

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE LIGAS ORDENADAS DE Fe-Ni

Dissertação submetida à Universidade
Federal de Santa Catarina para
obtenção do grau de mestre em
Ciências, tendo como orientador o
Professor Doutor Carlos Alberto Kuhnen

FLORIANÓPOLIS
S.C.-BRASIL
ABRIL-1993

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE LIGAS ORDENADAS DE Fe-Ni

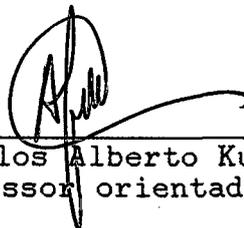
José Bohland Filho

Esta dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, Especialidade em Física e aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação



Dr. Wagner Figueiredo
coordenador do curso

Banca Examinadora:



Dr. Carlos Alberto Kuhnen
professor orientador

Dr. Edison Zacarias da Silva



Dr. Clederson Paduani

FLORIANÓPOLIS
1993

AGRADECIMENTOS

Ao professor Kuhnen pela sua amizade e orientação na realização deste trabalho.

Ao colega Antonio Vanderlei pelas valiosas discussões sobre o trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física.

À Mônica.

RESUMO

Neste trabalho, utilizando o método Linear de Orbitais Muffin-Tin, calculou-se a estrutura eletrônica de ligas ordenadas Fe-Ni, a saber Fe_3Ni , FeNi e FeNi_3 .

Através deste cálculo, obtivemos informações sobre a estabilidade destes compostos, sua magnetização e densidade de estados (DOS). Fizemos também um cálculo das propriedades térmicas para os compostos Fe_3Ni e Fe_3Pd , podendo assim calcular seus coeficientes de expansão térmica e módulo de compressibilidade, à temperatura ambiente.

ABSTRACT

In this work, using the Linear Muffin-Tin Orbitals method, we calculated electronic properties of ordered Fe-Ni alloys, in particular Fe_3Ni , FeNi e FeNi_3 .

Using this calculation, we obtained informations about the stability of these compounds, their magnetization and density of states (DOS). We also performed calculations for the thermals properties of the compounds Fe_3Ni and Fe_3Pd , to obtain their thermal expansion coefficient and Bulk modulus at room temperature.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	1
II. O MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN	4
II.1. Histórico	4
II.2. Métodos Lineares	5
II.3. Aproximação das esferas atômicas para o LMTO	10
II.3.1. Aproximação de esferas atômicas	10
II.3.2. Hamiltoniana e matriz de superposição	13
II.3.3. Densidade de estados e de carga	16
II.3.4. Parâmetros fundamentais	18
II.4. Vários átomos na célula primitiva	20
III. PROPRIEDADES COESIVAS	27
III.1. Introdução	27
III.2. Estabilidade	27
III.3. Resultados	28
III.4. Conclusão	35
IV. ESTRUTURA ELETRÔNICA	37
IV.1. Introdução	37
IV.2. Resultados	38
IV.2.1. Resultados para o FeNi_3	38
IV.2.2. Resultados para o FeNi	44
IV.2.3. Resultados para o Fe_3Ni	47
V. PROPRIEDADES TÉRMICAS	60
V.1. Introdução	60
V.2. Modelos teóricos	60
V.3. Resultados	66
VI. CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O conhecimento da distribuição eletrônica nos sólidos é de grande valia na obtenção de algumas propriedades físicas dos mesmos, compostos por um conjunto de elétrons interagentes e sujeitos a um campo eletrostático periódico devido aos núcleos. Como este é um problema de infinitos férmions interagentes, é preciso utilizar algumas aproximações.

Uma primeira aproximação é a de Born-Oppenheimer que consiste em tratarmos os elétrons e núcleos separadamente (estes primeiramente fixos), permitindo assim o cálculo da energia do estado fundamental como função das posições nucleares que, por sua vez, é usada como energia potencial para o movimento dos núcleos. Mesmo assim, ainda temos o problema dos infinitos férmions interagentes onde usamos a aproximação de um elétron, que consiste em resolvermos a equação de Schrödinger para um elétron sujeito a um campo médio dos outros elétrons mais o campo dos núcleos. Esse campo médio dos elétrons é determinado pela distribuição da carga eletrônica mais correções para efeitos de correlação e troca.

