alterar o tipo de condutividade em determinadas regiões do material. Como existem pequenas diferenças no tamanho e na estrutura eletrônica, os átomos de Vanádio e Cobalto, em uma liga substitucional, distorcem a forma da retícula e dificultam o fluxo dos elétrons. Com isto, torna-se mais difícil para um plano de átomos deslizar por cima do outro. Como resultado, embora uma liga substitucional tenha condutividade térmica e elétrica mais baixa que o Ferro puro, é mais forte e dura. A figura a seguir foi retirada de [13]



Figura 2.3: Defeitos Pontuais[13]

Para que ocorra total miscibilidade entre dois metais, é preciso que eles satisfaçam as seguintes condições:

- 1. Seus raios atômicos não podem ter uma diferença maior que 15 %.
- 2. Tenham a mesma estrutura cristalina, no caso da presente monografia, uma estrutura do tipo (*ccc*).
- 3. Possuam eletronegatividades parecidas.
- 4. Tenham a mesma valência.

Como as impurezas de Vanádio e Cobalto fazem parte da mesma coluna da tabela periódica do Ferro(elemento hospedeiro), então os efeitos são particularmente pequenos, em parte por causa do número médio de elétrons de valência que permanece constante[12].

2.3 Magnetismo de metais 3d

Ao analisar os átomos livres dos elementos Fe, V e Co, podemos ver que os elétrons de valência de cada um deles são, respectivamente: 8, 5 e 9. Estes elétrons estão localizados nos subníveis 3d e 4s. Devido ao fato da distribuição ser feita em dois subníveis e não em apenas um, temos a existência de elétrons desemparelhados no subnível 3d, ou seja, como 3d não está totalmente preenchido, o número de *spins – up* será maior que o número de *spins – down* favorecendo a formação de momentos magnéticos não nulos desses átomos. Isto ocorre, pois os momentos angulares orbital (dos elétrons) e o de spin não se anulam. A maior contribuição para o momento magnético é a do momento angular de spin, porque a contribuição do momento angular orbital é anulada devido ao forte campo cristalino presente nos metais 3d[14]. O momento magnético de dipolo total é dado por:

$$\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S,$$
 (2.12)

onde $\vec{\mu}_L$ é o momento magnético orbital e $\vec{\mu}_S$ é o momento magnético de spin.

O momento magnético orbital é definido como:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L}$$
(2.13)

e o momento magnético de spin por:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} \tag{2.14}$$

onde g_l e g_s são os fatores giromagnéticos orbitais e de spin, μ_B é o magnéton de Bohr, \vec{L} é o momento orbital e \vec{S} é o momento de spin.

Portanto, ao analisar os metais de transição 3d, vemos que cada elétron desemparelhado contribuirá com um momento intrínseco equivalente a um magnéton de Bohr. Visto que, a contribuição orbital é anulada pelo forte campo cristalino.

Desta maneira, se considerarmos os átomos isolados presentes nos metais, os valores dos momentos magnéticos médios do Fe e do Co, por exemplo, seriam de $4\mu_B$ e $3\mu_B$, respectivamente. Contudo, estes não são os valores experimentalmente encontrados. O motivo para esta discordância é que os elétrons 3d não são localizados e possuem funções de onda eletrônicas modificadas pela presença dos elétrons 4s, originando o magnetismo dos elétrons itinerantes. A existência de momentos magnéticos em íons livres e a interação entre esses íons são dois fatores primordiais para a ordem magnética dos sólidos[15].

Ao investigar a ordem magnética em metais 3d, temos que, a interação entre íons magnéticos é realizada pelos elétrons deslocalizados(elétrons s), os quais possuem uma probabilidade de tornarem-se residentes temporariamente em um outro íon magnético 3d[15].Durante este período os elétrons 4s experimentam uma força de troca interatômica, originada por um acoplamento spin - spin com outros elétrons residentes 3d[16].

Contudo, quando a concentração de íons magnéticos é grande, as camadas eletrônicas têm uma interação mútua, formando bandas de energia. Logo, a ordem magnética existirá apenas se o produto da densidade de *spin* eletrônica pela interação de Coulomb entre os elétrons for maior que 1, em conformidade com o modelo proposto por Stoner [17].

No caso citado anteriormente, os elétrons que participam da ordem magnética são os das camadas mais externas(3d e 4s) e podem passar de um íon para outro levando informação diretamente, sendo caracterizados, portanto, por serem elétrons itinerantes (não localizados) dando origem ao nome magnetismo itinerante que é basicamente encontrado em metais de transição 3d.

A ocorrência de uma magnetização não nula nos materiais magnéticos é o resultado de uma competição entre as energias de troca e de anisotropia. A energia de troca possui a tendência de alinhar os *spins* dos íons de forma paralela ou anti-paralela, e a anisotropia magnética tende a orientar os momentos nas direções preferenciais dos eixos de fácil magnetização[18].

2.4 Materiais Magnéticos Moles à Base de Ferro

O ferro é um dos elementos com maior abundância na crosta terreste e é utilizado em várias aplicações magnéticas, devido ao fato de ser barato e ter o maior valor de saturação magnética dentre todos os elementos. O cobalto possui o segundo maior valor, contudo suas ligas são caras e são utilizadas apenas em situações em que é necessário obter algumas propriedades magnéticas específicas, tais como o alto valor de saturação magnética e a alta temperatura de Curie. Com a combinação dos átomos de ferro e cobalto forma-se um material ferromagnético mole de maior saturação magnética entre todos os materiais, e também apresenta um alto valor da temperatura de Curie. Entretanto, esta liga é considerada frágil. Na figura 2.4 é apresentado o momento magnético do ferro e do cobalto com diferentes concentrações[19].

Na figura 2.5 é apresentada a magnetização de saturação em função da concentração. A linha reta indica os valores para os elementos puros. A linha curva caracteriza o aumento da magnetização de saturação quando ocorre a formação de uma solução sólida por causa do aumento do momento do ferro.

A liga de FeCo na forma fundida vem sendo objeto de estudo desde 1920, quando foi descoberta por Elmen e Arnold[20]. Entretanto, a liga não obteve resul-



Figura 2.4: Momento magnético do ferro e do cobalto nas ligas binárias Fe-Co.(Sourmail)



Figura 2.5: Magnetização de saturação das ligas em função da concentração.

tados comerciais satisfatórios devido à fragilidade dela, já citada anteriormente. A composição química determinará os valores das propriedades magnéticas intrínsecas, como a magnetização de saturação[21]. Elmen e Arnold [20] demonstrou que a alta permeabilidade continua mesmo com alto fluxo magnético, e que os maiores valores de permeabilidade associados com um alto valor de magnetização são obtidos para a liga FeCo, o que está de acordo com a figura 2.6.



Figura 2.6: Permeabilidade magnética do Ferro com o acréscimo do elemento Cobalto(Bozorth, 1951)

2.4.1 Aplicações para as ligas Fe-Co e Fe-V

Devido ao alto valor de saturação magnética torna-se possível obter uma densidade de fluxo magnético grande, o que permite uma redução no volume do material a ser empregado. Como a temperatura de Curie é alta o uso do magnetismo pode ser feito em uma faixa de temperatura de trabalho maior[4]. Essas ligas possuem as seguintes aplicações:

- Materiais isotrópicos: Aplicações que envolvem uma polarização de magnetização alta em campos baixos ou médios. São exemplos os transformadores, dispositivos eletromagnéticos para equipamentos aeroespaciais ou aeronáuticos, membranas de telefone, lentes magnéticas.
- Materiais anisotrópicos: Transformadores para propósitos especiais e amplificadores magnéticos carregados.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

A fundamentação teórica desta monografia é baseada no livro de J.Vianna[22], na dissertação de W.S.Paz[23] e no livro de A.P. Guimarães[24].

Através da utilização da mecânica quântica com a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, podemos verificar as propriedades físicas de um determinado sistema como consequência das funções de estado. Contudo, ao ser analisado um sistema de muitos corpos, a resolução da equação torna-se inviável.

No intuito de descrevê-las, vamos apresentar como base a hamiltoniana de um sólido cristalino caracterizado pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_N \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$$
 (3.1)

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano e $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de estado do sistema, $\mathbf{r} = (\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N})$ e $\mathbf{R} = (\mathbf{R_1}, ..., \mathbf{R_M})$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Neste caso, estamos considerando um sistema com N elétrons e M núcleos.

A hamiltoniana pode ser expressa como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn},$$
(3.2)

onde

$$\hat{T}_e = -\hbar^2 \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} \tag{3.3}$$

é o operador energia cinética dos elétrons;

$$\hat{T}_n = -\hbar^2 \sum_B \frac{\nabla_B^2}{2M_B} \tag{3.4}$$

é o operador energia cinética dos núcleos;

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\mathbf{A}} - \mathbf{r}_{\mathbf{i}}|}$$
(3.5)

é o operador de energia repulsiva elétron-elétron;

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{A,B} \frac{Z_A e^2}{\mid \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_B \mid}$$
(3.6)

é o operador de energia de atração elétron-núcleo e

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$
(3.7)

é o operador energia de repulsão núcleo-núcleo; Z_A é a carga do elétron, Z_B é a carga do núcleo, M_A a massa do elétron e M_B a massa do núcleo.

A partir dos cálculos de primeiros princípios usamos um modelo padrão, ou seja, uma sequência de aproximações que serão descritas nesta monografia. Como, por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer, a teoria dos pseudopotenciais, a expansão dos orbitais atômicos em ondas planas, entre outras. Todas as aproximações e métodos serão descritos de forma resumida.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A hipótese primordial da separação de Born-Oppenheimer é o desacoplamento dos movimentos entre elétrons e núcleos. Ela consiste no fato de considerar que a massa do núcleo M_B é cerca de duas mil vezes maior que a massa do elétron M_A . A partir disto, a primeira aproximação leva em conta a idéia dos núcleos permanecerem fixos em relação ao movimento dos elétrons[25],[26],[27],[28]. Com essa aproximação bem fundamentada, podemos desconsiderar o operador energia cinética dos núcleos na hamiltonia descrita anteriormente. Portanto, a nova hamiltoniana poderá ser escrita como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn},$$
(3.8)

onde,

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \tag{3.9}$$

é denominada hamiltoniana eletrônica.

A partir da expressão anterior, podemos considerar que \hat{H}_{ele} comuta com ${f R}$ o

que torna possível a determinação de um autoestado para cada valor de R, isto é,

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi_{ele}\rangle = E_{ele}|\Psi_{ele}\rangle \tag{3.10}$$

sendo que $|\Psi_{ele}\rangle = |\Psi(\{\mathbf{r}\}\{\mathbf{R}\})\rangle$

A energia total E_T depende da energia de repulsão nuclear, visto que E_T é um autovalor de $\hat{\mathcal{H}}$ para um sólido com núcleos fixos. Portanto,

$$\varepsilon_{total}(\{\mathbf{R}\}) = \varepsilon_{ele}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) + V_{nn}(\{\mathbf{R}\})$$
(3.11)

Para o movimento dos núcleos, mostra-se que $V_{nn}(\{\mathbf{R}\})$ é o potencial efetivo para a hamiltoniana nuclear, logo:

$$\mathcal{H}_{nuclear} = T_n(\{\mathbf{R}\}) + V_{nn}(\{\mathbf{R}\}). \tag{3.12}$$

Consideraremos agora apenas o problema eletrônico e os subescritos *ele* serão omitidos.

3.2 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Para o problema de muitos elétrons algumas aproximações são necessárias, entre elas a separação de Born-Oppenheimer vista anteriormente. Outra aproximação eficaz é a de Hartree-Fock, a qual transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo[29]. Neste caso, a função de onda Ψ que depende apenas das coordenadas dos N elétrons é o objeto fundamental do estudo. Porém, em 1964 os cientistas Hohenberg e Kohn publicaram um dos artigos mais citados do século 20[30]. Nele, Hohenberg e Kohn partiram do princípio de que a função de onda deixaria de ser considerada o objeto fundamental no estudo de muitos corpos, e promoveram o uso da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ para tal finalidade[31].

A partir do uso da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, podemos reduzir o problema de N corpos com 3N coordenadas(desconsiderando as coordendas de spin) em um problema de uma densidade eletrônica dependente de apenas três coordendas.

3.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Quando temos um sistema de N elétrons no qual há a presença de um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$; a função de onda, a densidade eletrônica e todas as outras propriedades dependem do potencial externo e são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger. Pierre Hohenberg e Walter Kohn mostraram em 1965 [32] que o contrário também era possível, ou seja, o potencial externo passaria a depender da densidade eletrônica, em outras palavras $v_{ext}(\mathbf{r})$ seria um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.

Teorema 1: O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva.

A primeira consequência do Teorema 1 é o fato de que matematicamente a energia também ficará em função univocamente da densidade eletrônica, portanto:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + G[\rho(\mathbf{r})], \qquad (3.13)$$

onde:

- $E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ é devido ao potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, dado por $E_{ext}[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$
- $E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia clássica de Coulomb, dada por $E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$
- $G[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental é a energia mínima do funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ obtida através da densidade eletrônica exata no estado fundamental, ou seja, $\rho_0(\mathbf{r})$.

O segundo teorema afirma que a energia de um estado Ψ com uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é sempre maior ou igual em comparação com a energia do estado fundamental com densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$ e de função de onda Ψ_0 . Logo $E[\rho(\mathbf{r})] \ge E[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0 \text{ e } \rho_0(\mathbf{r})$ é a densidade exata que minimiza o funcional.

3.2.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn possibilitaram através de $\rho_0(\mathbf{r})$ todas as informações importantes do estado fundamental do sistema, Walter Kohn e Lu J.Sham conseguiram em 1965 determinar $G[\rho(\mathbf{r})]$ a partir da seguinte definição:

$$G[\rho(\mathbf{r})] \equiv T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]; \qquad (3.14)$$

onde $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética de N elétrons interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação do mesmo sistema interagente. Considerando então o funcional da energia como

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int E_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$
(3.15)

Definindo:

•
$$T_0[\rho] = -\hbar^2 \frac{1}{2m} \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \mathrm{d}(\mathbf{r})$$

•
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$$

onde a somatória é feita sobre todos os estados ocupados desse sistema hipotético de N elétrons não interagentes.

De acordo com o teorema variacional, tomando a variação de $E[\rho(\mathbf{r})]$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa, temos

$$N \equiv \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
 (3.16)

Da condição de extremo incluindo o vínculo anterior, ou seja,

$$\delta\left(E[\rho(\mathbf{r})] - \mu\left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\right]\right) = 0$$
(3.17)

Obtemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho) - \mu \right] d\mathbf{r} = 0$$
(3.18)

onde $v_{xc}(\rho)$ é o potencial de troca-correlação, dado por

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \tag{3.19}$$

Desta maneira, pode-se mostrar que a solução 3.18 satisfazendo 3.16 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left[-\hbar^2 \frac{1}{2m} \nabla^2 + v_{Ks}[\rho]\right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \qquad \mathbf{e} \qquad i = 1, 2, 3, \cdots, N.$$
(3.20)

onde $v_{ks}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por:

$$v_{ks} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$
(3.21)

Logo, podemos finalmente obter as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\hbar^2 \frac{1}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}\right] \psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS} \qquad \mathbf{e} \qquad i = 1, 2, 3, \cdots, N.$$
(3.22)

Os quais são análogas a equação de Schrödinger.

As equações de Kohn-Sham podem ser resolvidas a partir de algumas aproximações, uma delas é a aproximação da energia de troca-correlação. Com a efetuação disto, a equação é resolvida autoconsistentemente, devido ao fato de que o potencial de Kohn-Sham v_{KS} é calculado depois de uma densidade eletrônica inicial $\rho(\mathbf{r})$ ser determinada; deste modo uma nova densidade é estabelecida através de $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$, e, assim, o método continua até atingir a autoconsistência. A figura abaixo apresenta o ciclo autoconsistente da equação:



Figura 3.1: Ciclo Autoconsistente das equações de Kohn-Sham

O diagrama funciona da seguinte forma: Uma densidade eletrônica $\rho^{j}(\mathbf{r})$ é prédeterminada, com ela é possível estabelecer um potencial efetivo de Kohn-Sham v_{KS} . A seguir, resolvemos a equação de Kohn-Sham e obtemos as funções de $\psi_{i}^{j}(\mathbf{r})$. Das funções $\psi_{i}^{j}(\mathbf{r})$ obtém-se uma nova densidade eletrônica $\rho^{j+1}(\mathbf{r})$, se $\rho^{j}(\mathbf{r}) = \rho^{j+1}(\mathbf{r})$ então a convergência é alcançada. Caso contrário, o processo continua com $\rho^{j+1}(\mathbf{r})$ como densidade eletrônica inicial.

A energia total eletrônica obtida através das equações (3.13), (3.14) e (3.22) é:

$$E = \sum_{i}^{N} \epsilon_{i} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathrm{d}\mathbf{r} \mathrm{d}\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})}\rho(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r},$$
(3.23)

onde $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$].

A energia obtida é exata dentro da aproximação efetuada anteriormente. Contudo, para a obtenção das propriedades físicas dos materiais é fundamental que a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ seja conhecida, mesmo sendo em forma de aproximações.

3.2.3 Equações de Kohn-Sham para sistemas polarizados

A teoria do funcional da densidade estudada até aqui considerou a densidade eletrônica não-polarizada, e como consequência, o sistema em que a polarização é considerada uma grandeza fundamental[22], não é bem descrito. A partir deste pressuposto foi desenvolvida a teoria do funcional da densidade com polarização de *spin* ou (SDFT- *Spin Density Funcional Theory*). Nela, a polarização de *spin* é uma grandeza fundamental. As variáveis fundamentais são as densidades eletrônicas de *spin – up* e a de *spin – down* que são denotadas por α e γ , respectivamente. A densidade total e a magnetização do sistema são descritas como segue:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho^{\gamma}(\mathbf{r}) \tag{3.24}$$

$$m(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho^{\gamma}(\mathbf{r}).$$
(3.25)

Logo, temos duas equações de Kohn-Sham, uma para cada tipo de polarização de *spin*, ou seja,

$$\left(-\hbar^2 \frac{1}{2m} \nabla^2 + v_{ks}^{\sigma}(\mathbf{r})\right) \psi_i^{\sigma} = \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}, \qquad (3.26)$$

com o σ representando as componentes de *spin* α ou γ .

O potencial efetivo é definido da seguinte maneira:

$$v_{ks}^{\sigma}(\mathbf{r}) = v_{ext}^{\sigma}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{ext}[\rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \rho^{\gamma}(\mathbf{r})]}{\delta \rho^{\sigma}(\mathbf{r})}.$$
(3.27)

É importante dizer que todos os procedimentos e teoremas apresentados anteriormente continuam válidos no SDFT[22].

3.2.4 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Para cálculos de muitas partículas a energia total por meio da aplicação da DFT é decomposta em diferentes tipos de contribuição. A energia total do sistema é separada da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_R + V_{ext} + E_H + E_x + E_c,$$
(3.28)

onde, T_R é o funcional energia cinética que não interage com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, V_{ext} é a interação dos elétrons com os campos externos, em particular dos núcleos atômicos, E_H é o termo de Hartree ou interação coulombiana, E_x é a energia de troca e E_c a energia de correlação. O potencial externo e a energia de Hartree são funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ de maneira explícita. As energias de troca e de correlação são funcionais de orbitais não interagentes que, por sua vez, são funcionais

desconhecidos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A partir do uso de aproximações, podese determinar a energia de correlação e conseqüentemente calcular as contribuições do termo troca-correlação.