Mesmo com o uso destas aproximações, a solução do problema só se tornou factível através do advento de computadores de grande porte, além do surgimento dos métodos lineares^{1,2} para o cálculo da estrutura de bandas dos sólidos. A vantagem dos métodos lineares advém do fato deles serem de primeiros princípios além de computacionalmente rápidos e eficientes, fornecendo as propriedades do estado fundamental. Neste trabalho, utilizamos o método Linear de Orbitais Muffin-Tin (LMTO)^{1,2} com a Aproximação de Esferas Atômicas (ASA), para o cálculo da estrutura de bandas dos sólidos, método esse que será apresentado no segundo capítulo, assim como um breve histórico sobre o surgimento destes

métodos.

O Método Linear de Orbitais Muffin-Tin foi aplicado no estudo das ligas ordenadas de Fe-Ni para a obtenção de suas propriedades magnéticas e eletrônicas. A escolha das ligas, FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni , deve-se ao fato destas já terem sido objeto de estudo por outros autores (o que permite comparar resultados) e terem propriedades físicas de interesse tecnológico. Será também possível obtermos uma compreensão clara da influência da concentração do níquel na energia de formação e magnetização destes compostos.

Para a realização destes cálculos foram feitas algumas aproximações que agilizam a obtenção dos resultados, devido ao menor tempo computacional exigido, mas que não afetam de forma relevante os resultados. A primeira destas considerações foi desprezarmos os efeitos relativísticos, uma vez que é conhecido que para átomos com $Z < 50$, estes efeitos não exercem papel importante. Como segunda consideração, supomos a densidade de carga esféricamente simétrica no interior das esferas muffin-tin (ou esferas de Wigner-Seitz) e nula na região intersticial onde o potencial é tomado como constante. Finalmente utilizamos a aproximação da densidade local para a inclusão de efeitos de correlação e troca, uma vez que estes efeitos não podem ser desprezados em sistemas de muitos elétrons interagentes, pois cumprem um papel importante para o potencial efetivo no modelo de um elétron.

No capítulo III, utilizando o método apresentado no capítulo II, é feito um cálculo das propriedades coesivas das ligas ordenadas Fe-Ni onde obtemos informações sobre a estabilidade destes compostos, assim como os seus parâmetros de rede de equilíbrio para as fases ferromagnética e paramagnética, resultados estes que são utilizados no capítulo IV no estudo da magnetização, da transferência de carga e da

densidade de estados (DOS) no parâmetro de rede de equilíbrio.

Devido ao colapso do momento magnético que ocorre para o composto Fe_3Ni , quando da sua compressão, é calculada a sua densidade de estados (DOS) também no colapso para termos uma compreensão clara da redistribuição eletrônica.

No capítulo V é feito um cálculo sobre as propriedades térmicas dos compostos Fe_3Ni e Fe_3Pd (aqui utilizamos os dados obtidos por C. A. Kuhnen) usando um sistema de dois níveis, uma vez que a diferença entre as energias dos estados ferromagnético e não magnético é pequena (principalmente no caso do Fe_3Ni). Utilizando o modelo que está descrito no próprio capítulo, obtemos as curvas do coeficiente de expansão térmica e módulo de Bulk a temperaturas finitas. Os resultados obtidos para os compostos nos capítulos III, IV e V são comparados com os encontrados na literatura.

Finalmente no capítulo VI, apresentamos as conclusões e possíveis limitações dos resultados aqui obtidos para um melhor refinamento do método, que permita uma melhor concordância dos resultados teóricos aos experimentais.

CAPÍTULO II - O MÉTODO LINEAR de ORBITAIS MUFFIN-TIN

II.1 Histórico

Devido a importância do conhecimento da estrutura eletrônica dos sólidos para a obtenção de suas propriedades físicas, surgiram vários métodos, chamados modernos para a sua determinação. O primeiro deles, surgiu na década de trinta nos trabalhos de Wigner e Seitz³ e Slater⁴ conhecido como método celular. Ainda na década de trinta surgiu o método da Onda Plana Aumentada (APW)⁵ que usa o potencial muffin-tin. Neste método, a função de onda na região intersticial é aproximada por uma superposição de ondas planas. O potencial muffin-tin também é utilizado no método proposto por Korringa⁶, Kohn e Rostoker⁷ chamado KKR ou método da função de Green.

O advento dos computadores, na década de 60, deu grande impulso na utilização destes métodos e apesar do APW e KKR produzirem resultados bastante precisos e usarem pequenas matrizes seculares, possuem a desvantagem destas matrizes não serem um problema de auto-valores mas sim uma função implícita não linear da energia, tendo como forma geral

$$M(E) b = 0 \quad (II.1)$$

o que leva a um tempo computacional muito grande além do que estes métodos (APW e KKR) não são transparentes para possíveis implementações e simplificações.