Na aproximação (LDA-*Local Density Approximation*) [33] é considerado que a densidade de um gás de elétrons em um ponto r é a mesma em relação a densidade de um gás de elétrons homogêneo, para melhor compreensão, podemos dizer que a densidade eletrônica pode ser aproximada localmente, ou seja, o volume é dividido em várias células, e em cada uma delas determina-se uma $\rho(\mathbf{r})$. Portanto, o funcional da energia de troca-correlação tem que ser descrito por:

$$E_{xc}^{h}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{h}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r},$$
(3.29)

onde o termo ϵ_{xc}^{h} é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\mathbf{r})$, sendo que a densidade local $\rho(\mathbf{r})$ é igual a densidade local do sistema homogêneo.

Na aproximação LDA, o termo $\epsilon^h_{xc}[
ho({f r})]$ pode ser desacoplado da seguinte forma:

$$\epsilon_{xc}^{h}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{x}^{h}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_{c}^{h}[\rho(\mathbf{r})]$$
(3.30)

onde $\epsilon_x^h[\rho(\mathbf{r})]$ é a densidade de energia de troca e $\epsilon_c^h[\rho(\mathbf{r})]$ é a densidade de energia de correlação. A partir desta decomposição a equação (3.29) é representada da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\epsilon_x^h(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^h(\rho(\mathbf{r}))]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$
(3.31)

o termo ϵ_x^h pode ser obtido facilmente para o caso do gás de elétrons homogêneo $(\epsilon_x^h[\rho] \propto \rho^{\frac{1}{3}})$ [8]. O outro termo foi parametrizado por Perdew e Zunger [34] utilizando como base os resultados de Ceperley e Alder [35], os quais realizaram simulações com Monte Carlo quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente para vários valores da densidade eletrônica.

Ceperley e Alder [35] desenvolveram uma amostragem estocástica da solução exata da equação de Schrödinger para um gás de elétrons, chamada parametrização LDA-CA, que tem se mostrado eficiente em cálculos de energia de correlação [23]. Outra aproximação conhecida é a (LSDA-*Local Spin Density Approximation*) onde é considerado os cálculos com polarização de spin, ou seja, a energia total é um funcional das duas densidades de spin. Reescrevendo, assim, a equação (3.29) da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}),\rho_{\gamma}(\mathbf{r})] = \int [\rho^{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho^{\gamma}(\mathbf{r})]\epsilon_{xc}^{h}[\rho^{\alpha}(\mathbf{r}),\rho^{\gamma}(\mathbf{r})]d\mathbf{r},$$
(3.32)

onde ρ_{α} representa à densidade eletrônica para *spin up* e ρ_{γ} à densidade eletrônica para *spin down*.

Se a densidade $\rho(\mathbf{r})$ for não-uniforme como na maioria dos sistemas reais, a aproximação LDA torna-se inoportuna devido ao fato de precisar de um valor da densidade ρ em um ponto (\mathbf{r}) específico.

3.2.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação GGA foi considerada um grande avanço na descrição do problema por levar em consideração o gradiente da densidade de carga ($\nabla \rho(\mathbf{r})$). Isto é feito com o seguinte funcional[36] :

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^h \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \qquad (3.33)$$

onde $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$ é um fator de correção sobre a "troca"local.

As aproximações LDA e GGA quando comparadas mostram uma equivalência em termos de relevância na descrição das propriedades dos materiais. Ambas possuem peculiaridades que dependem do tipo de sistema estudado. A LDA, por exemplo, descreve melhor sistemas com densidade uniforme ou sistemas cristalinos. A GGA, por sua vez, caracteriza melhor sistemas moleculares, onde podem ocorrer altas variações na densidade de cargas.

3.3 Aproximação para a interação elétron-núcleo

A descrição de um sistema com muitos elétrons sob forte potencial coulombiano que ocorre devido a interação dele com o núcleo e o qual respeita o princípio de exclusão de Pauli é bastante complicado. Uma forma de amenizar este problema é considerar um sistema contendo dois tipos diferentes de estados eletrônicos definidos como elétrons de caroço e elétrons de valência. Os primeiros são aqueles que ficam fortemente ligados ao núcleo e não sofrem alterações quando o átomo muda de ambiente químico. Os últimos possibilitam as ligações químicas. Logo, é uma boa aproximação apenas considerar os estados eletrônicos de valência para cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. Contudo, devemos levar em conta a ortogonalidade entre os estados de valência e os de caroço. Para isso, utilizaremos a teoria dos pseudopotenciais.

3.3.1 Pseudopotenciais

Os Pseudopotenciais surgiram com a finalidade de calcular a estrutura eletrônica de maneira mais simples, e para isto, foi necessário substituir o forte potencial Coulombiano e os elétrons de caroço por pseudopotenciais que atuam em pseudofunções de onda de valência. Porém, os orbitais de Kohn-Sham, Ψ^{KS} , necessitam se expandir em uma base de funções. Nos primórdios, as bases utilizadas eram as de ondas planas, as quais, satisfazem o teorema de Bloch[8]. E, também podemos expandir qualquer função através de uma combinação linear de ondas planas.



Figura 3.2: Esquema das pseudofunções de onda e do método dos pseudopotenciais. A função de onda oscila na região do caroço e o potencial diverge em r=0. Esta função de onda é trocada por uma função suave na região do caroço, tornando o potencial suave nesta região.

A partir desta figura, podemos afirmar que as funções de onda dos elétrons precisam ser representadas por um número muito grande de ondas planas na região do caroço devido a forte oscilação entre as funções de onda na região especificada. Como o uso de ondas planas não é viável para esta situação, tornou-se necessária a criação da teoria de pseudopotenciais, onde ocorre a formação de pseudofunções de onda de valência que representam de maneira suave a região do caroço, sem nós e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

Com esta substituição, o esforço computacional tornou-se menor devido ao fato de considerar apenas os elétrons de valência e não todos os elétrons, diminuindo, assim, a matriz Hamiltoniana. Logo, é utilizado um número menor de ondas planas que representam a pseudofunção de onda.

3.3.2 Pseudopotenciais de Phillips e Kleinman

Baseado no cálculo simples de ondas planas ortogonais (OPW - *Orthogonalized Plane Waves*) [8] de Herring, Phillips e Kleiman [37] propuseram o seguinte estado de valência $|\Psi_k^v\rangle$; na teoria de Pseudopotenciais.

$$|\Psi_{k}^{v}\rangle = |\Phi_{k}^{v}\rangle - \sum_{c} |\Psi_{k}^{c}\rangle\langle\Psi_{k}^{c}|\Phi_{k}^{v}\rangle,$$
(3.34)

onde $|\Phi_k^v\rangle$ é a parte suave de $|\Psi_k^v\rangle$ e pode ser caracterizada por poucas ondas planas, e $\sum |\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\Phi_k^v\rangle$ é a parte do "caroço"de $|\Psi_k^v\rangle$.

Ao definir $|\Psi_k^v\rangle$, o problema torna-se em encontrar uma equação que satisfaça $|\Phi_k^v\rangle$. Com esta finalidade, é pressuposto que $|\Psi_k^v\rangle$ e $|\Psi_k^c\rangle$ sejam autofunções da hamiltoniana H a ser estudada, obedecendo a equação de Scrödinger para uma partícula:

$$\mathcal{H}|\Psi_k^v\rangle = E_k^v|\Psi_k^v\rangle,\tag{3.35}$$

$$\mathcal{H}|\Psi_k^c\rangle = E_k^c|\Psi_k^c\rangle. \tag{3.36}$$

Substituindo (3.34) em (3.35), obtemos:

$$\mathcal{H}\left(|\Phi_{k}^{v}\rangle - \sum_{c} |\Psi_{k}^{c}\rangle\langle\Psi_{k}^{c}|\Phi_{k}^{v}\rangle\right) = E_{k}^{v}\left(|\Phi_{k}^{v}\rangle - \sum_{c} |\Psi_{k}^{c}\rangle\langle\Psi_{k}^{c}|\Phi_{k}^{v}\rangle\right)$$
(3.37)

e utilizando (3.36), temos:

$$\left(\mathcal{H} + \sum_{c} (E_{k}^{v} - E_{k}^{c}) |\Psi_{k}^{c}\rangle \langle \Psi_{k}^{c}|\right) |\Phi_{k}^{v}\rangle = \mathcal{H}' |\Phi_{k}^{v}\rangle = E_{k}^{v} |\Phi_{k}^{v}\rangle.$$
(3.38)

Fazendo

$$\mathcal{H} = -\hbar^2 \frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{original}(\mathbf{r}), \qquad (3.39)$$

obtemos

$$\mathcal{H}' = -\hbar^2 \frac{1}{2m} \nabla^2 + \left(V_{original}(\mathbf{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \right) = -\hbar^2 \frac{1}{2m} \nabla^2 + V^{ps}, \quad (3.40)$$

onde $V_{original}(\mathbf{r})$ é o potencial original, V^{ps} é o pseudopotencial e $|\Phi_k^v\rangle$ é a pseudofunção de onda de valência.

Pode-se inferir que:

$$\langle \Phi_k^v | V_{original}(\mathbf{r}) | \Phi_k^v \rangle < 0$$
 (3.41)

е

$$\langle \Phi_k^v | \sum_c (E_k^v - E_k^c) | \Psi_k^c \rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) | \langle \Psi_k^c | \Psi_k^c \rangle |^2 > 0,$$
(3.42)

pois $V_{original}(\mathbf{r})$ tem caráter atrativo e os autovalores de energia dos elétrons de valência ficam acima dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudopotencial "fraco". Desse modo, obtêm-se um autovalor exato E_k^v de forma mais simples, através de uma hamiltoniana modificada \mathcal{H}' , uma pseudofunção de onda suave e um pseudopotencial fraco [23].

Várias abordagens surgiram a partir das idéias de Phillips e Kleiman com alguns refinamentos na teoria de Pseudopotenciais, tomamos como exemplo a conservação de norma. Podemos impor algumas restrições para este caso:

- As pseudofunções de onda de valência não podem ter nodos;
- 2. Os autovalores de energia ϵ_i obtidos para os estados de valência devem ser iguais aos autovalores ϵ_i^{ps} calculados a partir do pseudopotencial;
- A pseudofunção de onda radial e a função de onda radial obtida com todos os elétrons devem ser idênticas a partir de um dado raio de corte r_c,

$$R_l^{PS}(\mathbf{r}) = R_l^{AE}(\mathbf{r}), r > r_c.$$
(3.43)

4. A carga eletrônica dentro da região delimitada pelo raio de corte r_c deve ser a mesma tanto para a pseudofunção Ψ_l^{PS} quanto para a função *all electron* Ψ_l^{AE} (conservação de norma),

$$\int_{0}^{\mathbf{r_{c}}} |\Psi_{l}^{PS}(\mathbf{r})|^{2} r^{2} \mathrm{d}\mathbf{r} = \int_{0}^{\mathbf{r_{c}}} |\Psi_{l}^{AE}(\mathbf{r})|^{2} r^{2} \mathrm{d}\mathbf{r}.$$
(3.44)

5. As derivadas logarítmicas da pseudofunção de onda e da função *all electron* devem ser iguais para $r = r_c$.

Pseudopotenciais Ultrasuaves

Apesar dos pseudopotenciais de norma conservada terem promovido um grande avanço na investigação teórica das propriedades físicas de materiais, sistemas contendo metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica, requerem uma grande expansão em ondas planas, exigindo, portanto, um enorme esforço computacional [22]. Este problema foi resolvido com o desenvolvimento dos pseudopotenciais ultrasuaves propostos por Vanderbilt [38]. Nesta proposta, não ocorre conservação de norma, o que permite o aumento do raio de corte.

3.3.3 Métodos all electron (AE)

Neste caso, consideramos todos os elétrons, separando-os em duas regiões (região atômica e região intersticial) na célula primitiva. Este método, na região atômica leva em conta potenciais do tipo atômico, onde as funções de onda são esféricas e desenvolvidas com a utilização de harmônicos esféricos, visto que esta região é formada por esferas, centradas nas posições atômicas. Na região intersticial, o potencial é constante e sua base de funções de onda é desenvolvida através de ondas planas. A exigência de continuidade e diferenciabilidade das funções nas regiões de fronteira (superfície das esferas atômicas) dá origem as bases APW *augmented planewaves* [39], [40].

O esquema acima foi apresentado por Slater em 1937, porém a técnica matemática para os cálculos rapidamente convergirem demorou anos para ser desenvolvida.

3.4 O método L(APW)

3.4.1 A base APW

Em cálculos autoconsistentes de DFT, tomamos como fundamental a escolha correta de uma base que consiga representar o conjunto de todas as funções de onda eletrônicas de um cristal.

Nesse caso, utiliza-se os mesmos princípios do método de pseudopotenciais descritos anteriormente (3.3.1). Como os elétrons são quase-livres na região de valência, a solução da equação de Schrödinger será dada por um conjunto pequeno de ondas planas. Todavia, na região próxima ao núcleo, o potencial sofre fortes oscilações, o que torna necessário uma grande quantidade de ondas planas para representar tal situação. Para que a solução da equação de Schrödinger torne-se viável, precisamos representar a função de onda eletrônica como produto de dois fatores: uma função de onda radial, $u_l^{\alpha}(r, E)$ equivalente a solução da equação de Schrödinger radial com a parte esférica do potencial cristalino,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E\right] r u_l(r),$$
(3.45)

e, um outro, o qual descreve a dependência dos ângulos através dos harmônicos esféricos, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Tem-se, então, duas regiões cristalinas diferentes que podem ser representadas por conjuntos de bases distintas. A função de onda eletrônica pode ser expandida da seguinte forma:

$$\phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} (V)^{-1/2} \sum_{k} c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{G})} u_{l}^{\alpha}(\mathbf{r}', E) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \mathbf{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$
(3.46)

Onde S_{α} representa a região composta por esferas *muffin-tin*, que envolvem cada átomo do tipo α . I representa a região intersticial, a qual, pertence ao espaço fora daquelas esferas, k é o vetor de onda da primeira zona de Brillouin, V é o volume da célula unitária e G é o vetor de translação na rede recíproca.



Figura 3.3: Divisão do espaço cristalino em região intersticial e em esferas muffin-tin, em um caso particular de uma célula unitária com dois átomos situados nos centros das esferas

Essa representação dual da base APW não consegue resolver o problema da superfície da esfera, onde a função de onda deve ser contínua. Uma tentativa bem-

sucedida é considerar que os coeficientes de A_{lm} possam ser expandidos em termos dos coeficientes $c_{\mathbf{k}}$, a partir do uso de ondas planas representadas por harmônicos esféricos, onde os componentes de *lm* são iguais na superfície da esfera $\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{\alpha}$. Esse procedimento leva à expressão:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\sqrt{V}u_l^{\alpha}(\mathbf{R}_{\alpha}, E)} \sum_k c_k j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}), \qquad (3.47)$$

onde o termo $j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R_{\alpha})$ é uma função de Bessel de ordem *l*. Apesar da determinação de A_{lm} em termos de $c_{\mathbf{k}}$, o parâmetro E continua desconhecido. Este é descoberto a partir da utilização de um método autoconsistente aplicado em u_l^{α} , o qual é igual ao autovalor de $E = \epsilon_{\mathbf{k}}^n$ na equação radial de Schrödinger. Contudo, este procedimento produz um alto custo computacional e é o principal ponto negativo do método APW.

3.4.2 A base LAPW

Esta base consiste no fato de o parâmetro de energia E não ser mais considerado, a função de onda radial que é a solução da equação de Schrödinger é expandida em torno de uma energia fixa $E = E_0$ [41]. Para a expansão, utilizamos a série de Taylor até a primeira ordem dada por:

$$u_l^{\alpha}(r', E) = u_l^{\alpha}(r', E_0) + (E_0 - E)(u_l')^{\alpha}(r', E_0).$$
(3.48)

Pela última expressão, o termo $(E_0 - E)$ surgiu e denominaremos ele de B_{lm} , onde juntamente com A_{lm} pode ser determinado a partir das condições de contorno do problema. Substituindo (3.48) em (3.46), obtém-se a seguinte expressão para a função de onda radial:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} (V)^{-1/2} \sum_{k} c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I\\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E_0) + B_{lm} u_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \mathbf{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$
(3.49)

A equação acima não corresponde a versão final da base LAPW, porque é necessário fazer uma escolha razoável do valor de E_0 . Se, por exemplo, for analisado os autoestados na banda s, o valor de l será igual a zero e torna-se-á mais conveniente determinar o valor da energia E_0 próxima ao centro da banda s, pois o erro da linearização da energia será menor. Esta justificativa também é utilizada nos estados p, d e f para todos os átomos da célula unitária. Portanto, a melhor maneira de se definir a energia E_0 é vê-la como um valor particular e não universal, e, assim, pode-se expressar a base LAPW da seguinte forma:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} (V)^{-1/2} \sum_{k} c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E_l^{\alpha}) + B_{lm} u_l^{\alpha}(\mathbf{r}', E_l^{\alpha})] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \mathbf{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$
(3.50)

Novamente, é necessária a utilização das ondas planas expandidas em harmônicos esféricos para acoplar as duas funções nas bordas das diferentes regiões nas superfícies atômicas e, por fim determinar os coeficientes A_{lm} e B_{lm} como funções de c_k .

3.5 Esquema de supercélula

Sistemas com impurezas substitucionais sofrem com a quebra da simetria translacional causando profundas alterações na periodicidade do sistema, tornando-o aperiódico. Com isso, não é possível decretar uma célula primitiva periódica. Todavia, pode-se usar o tratamento das supercélulas por possibilitar a escolha da região de interesse e expandi-la periodicamente na rede recíproca.

No esquema de supercélulas [42], a ZB é menor na supercélula do que na célula primitiva, devido ao fato de ser considerado um número de células primitivas na supercélula e este conjunto repetir-se periodicamente no espaço, criando, assim, o sólido cristalino.

Na supercélula o número de estados do cristal é mantido, possibilitando a relação entre estes estados e os da célula primitiva. Assim, um único ponto k na ZB da supercélula deve ser equivalente a N pontos k na ZB da célula primitiva.

Nesta monografia, utilizamos uma supercélula de 36 átomos de Ferro, ou seja, uma supercélula com 18 células primitivas de dois átomos. A estrutura foi construída utilizando as condições periódicas de contorno (CPC).

3.6 Interações hiperfinas

As cargas elétricas presentes no núcleo interagem com os elétrons que o circundam; da mesma forma os momentos magnéticos associados com os elétrons e os núcleos também interagem [24]. As principais contribuições para as interações são as elétricas e magnéticas. A primeira possui momentos nucleares da ordem de um momento monopolo elétrico nuclear e da ordem de um quadrupolo elétrico nuclear; já a segunda possui um momento da ordem de dipolo magnético nuclear. Em alguns casos, o termo de octupolo magnético pode ser detectado mas normalmente é desconsiderado.

A interação do momento de monopolo elétrico do núcleo com o campo elétrico devido aos elétrons é a interação de Coulomb. As demais interações entre núcleos e elétrons são chamadas de interações hiperfinas. Neste caso, a interação eletrostática é menor em comparação com a interação magnética.