Outros métodos surgiram onde a equação secular é da forma de um problema de auto-valores, do tipo

$$(H-EO)\mu = 0 \quad (II.2)$$

onde H e O são as matrizes do hamiltoniano e superposição. Estes métodos usam uma base fixa de funções como o método LCAO (Combinação

Linear de Orbitais Atômicos). As desvantagens deste método residem no fato de que o conjunto de funções precisa ser muito grande além de ter uma má definição da função de onda.

O surgimento dos métodos lineares, criado por Andersen^{1-2,8-10} em 1971, mostra ser possível ter um método que use matrizes pequenas e cuja equação secular seja um problema de auto-valores, ou seja, usa o que de melhor existe em cada um dos dois tipos de métodos anteriores. Este método é uma modificação do KKR e tem o nome de método Linear de Orbitais Muffin-Tin (LMTO). Após isso, outros métodos lineares surgiram como o método de Ondas Esféricas Aumentadas (ASW)¹¹ e em 1981 surge o método APW Linear (LAPW)¹².

Estes tres últimos métodos são muito rápidos e precisos. Utilizam a aproximação do caroço que consiste em levar em consideração somente os elétrons de condução. Nas próximas seções faremos uma descrição do LMTO, que pode ser visto mais detalhadamente no livro escrito por Skriver¹³.

II.2 Métodos Lineares

Os métodos lineares empregam uma base fixa de funções, independentes da energia, obtidas de ondas parciais e fornecem soluções precisas quando aplicadas a parte muffin-tin do potencial, usando somente derivadas logarítmicas como parâmetro das funções de onda na superfície das esferas, para descrever o potencial.

Para encontrarmos uma base de funções de onda, vamos primeiramente analisar o estado de um elétron em uma esfera única e, estudar a dependência da energia da solução radial da equação de Schrödinger em um sistema esfericamente simétrico de raio S em torno de uma energia

fixa.

A equação diferencial que governa a parte radial de uma função de onda de um elétron na esfera muffin-tin de raio S é a equação radial de Schrödinger que podemos escrever como:

$$(H-E) |\psi_l(E, r)\rangle = 0 \quad (\text{II.3})$$

e definimos uma função normalizada na esfera como:

$$\phi_l(E, r) \equiv \langle \psi_l^2(E, r) \rangle^{-1/2} \psi_l(E, r) \quad (\text{II.4})$$

onde

$$\langle \psi_l^2(E, r) \rangle = \int_0^S \psi_l^2(E, r) r^2 dr \quad (\text{II.5})$$

Os métodos lineares focalizam sua atenção numa faixa de energias centradas em torno de uma energia fixa E_ν . Para cada valor de l , escolhemos $E_{\nu l}$ e usamos um conjunto base de energias independentes formada pela função radial normalizada

$$\phi_{\nu l}(r) \equiv \phi_l(E_{\nu l}, r) \quad (\text{II.6})$$

$$\dot{\phi}_{\nu l}(r) \equiv \left. \frac{\partial \phi(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_\nu} \quad (\text{II.7})$$

Sendo as derivadas logarítmicas radiais na superfície da esfera

$$D(\phi) = S \dot{\phi} / \phi \quad (\text{II.8})$$

$$D(\dot{\phi}) = S \ddot{\phi} / \dot{\phi} \quad (\text{II.9})$$

Como ϕ_l é normalizada no interior da esfera muffin-tin, temos conseqüentemente que ϕ_l e $\dot{\phi}_l$ são ortonormais. Fazendo uma expansão, em série de Taylor, da dependência da energia obtemos:

$$\phi(E, r) \cong \phi(E_\nu, r) + (E - E_\nu) \dot{\phi}(E_\nu, r) + O(E - E_\nu)^2 \quad (\text{II.10})$$

Como para metais a faixa de energia é da ordem de 1Ry em torno da energia de Fermi, esta equação converge rapidamente. Assim, nos métodos lineares focaliza-se a atenção numa faixa de energias centrada numa energia fixa $E_{\nu 1}$ ficando as funções de onda expressas em termos de uma combinação linear de ϕ_1 e $\dot{\phi}_1$.

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \psi_{nk}^i(\vec{r}) + \sum_{\vec{R}} A_{nk}^L \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}_R) + B_{nk}^L \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}_R) \quad (\text{II.11})$$

onde ψ_i são as soluções para a região intersticial, anulando-se no interior das esferas muffin-tin (MT).