Os núcleos atômicos são descritos pelo número atômico Z e pelo número de massa A: Z é o número de prótons, e A é o número de núcleons (prótons + nêutrons) presentes. Os momentos angulares dos núcleons se acoplam produzindo um momento angular total nulo \vec{I} nos casos em que tanto Z e (A-Z) são pares. Em todos os outros casos, \vec{I} é não-nulo e pode ser inteiro (múltiplo de \hbar) ou semi-inteiro (múltiplo de $\frac{\hbar}{2}$). Os núcleos com momento angular diferente de zero possuem um momento de dipolo magnético associado dado por:

$$\vec{\mu} = g_I \mu_N \vec{I},\tag{3.51}$$

onde g_I é o fator g nuclear e μ_N é o magnéton nuclear dado por $\mu_N = e\hbar/2m_p = \frac{\mu_B}{1836}$, com μ_B como magnéton de Bohr. O momento de dipolo magnético nuclear também é escrito da seguinte forma: $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$, onde γ representa o fator giromagnético nuclear.

3.6.1 Interação magnética - Contribuição orbital

Ao analisar o efeito do campo de indução magnética criado pelo momento de dipolo magnético do núcleo dado pela equação (3.51) decorrente de seu *spin* $\hbar \vec{l}$, este momento de dipolo nuclear cria, em uma posição **r**, um campo de indução magnética que deriva do potencial vetor $\vec{A}(\mathbf{r})$ da seguinte forma:

$$\vec{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}}{r^3}.$$
 (3.52)

A interação deste potencial vetor com a densidade de corrente eletrônica[12, 24] é dada por:

$$\vec{J}(\mathbf{r}) = -\frac{e\rho(\mathbf{r})\vec{p}}{m_e},\tag{3.53}$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de probabilidade eletrônica e \vec{p} é o momento linear , o qual dá origem a uma energia de interação descrita por[12, 24]:

$$W_L = \int \vec{A}(\mathbf{r}) \cdot \vec{J}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{m_e} \vec{\mu} \cdot \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\vec{r} \times \vec{p}}{r^3} d^3r.$$
 (3.54)

Devido ao fato de ser um problema com simetria esférica, cada orbital eletrônico

tem momento angular constante, $\vec{r} \times \vec{p} = \hbar \vec{l}$, permitindo a seguinte equação:

$$W_L = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{l}}{\langle r^3 \rangle}, \qquad (3.55)$$

onde $\frac{1}{\langle r^3 \rangle}$ é o valor médio de $1/r^3$ no orbital eletrônico e $\mu_B = -e\hbar/2m_e$ é o magneton de Bohr. Elétrons de um mesmo orbital possuem o mesmo valor para $\frac{1}{\langle r^3 \rangle}$ [12, 24]. Se o sistema apresentar configuração de camada fechada, seu momento angular total é zero[43]. Com isto, contribuem para a energia de interação W_L somente os elétrons que estão em camadas parcialmente ocupadas. Logo:

$$W_L = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_I \mu_N \frac{\vec{I} \cdot \vec{L}}{\langle r^3 \rangle}, \qquad (3.56)$$

onde L é o momento angular orbital total dos elétrons. Esta energia W_L é equivalente à energia de interação entre o momento magnético nuclear μ e o campo hiperfino \mathbf{B}_{hf}^{orb} criado pelo movimento orbital dos elétrons[12]

$$\vec{B}_{hf}^{orb} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e \mu_B \vec{L}}{\langle r^3 \rangle}$$
(3.57)

e a energia de interação é descrita da seguinte maneira[12]:

$$W_L = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf}^{orb}.$$
(3.58)

Além da interação entre o momento magnético nuclear e o momento angular orbital do elétron, existe outro tipo de interação magnética devida ao momento angular de *spin* do elétron, dando origem à interação dipolar direta entre o momento magnético nuclear e o momento magnético de *spin* do elétron e a uma outra interação chamada de contato de Fermi[12, 24, 44].

3.6.2 Interação magnética - Contribuição de spin

O campo de indução magnético dipolar, em um ponto r, criado pelo momento de dipolo magnético nuclear pontual $\vec{\mu}$ é:

$$\mathbf{B}_{hf}^{dip}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_I \mu_N}{r^3} \left[\mathbf{I} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right]$$
(3.59)

e sua interação com o momento magnético $\vec{\mu}_s = g_e \mu_B \vec{s}$, decorrente do *spin* eletrônico $\hbar s$, é determinada a partir da expressão clássica. Logo, a energia de interação dipolar será

$$W_{dip} = -\vec{\mu_s} \cdot \vec{B}_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e \mu_B g_I \mu_N}{r^3} \left[\mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - 3\left(\frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{r}\right) \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}{r}\right) \right].$$
(3.60)

Esta interação é anisotrópica e nula nos casos de simetria esférica ou cúbica. A ela devemos adicionar o termo de **contato de Fermi** que para pequenas distâncias do núcleo não há validez para a expressão (3.59) do campo dipolar, o qual é criado pelo núcleo.

3.6.3 Interação de contato de Fermi

A interação entre um elétron muito próximo ao núcleo, ou seja, de forma que eles estejam em contato é chamada de interação de contato de Fermi[12]. Para o caso não relativístico, apenas os elétrons *s* têm probabilidade não nula de serem encontrados na origem do núcleo e, portanto, somente os elétrons *s* seriam responsáveis pela interação de contato de Fermi[24]:

$$\vec{B}_{hf}^c = \frac{2\mu_0}{3}\vec{\mu}\delta(\mathbf{r}).$$
(3.61)

Portanto, para incluir a energia de interação entre os elétrons e o núcleo através do mecanismo de contato, devemos adicionar à energia do sistema a parcela

$$W_{c} = \frac{2\mu_{0}}{3} g_{e} \mu_{B} g_{I} \mu_{N} \sum_{i,n} \int \phi_{n,i}^{*} \delta(\mathbf{r}) \phi_{n,i} \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} d\mathbf{r}$$

$$= \frac{2\mu_{0}}{3} g_{e} \mu_{B} g_{I} \mu_{N} \sum_{i,n} |\phi_{n,i}(0)|^{2} m_{s,i} m_{I}, \qquad (3.62)$$

onde $|\phi_{n,i}(0)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron *n* no núcleo, m_I é o valor esperado do *spin* nuclear e $m_{s,i}$ o valor esperado do *spin* eletrônico. Visto que, $m_{s,i} = \pm 1/2$ na direção do *spin* total S do íon, podemos escrever, para sistemas com polarização de *spin*,

$$W_{c} = \frac{2\mu_{0}}{3} g_{e} \mu_{B} g_{I} \mu_{N} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \sum_{n} \{ |\phi_{ns\uparrow}(0)|^{2} - |\phi_{ns\downarrow}(0)|^{2} \}.$$
(3.63)

Capítulo 4

Resultados

No intuito de investigar os efeitos das impurezas substitucionais em átomos de ferro, construímos uma supercélula com tamanho 3 x 3 x 2, a partir de uma célula unitária contendo dois átomos de ferro. Inicialmente, estamos interessados em fazer testes de convergência na célula unitária com a finalidade de ajustar os parâmetros de entrada como, por exemplo, o parâmetro de rede a, a energia de corte (E_{cut}) e o número de pontos k da rede. Esta fase tem uma grande importância, devido ao fato de ser um conjunto de aproximações metodológicas que permitem fazer uma modelagem satisfatória das propriedades físicas das ligas de ferro.

4.1 Testes de Convergência

A estrutura utilizada nos testes foi a do ferro bulk, o qual possui uma base de dois átomos. Nestes testes, como dito anteriormente, definimos a energia de corte E_{cut} , a amostragem de pontos \vec{K} e , por último, o parâmetro de rede a.

A figura 4.1 representa a célula unitária do *bulk* de Fe na estrutura tipo CCC com parâmetro de rede teórico definido posteriormente de 2,83 Å.



Figura 4.1: Célula unitária do ferro tipo CCC, onde as esferas representam a espécie atômica ferro .

A partir da célula unitária do Fe *bulk* na estrutura tipo *CCC* foram feitos os testes de convergência da energia total e os resultados são apresentados abaixo.

Na Figura 4.2 é apresentado o comportamento da energia total em função da energia de corte para o bulk de Fe, utilizando uma malha (25x25x25) de pontos \vec{K} na primeira zona de Brillouin. Onde a energia de corte (E_{cut}) é definida como sendo a maior energia cinética determinada pelos vetores G usados:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G_{cut}})^2, \qquad (4.1)$$

onde G_{cut} é o vetor de corte no espaço recíproco correspondente à energia de corte.

É importante ressaltar que para obter a energia de corte, foi necessário estabelecer um valor inicial para o parâmetro de rede a do sistema, onde foi utilizado o valor do parâmetro de rede experimental do ferro a = 2,86 Å [8] e uma base de dois átomos.



Figura 4.2: Energia total em função do Ecut para o Fe bulk .

Da Figura 4.2 pode-se observar que a energia total oscila para valores de E_{cut} menores de 200 eV. Entretanto, para valores de energia de corte maiores que 200 eV a energia total apresenta um comportamento quase que constante com o aumento da energia de corte. Assim, adotaremos que a energia total convergiu para um valor de energia de corte 420 eV.

A Figura 4.3 mostra o comportamento da energia total em função do número de pontos \vec{K} para a energia de corte de 420 eV.



Figura 4.3: Energia total em função da variação do número de pontos K.

A partir da figura 4.3 observa-se um crescimento da energia total com o aumento do número de pontos \vec{K} . Em particular, iremos considerar que a energia total está convergida para o número de \vec{K} igual a 15.

Considerando os valores da energia de corte e número de pontos \vec{K} , 420 eV e 15, respectivamente, construiu-se a figura 4.4. A Figura 4.4 mostra o comportamento da energia total em função da variação do parâmetro de rede do Fe *bulk*.



Figura 4.4: Energia total em função da variação do parâmetro de rede do Fe bulk .

Na figura 4.4 pode-se observar um comportamento quase parabólico da energia de total em função da variação do parâmetro de rede do bulk de Fe. Assim, a partir da figura 4.4, determinou-se o parâmetro de rede associado ao mínimo de energia total e o valor obtido desse ajuste foi 2,829 Å. Este resultado está em boa concordância com resultados reportados na literatura [45].

Conforme dados da literatura o parâmetro de rede teórico encontrado para o Ferro é de 2,83 Å e o experimental tem o valor de 2,86 Å [8], o que condiz com o resultado encontrado neste presente trabalho.

4.2 Propriedades Estruturais e Magnéticas

A partir da estrutura reportada na figura 4.1, utilizamos condições periódicas de contorno para construir uma supercélula. Assim, a figura 4.5 representa a estrutura de uma liga Fe-V do tipo *CCC* com 36 átomos, com 35 átomos de Fe e 1 átomo de V.



Figura 4.5: Estrutura tipo CCC para a liga Fe-V com uma concentração de 2,8 % de V, onde a esfera azul representa a espécie atômica V e as esferas vermelhas representam a espécie atômica Fe .

A partir das estruturas atômicas, foi determinado o momento magnético médio para o Fe *bulk* e os momentos magnéticos médios para o Fe, V e Co com diferentes concentrações das ligas Fe-V e Fe-Co como mostrado na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores dos momentos magnéticos médios do ferro *bulk*, das impurezas e de seus primeiros vizinhos para diferentes concentrações de ligas Fe-V e Fe-Co.

Propriedades Magnéticas				
Momento Magnético (μ_B)	μ_{Fe}	μ_{Co}	μ_V	
Fe bulk	2,20	-	-	
2,8 % V	2,08	-	-1,02	
5,6 % V	2,08	-	-1,08	
5,6 % Co	2,36	1,88	-	

Da tabela 4.1, pode-se observar que existe uma redução e um aumento do momento magnético médio do ferro, primeiros vizinhos, em relação as impurezas de V e Co, respectivamente, em comparação com o valor do Fe *bulk*. Estes resultados estão em um bom acordo com dados reportados na literatura [46, 47, 48, 49].

Por outro lado, o aumento da concentração de V produziu também um aumento do momento magnético médio dele (μ_V). Por fim, observa-se da tabela que o momento magnético médio do cobalto (μ_{Co}) é 1,88 μ_B , o qual está em acordo com os resultados reportados [48, 49].

Do ponto de vista das propriedades magnéticas, foi observado na tabela 4.1 a ocorrência de uma mudança significativa do momento magnético médio do Fe (μ_{Fe}) (primeiros vizinhos) para as diferentes ligas, em relação ao momento magnético médio do Fe bulk.

A tabela 4.2 apresenta os valores das distâncias interatômicas da impureza de Vanádio em relação aos primeiros e segundos vizinhos dele, os quais são átomos de ferro. Neste caso, utilizou-se uma supercélula contendo no total 36 átomos, onde 35 são átomos de ferro e somente um átomo é de vanádio, tendo uma concentração de 2,8 % do total.

Tabela 4.2: Distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos com relação ao átomo de vanádio na liga Fe-V com concentração de 2,8 % de V .

Distâncias interatômicas (Å)				
Primeiros Vizinhos Fe ₃₅ V ₁				
	$d_{36-33} = 2,45$			
	$d_{36-19} = 2,45$			
	$d_{36-27} = 2,45$			
	$d_{36-17} = 2,45$			
	$d_{36-31} = 2,45$			
	$d_{36-35} = 2,45$			
	$d_{36-21} = 2,45$			
	$d_{36-29} = 2,45$			
Segundos Vizinhos				
	$d_{36-18} = 2,82$			
	$d_{36-22} = 2,82$			
	$d_{36-30} = 2,83$			
	$d_{36-16} = 2,83$			
	$d_{36-8} = 2,83$			
	$d_{36-25} = 2,83$			

A partir da tabela 4.2, podemos verificar que houve uma diminuição das distâncias interatômicas em relação ao ferro *bulk*, o qual tem uma medida de 2,47 Å para os primeiros vizinhos e 2,85 Å para os segundos vizinhos dele [8].

A figura 4.6 representa uma supercélula com estrutura do tipo CCC da liga Fe-V com uma concentração de 5,6 % de vanádio, onde temos 34 átomos de Fe e 2 átomos de V .



Figura 4.6: Estrutura tipo CCC para a liga Fe-V com concentração de 5,6 % de V, onde a esferas azuis representam a espécie atômica V e as esferas vermelhas representam a espécie atômica Fe .

A tabela 4.3 mostra os valores das distâncias interatômicas das impurezas de Vanádio em relação aos seus primeiros e segundos vizinhos. Neste caso, utilizou-se uma supercélula contendo no total 36 átomos, onde 34 são átomos de ferro e dois átomos são de vanádio, tendo uma concentração de 5,6 % do total.

Tabela 4.3: Distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos com relação aos átomos de vanádio na liga Fe-V com concentração de 5,6 % de V .

Distâncias interatômicas (Å)					
Primeiros Vizinhos	$Fe_{34}V_2$				
	$d_{35-34} = 2,44$	$d_{36-2} = 2,45$			
	$d_{35-20} = 2,44$	$d_{36-4} = 2,45$			
	$d_{35-28} = 2,44$	$d_{36-6} = 2,45$			
	$d_{35-17} = 2,44$	$d_{36-14} = 2,45$			
	$d_{35-32} = 2,44$	$d_{36-8} = 2,45$			
	$d_{35-36} = 2,45$	$d_{36-16} = 2,45$			
	$d_{35-22} = 2,44$	$d_{36-18} = 2,45$			
	$d_{35-30} = 2,44$	$d_{36-19} = 2,45$			
Segundos Vizinhos					
	$d_{35-18} = 2,82$	$d_{36-17} = 2,82$			
	$d_{35-23} = 2,82$	$d_{36-34} = 2,82$			
	$d_{35-31} = 2,82$	$d_{36-7} = 2,83$			
	$d_{35-8} = 2,83$	$d_{36-15} = 2,83$			
	$d_{35-16} = 2,83$	$d_{36-22} = 2,83$			
	$d_{35-25} = 2,83$	$d_{36-30} = 2,83$			

A partir da tabela 4.3, podemos observar que houve uma diminuição das distâncias interatômicas em relação ao ferro *bulk*, cujas distâncias já foram citadas anteriormente. A figura 4.7 representa uma supercélula da liga Fe-Co para uma concentração de 5,6% de Co.



Figura 4.7: Estrutura tipo CCC para a liga Fe-Co com uma concentração de 5, 6 % de Co, onde a esferas azuis representam a espécie atômica Co e as esferas vermelhas representam a espécie atômica Fe .

Ao observar a figura 4.7, temos uma tabela 4.4 que indica os valores das distâncias interatômicas das impurezas de cobalto em relação aos primeiros e segundos vizinhos delas. Neste caso, utilizou-se uma supercélula contendo no total 36 átomos, onde 34 são átomos de ferro e dois átomos são de cobalto, perfazendo uma concentração de 5,6 % do total.

Distâncias interatômicas (Å)						
Primeiros Vizinhos Fe ₃₄ Co ₂						
	$d_{19-34} = 2,44$	$d_{36-2} = 2,45$				
	$d_{19-20} = 2,44$	$d_{36-4} = 2,45$				
	$d_{19-28} = 2,44$	$d_{36-6} = 2,45$				
	$d_{19-17} = 2,45$	$d_{36-14} = 2,45$				
	$d_{19-32} = 2,45$	$d_{36-8} = 2,45$				
	$d_{19-36} = 2,45$	$d_{36-16} = 2,45$				
	$d_{19-22} = 2,45$	$d_{36-18} = 2,45$				
	$d_{19-30} = 2,45$	$d_{36-19} = 2,45$				
Segundos Vizinhos						
	$d_{19-18} = 2,82$	$d_{36-17} = 2,82$				
	$d_{19-23} = 2,82$	$d_{36-34} = 2,82$				
	$d_{19-31} = 2,82$	$d_{36-7} = 2,83$				
	$d_{19-8} = 2,83$	$d_{36-15} = 2,83$				
	$d_{19-16} = 2,83$	$d_{36-22} = 2,83$				
	$d_{19-25} = 2,83$	$d_{36-30} = 2,83$				

Tabela 4.4: Distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos com relação aos átomos de cobalto na liga Fe-Co com concentração de 5,6 % de Co .

A partir da tabela 4.4, podemos verificar que houve uma diminuição das distâncias interatômicas em relação ao ferro *bulk*.

Das tabelas 4.2 a 4.4, podemos observar que houve uma pequena mudança nas propriedades estruturais, isto é, mais especificamente nas distâncias interatômicas nos primeiros e segundos vizinhos das impurezas, tendo um decréscimo em relação ao ferro *bulk*.

4.3 Propriedades Hiperfinas

A partir das estruturas relaxadas Fe_{bulk} , $Fe_{35}V_1$, $Fe_{34}V_2$ e $Fe_{34}Co_2$, calculamos os valores de B_{hf} para esses sistemas. Nossos cálculos foram realizados utilizando o software WIEN2k[50], usando os parâmetros descritos no início deste capítulo. Na tabela (4.5) são mostrados os valores de campo magnético hiperfino B_{hf} médio para a estrutura do Fe_{bulk} e para as estruturas que possuem impurezas.

Da tabela 4.5 verifica-se que o aumento na concentração de impurezas de V causa um aumento no campo hiperfino médio do V em torno de 5 % e uma redução de 0,4 % do campo hiperfino médio nos sítios de Fe vizinhos ao V . Ao analisar a liga Fe-Co com uma concentração de 5,6 % de Co, vemos que o campo hiperfino médio do ferro primeiro vizinho do Co é maior do que o campo hiperfino médio do Fe *bulk*, o que condiz com o aumento do momento magnético médio, já citado na tabela 4.1, do ferro em relação ao Fe *bulk*, fazendo-nos concluir que o Co transfere momento e campo para o Fe (primeiro vizinho) .

Propriedades Hiperfinas						
Campo Hiperfino (kG)	B^{hf}_{Fe}	B^{hf}_{Co}	B^{hf}_{V}			
	1.6	00	V			
Fe bulk	-301,8	-	-			
2,8 % V	-281,0	-	-142,6			
5,6 % V	-280,0	-	-149,2			
5,6 % Co	-318,0	-304,0	-			

Tabela 4.5: Valores dos campos magnéticos hiperfinos médios para o Fe_{bulk} , para as impurezas e seus primeiros vizinhos em diferentes concentrações de ligas Fe-V, Fe-Co.

Será mostrado nas figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 o comportamento dos campos hiperfinos médios e dos momentos magnéticos médios para os átomos de ferro nas supercélulas caracterizadas anteriormente, com o objetivo de mostrar graficamente como o campo hiperfino médio e o momento magnético médio do ferro mudam de acordo com a presença de impurezas.

A figura 4.8 representa o gráfico dos valores do campo hiperfino médio do ferro na liga $Fe_{34}Co_2$ em função das distâncias medidas a partir da impureza, este gráfico tem a finalidade de comparar o efeito da presença das impurezas de cobalto na medida do campo hiperfino (B_{hf}) médio do ferro, onde P_1 significa primeiros vizinhos, S_2 segundos vizinhos e T_3 terceiros vizinhos e d(Co-Co)= 2,44 Å.



Figura 4.8: Valores de campo hiperfino médio em função das distâncias medidas a partir da impureza (Co-Fe) para uma liga Fe-Co com concentração de 5,6% de Co .

A partir da figura 4.8, podemos observar que o campo hiperfino médio nos átomos de ferro diminui para vizinhos mais distantes das impurezas de cobalto. Isso mostra que os primeiros vizinhos são os mais afetados pelas impurezas.

A figura 4.9 apresenta os valores dos campos hiperfinos médios dos primeiros, segundos e terceiros vizinhos dos átomos de ferro em relação ao vanádio que possui concentrações de 2,8% e 5,6% do total.



Figura 4.9: Valores de campo hiperfino médio em função das distâncias medidas a partir da impureza (V-Fe) para uma liga Fe-V com concentrações de 2,8% e 5,6% de V .

Podemos verificar da figura 4.9, que o campo hiperfino médio do ferro apresenta um incremento à medida que se afasta das impurezas de vanádio. Os terceiros vizinhos estão a aproximadamente 4,00 Å das impurezas substitucionais, e com isto, o valor do campo hiperfino médio para esses vizinhos mais afastados é próximo ao do ferro *bulk*, como já verificado anteriormente.

A figura 4.10 representa o gráfico da média dos valores de campo hiperfino do ferro para os primeiros, segundos e terceiros vizinhos das impurezas de cobalto em função dos momentos magnéticos médios de cada vizinhança.



Figura 4.10: Valores de campo hiperfino médio em função dos momentos magnéticos médios das vizinhanças da liga Fe-Co com concentração de 5,6% de Co .

Ao observar a figura 4.10, podemos ver que tanto o momento magnético médio quanto o campo hiperfino médio do ferro diminuem quando eles pertencem a vizinhanças mais distantes da impureza de cobalto. Portanto, os valores calculados para os terceiros vizinhos são mais próximos ao do ferro bulk.

A figura 4.11 apresenta o gráfico dos valores de campo hiperfino médio do ferro, novamente para os primeiros, segundos e terceiros vizinhos, agora para as impurezas de vanádio em função da média dos momentos magnéticos do ferro de cada vizinhança.



Figura 4.11: Valores de campo hiperfino médio em função dos momentos magnéticos médios das vizinhanças da liga Fe-V com concentrações de 2,8% e de 5,6% de V .

Nesta figura, observamos que os valores do campo hiperfino médio e do momento magnético médio do ferro aumentam para valores próximos ao do ferro *bulk* para os átomos mais afastados das impurezas de vanádio.

Capítulo 5

Conclusões

Nossos resultados evidenciam que a presença de impurezas substitucionais de V e Co na estrutura do Fe provocam mudanças nas propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas (campo magnético hiperfino) em torno das impurezas. Em particular, observa-se que para a concentração de 2,8% de V ocorre uma indução de momento magnético e o surgimento de campo hiperfino no sítio da impureza de V da ordem de -1.02 μ_B e -142,6 kG, respectivamente. Por outro lado, ocorre uma redução do momento magnético e do campo hiperfino para 2,08 μ_B e -281,0 kG, respectivamente, para os átomos de Fe (primeiros vizinhos) das impurezas de V em relação ao Fe *bulk*. Verifica-se ainda que o aumento na concentração de impurezas de V induz um aumento tanto no momento magnético quanto do campo hiperfino no V e reduz nos sítios de Fe vizinhos do V. Em resumo, observa-se o mesmo comportamento do campo hiperfino médio para o átomo de Fe em diferentes concentrações de V. Isto é, os primeiros vizinhos são os que sofrem maior efeito devido a presença da impureza. Mais especificamente, aumentando a concentração de vanádio de 2,8 % para 5,6 % , observamos um aumento de 5% tanto no momento magnético quanto no campo hiperfino no sitio dos átomos de vanádio. Por outro lado, observamos um decrescimento de 0,4% do campo hiperfino nos átomos de Fe primeiros vizinhos das impurezas de V. É importante ressaltar que nossos resultados estão em acordo com dados teóricos e experimentais reportados na literatura para impurezas de V no Fe [46, 48, 51] na concentração de 5 % para o momento magnético e campo hiperfino.

Por fim, ao investigar a impureza de Co na estrutura do Fe, observa-se que a presença da impureza altera o campo hiperfino médio significativamente até os segundos vizinhos. Para uma concentração de 5,6% de Co há um valor para o momento magnético da ordem de 1,88 μ_B e a aparição de campo hiperfino no sítio da impureza de Co da ordem de -304,0 kG. Ao analisar os átomos de Fe próximos a impureza de Co (primeiros vizinhos) determinou-se um momento magnético de 2,36 μ_B e um campo hiperfino de aproximadamente -318,0 kG. Estes resultados estão em bom acordo com resultado da literatura [48, 49, 52].

Referências Bibliográficas

- [1] Hafner. J, **Atomic-scale computational materials science.**, Acta Mater.48, 71, 2000.
- [2] de Lázaro, S. R.,Longo, E.,Beltran, A.,Sambrano J. R.,Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO3: teoria do funcional densidade aplicada a modelos periódicos, Quim. Nova 28, 10, 2005.
- [3] Miwa, R. H., Schmidt Tome M., Scopel W. L. and Fazzio A., Applied Physics Letter 99, 163108 (2011); Scopel, W. L.; Venezuela P.; Muniz R. B., Phys. Rev. B 79, 132403, 2009.
- [4] Silva, A., Ligas magnéticas à base de FeCo processadas via moldagem de pós por injeção.Florianópolis:UFSC,2009.
- [5] Cieslak, J., Tobola, J., Dubiel, S. M., Theoretical study of magnetic properties and hyperfine interactions in σFeV alloys, Intermetallics 22, 7 (2012).
- [6] Blaha, P.,Schwarz K., Sorantin, P., and Trickey, S. B., Comput. Phys. Commun. 59, 399, 1990.
- [7] Caram.R., Estrutura Cristalina. Disponível em: http://www.fem.unicamp.br/ca-ram/capitulo3.pdf>. Acesso em 28 de Julho de 2013.
- [8] ASCHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do Estado Sólido. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [9] dos Santos, R.G. Sistemas Ferro-Carbono. Disponível em <ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/EM440/cap%%05.pdf>. Acesso em 02 de Agosto de 2013.
- [10] Mora, N.D. Estruturas Cristalinas e geometria dos cristais. Disponível em <http://www.foz.unioeste.br/ lamat/downmateriais/materiaiscap3.pdf>. Acesso 22 de Julho de 2013.

- [11] Baptista,M.M.; Química em 3d . Disponível em <http://www.quimica3d.com/animations/bcc/br.php>. Acesso em 28 de Julho de 2013.
- [12] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. Nova lorque: John Wiley and Sons, 2005.
- [13] Rocha, M. Apostila de Ciências dos Materiais-Imperfeições Estruturais, 2010.
- [14] Söderlind P., Erickson O., Albers R.C., and Boring A.M.,3d Transition Metals Studied by Mössbauer Spectroscopy. Phys. Rev. B 45, 12911, 1992.
- [15] Hurd C.M. Varieties of Magnetic Order in Solids, Contemp. Physics 23,469 (1982).
- [16] Cannella V. and Mydosh J.A, Phys. Rev. B6, 420, 1972.
- [17] Stoner E.C., Phil. Mag. 15, 1080, 1933.
- [18] Nascimento, V.P. Estudo das Propriedades Estrutural e Magnética das Ligas Nanocristalinas $Fe_2Co e (Fe_2Co)_{0,30}Cu_{0,70}$ obtidas por Moagem de Altas Energias. Vitória: UFES, 2000.
- [19] Sourmail, T., Near equiatomic FeCo alloys: constitution, mechanical and magnetic properties, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, 2005.
- [20] Elmen, W.G.; Arnold, H.D.; The development of several alloys of iron, nickel and cobalt having extraordinary magnetic properties, Bell System Technical Journal, 1923.
- [21] Fiorillo, F.; Characterization and Measurement of Magnetic Materials, Academic Press, ISBN: 0122572513, 2004.
- [22] Vianna, J. D. M., Fazzio, A. e Canuto, S., Teoria Quântica de Moléculas e sólidos. Simulação Computacional ., Editora Livraria da Física, 2004.
- [23] Paz, W.S., Estudo de Vacâncias em Grafeno via Cálculos de Primeiros Princípios. Vitória: UFES, 2013.
- [24] Guimarães, A.P. e Oliveira, I.S.; **Magnetism and magnetic resonance in solids.** Nova lorque: John Wiley, 1998.
- [25] Ballhausen, C.J. e Hansen, A.E., Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 15, 1972.

- [26] Born.M. e Oppenheimer, J.R., Ann.Phys.Leipzig, 84, 457, 1927.
- [27] Born,M. e Huang,K.; Dynamical Theory of Cristal Lattice. Oxford University Press, Nova lorque, 1954.
- [28] Prudente, F.V. **Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular.** Tese de Doutorado, Instituto de Física, UNB, 1999.
- [29] Fock, V., Naherungsmethode zur Losing des Quanlenmechanischen Mehrkorperproblems. Z.Phys., 61, 126148, 1930.
- [30] Hohenberg, P. e Kohn, W., **Phys. Rev.** 136, B864, 1964.
- [31] Thomas,L.H.; Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542, 1927, Fermi, E., Physik, Z.; 48, 73, 1928.
- [32] Kohn, W., Sham, L., Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [33] Kohn,W., Sham,L.,Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous electron gas. Phys.Rev., 137, A1697-A1705, 1965.
- [34] Perdew, J.P. e Zunger, A., Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. Phys. Rev. B, 23, 5048 (1981).
- [35] Ceperley, D.M. e Alder, B.J., Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Phys. Rev. Lett., 45, 566, 1980.
- [36] Perdew, J. P., Burke, K. e Ernzehorf, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett., 77, 3865, 1996.
- [37] Phillips, J.C. e Kleinman, L.,**New method for calculating wave functions in crystals and molecules,** Phys.Rev.,116, 287, 1959.
- [38] Vanderbilt, D.,Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism, Phys. Rev., 139, A1181-A1188, 1965.
- [39] Louks, T.L., Fermi Surfaces of Cr, Mo, and W by the Augmented-Plane-Wave Method, Phys.Rev.,139, A1181-A1188, 1965.
- [40] Louks, T.L., The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, 1967.
- [41] Cottenier, S., Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Method: a Step-by-Step Introduction. Institut voor Kern en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, ISBN 90-807215-1-4, 2002.
- [42] Evarestov, R. A., Petrashem, M.I. e Ledovskapa, E.M., The Translational Symmetry in the Molecular Models of Solids. Phys. Stat. Sol.(b), 68, 453-461, 1975.

- [43] Krane, K.S., Introductory Nuclear Physics: John Wiley and Sons, EUA, 1988.
- [44] Blügel, H. Akai, R.Z. e Dederichs, P.H., Hyperfine Fields of 3d and 4d Impurities in Nickel, Phys. Rev. B, 35(7), 3271-3283, 1987.
- [45] Hathaway K.B., Jansen, H.J.F.and Freeman, A.J., Phys. 31, 12, 1985.
- [46] Johnson, C.E., Ridout, M.S., Cranshaw T.E., The Mössbauer Effect in Iron Alloys, Proc.Phys.Soc, 81, 1963.
- [47] Kajzar, F. and Parette, G. Magnetic-Moment distribution and environmental effects in dilute iron-based alloy with V, Cr and Mn impurities. Phys. Rev. B, 22, 11, 1980.
- [48] Gulrahman and Kim, H. K., Bhadeshia D. H., Freeman J.A., First-principles investigation of magnetism and electronic structures of substitutional 3d transition-metal impurities in bcc Fe. Phys. Rev. B, 81, 2010.
- [49] Ayuela, A., March, N.H., The magnetic moments and their long range ordering for Fe Atoms in a wide variety of metallic environments. Departamento de Física de Materiales, Facultad de Químicas, Universidad del País Vasco, Centro de Física de Materiales, San Sebastian/Donostia, Spain.
- [50] Schwarz, K., Blaha, P. e Madsen, G.K.H., Eletronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Science. Comp.Phys. Comm., 147, 71, 2002.
- [51] Johnson, C.E., Ridout, M.S., Cranshaw T.E., and Madsen, P.E., **Phys.Rev.**, 6, 9, 1963.
- [52] Wertheim, G.K., Buchanan, D.N.E., and Wernick, J.H., **Fe Hyperfine Fields in Iron-Cobault Alloys,**J.Appl.Phys,42, 1602, 1971.
- [53] Kohanoff,G. e Hafner, J., Ab Initio Molecular Dynamics For Liquid Metals, Phys. Rev. B,47,558, 1993.
- [54] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Knasnika, D. e Luitz, J, Wien2k: An Augmented Plane Waves+Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Institut Für Physikalische und Theoretische Chemie, Wien, Austria, 2001.

Apêndice A

Método Computacional

A.1 Implementação da base LAPW no código WIEN2k

Este apêndice tem como objetivo esclarecer a metodologia utilizada para os cálculos desta monografia.

As funções de base mais comuns para representar o comportamento dos elétrons em um sólido são as ondas planas. Contudo, em regiões próximas ao núcleo ocorrem fortes oscilações tornando o uso dessa base inviável. Para resolver tal problema, usa-se a teoria dos pseudopotenciais (3.3.1) ou um conjunto misto de funções de base denominado de métodos *all electron (AE)*. Estes dois métodos são primordiais para a resolução de cálculos, de primeiros princípios, em um sistema de muitos corpos[53].

O método LAPW discutido na seção (3.4) é usado em vários pacotes computacionais, inclusive no código WIEN2k, o qual serviu para os cálculos desta monografia [50]. Este código é constituído de diversos programas independentes que realizam tarefas interligadas. A seguir serão caracterizados cada um desses programas, especificando a contribuição de cada um na realização dos cálculos de primeiros princípios. Primeiramente, temos os que inicializam os cálculos (NN, SGROUP, SYMME-TRY, LSTART, KGEN e DSTART) e os outros que fazem parte do ciclo autoconsistente (LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE e MIXER)[54].

No início do cálculo, temos um arquivo de entrada contendo o parâmetro de rede, as posições e a espécie atômica que compõem o sólido. Métodos *ab-initio* não contêm as informações das propriedades já conhecidas do material.

Portanto, após o preparo do arquivo de entrada, o processo pra rodar o cálculo é descrito da seguinte forma:

 NN- Este programa serve para calcular a distância dos vizinhos de todos os átomos e verificar se ocorreu superposição das esferas atômicas. E também mostra se os átomos de um mesmo tipo foram estabelecidos corretamente.

- SGROUP- Determina o grupo espacial de simetria da estrutura no arquivo de entrada.
- SYMMETRY- É o responsável por gerar as operações de simetria e calcular valores de l e m para a expansão da densidade eletrônica.
- LSTART- Calcula a densidade eletrônica dos átomos livres usada no programa DSTART, e mostra como os diferentes orbitais serão tratados. Para isso, ele necessita que uma energia de corte seja estabelecida para determinar quais serão os elétrons de valência e quais serão os elétrons de caroço, estes têm valores de energia menores do que a energia de corte, e aqueles energias maiores.

Com a execução desses programas, podemos estabelecer dados com valores padrões que devem ser analisados minuciosamente, pois eles são fundamentais para a sequência dos cálculos, como, por exemplo, o LSTART que tem um arquivo de vários parâmetros a respeito da convergência do cálculo.

Um parâmetro importante é o $R_{mt}xK_{max}$, pois é ele que define o tamanho da base utilizada, estabelecendo, portanto, a precisão dos cálculos. Este parâmetro possui valores entre 5 e 9 (na base APW+lo) ou entre 6 e 10 (na base LAPW). O termo R_{ml} é o raio da menor esfera *muffin-tin* da célula cristalina. O termo K_{max} é o raio de corte no espaço recíproco. Todos os vetores da rede recíproca que estão contidos na esfera de raio K_{max} farão parte do conjunto de base.

Outro parâmetro importante a ser analisado é o l_{max} , ele determina a quantidade de harmônicos esféricos permitidos para as funções atômicas dentro das esferas *muffin-tin*.

- KGEN- É o programa responsável por gerar os vetores de onda,k, na parte irredutível da zona de Brillouin e pedirá o número de pontos para a realização dos cálculos que é particular em cada sistema.
- DSTART- Gera a densidade eletrônica cristalina inicial através da superposição de densidades eletrônicas dos átomos que constituem o sistema, calculadas anteriormente no LSTART.

Após a execução dos programas é feita uma análise dos dados, o ciclo autoconsistente para a solução das equações de Kohn e Sham pode, enfim, ser rodado. O ciclo é repetido até atingir o critério de convergência especificado pelo usuário.

Os programas executados no ciclo autoconsistente são:

 LAPW0- A densidade calculada pelo DSTART é usada para construir o potencial efetivo. O potencial total será calculado a partir do potencial coulombiano e do potencial de troca e correlação.

- LAPW1- É responsável por montar a Hamiltoniana e as matrizes de *overlap* e determina através do processo de diagonalização os autovetores e autovalores. Este processo é o que mais demanda tempo no cálculo computacional.
- LAPW2- Realiza o cálculo da energia de Fermi e uma nova densidade eletrônica do cristal é encontrada, fazendo uma integração para todos os pontos k na primeira zona de Brillouin e em todos os estados ocupados.
- LCORE- Encontra os autovalores da parte esférica do potencial e as correspondentes densidades de estados de caroço, além de ajustar os níveis de energia dos elétrons de caroço.
- MIXER- Este programa é responsável por misturar as densidades eletrônicas dos elétrons de caroço e dos elétrons de valência para a determinação de uma nova densidade do cristal,rodando até o critério de convergência adotado pelo usuário ser atingido.

A relaxação de todas as estruturas estudadas nesta monografia foram realizadas no código computacional VASP. Utilizamos o código WIEN2k como input para a realização dos cálculos de campo hiperfino (B_{hf}) .

Para a relização de tais cálculos, a estrutura é relaxada no VASP. Todavia, ainda é necessário alguns parâmetros como $R_{mt}xK_{max}$, R_{ml} , a energia de corte (E_{cut}) e os pontos k para rodar os cálculos sem problemas no código WIEN2k.

A amostragem de pontos k foi de 3 x 3 x 2 no esquema de Monkhorst e Pack e o parâmetro $R_{mt}xK_{max}$ foi equivalente a 7. A energia de corte, E_{cut} , foi de -7.0 Ry. O potencial de troca e correlação adotado foi o GGA-PBE.