Como a onda parcial $\phi_{\nu 1}(r)$ é solução para a parte MT do potencial, temos:

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef}(r)) |\phi_{\vec{R}L}(E,r)\rangle = E |\phi_{\vec{R}L}(E,r)\rangle \quad (\text{II.12})$$

onde V_{ef} (potencial efetivo) inclui a parte eletrostática dos núcleos, a densidade de carga dos outros elétrons além dos termos de correlação e troca. Este potencial é calculado autoconsistentemente no sentido clássico de Hartree-Fock¹⁴.

Para um potencial V , através da resolução da equação de Schrödinger e ocupando os auto-estados de um elétron (usando o princípio de Pauli), obtemos a densidade eletrônica

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.13})$$

onde a soma se estende sobre todos os estados ocupados e, resolvendo a equação de Poisson

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

encontramos um novo potencial $U(r)$. A este potencial, adiciona-se a parte devida aos núcleos, mais efeitos de correlação e troca. Os potenciais de correlação e troca são obtidos pelas parametrizações de von Barth-Hedin¹⁵ para ligas ferromagnéticas ou de Hedin e Lundqvist¹⁶ para cálculos paramagnéticos. Diferenciando a equação II.12 em relação a energia, no ponto $E=E_\nu$, temos:

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef} - E_\nu) |\phi_{RL}\rangle = 0 \quad (\text{II.15})$$

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef} - E_\nu) |\dot{\phi}_{RL}\rangle = |\phi_{RL}\rangle \quad (\text{II.16})$$

Para explicitarmos as matrizes A e B da expansão II.11, procuramos uma combinação linear de ϕ e $\dot{\phi}$ que se iguale (contínua e diferencialmente), na superfície da esfera, a uma dada função radial que tenha uma derivada logarítmica D, queremos então que

$$\Phi(D,r) = \phi(r) + W(D)\dot{\phi}(r) \quad (\text{II.17})$$

tenha a mesma derivada ou seja, $S \dot{\phi} / \phi = D$ (S =raio da esfera) que nos fornece:

$$W(D) = -\frac{\phi (D - D\{\phi\})}{\dot{\phi} (D - D\{\dot{\phi}\})} \quad (\text{II.18})$$

onde $D\{\phi\}$ e $D\{\dot{\phi}\}$ são dadas nas equações II.8 e II.9 avaliadas em $r=S$.

Nesta expressão, existem apenas 3 parâmetros independentes, uma vez que das equações II.15 e II.16 e da segunda identidade de Green, obtemos a relação wronskiana

$$S \phi \dot{\phi} (D\{\phi\} - D\{\dot{\phi}\}) = 1. \quad (\text{II.19})$$

Substituindo as equações II.18 e II.19 na equação II.17 (calculada em $r=S$) chegamos a:

$$\Phi(D,S) = [S\phi(D-D(\phi))]^{-1} \quad (\text{II.20})$$

Ao invés de usarmos as amplitudes $\phi(S)$ e $\dot{\phi}(S)$ podemos escolher dois números D_+ e D_- e adotar como parâmetros do potencial

$$W_+ \equiv W(D_+) \quad W_- \equiv W(D_-) \quad (\text{II.21})$$

$$\Phi_+ \equiv \Phi(D_+, S) \quad \Phi_- \equiv \Phi(D_-, S)$$

cuja relação wronskiana é dada por:

$$S(D_+ - D_-)\Phi_+\Phi_- = W_- - W_+ \quad (\text{II.22})$$

Apenas estamos introduzindo aqui os parâmetros potenciais, os quais serão discutidos mais tarde, juntamente com os valores D_+ e D_- escolhidos.

Obteremos agora uma estimativa da energia $E(D)$ (função inversa de $D(E)$), usando uma função ensaio $\Phi(D)$ e o princípio variacional, logo

$$E(D) = \langle \Phi | -\nabla^2 + V_{ef} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (\text{II.23})$$

Usando II.15 e II.16 obtemos

$$E(D) \cong E_{\nu l} + \frac{W(D)}{1 + W^2(D) \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle} + O(\epsilon^3) \quad (\text{II.24})$$

onde

$$\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle \equiv \int_0^s \phi_{\nu l}^2(r) r^2 dr \quad (\text{II.25})$$

e $\epsilon = E - E_{\nu l}$. Pela equação II.17 vemos que Φ é correta até primeira ordem em ϵ enquanto que $E(D)$ é correta até terceira ordem. $E(D)$ é uma

função unívoca de D e esta confinada entre:

$$E_{\nu l} - 1/2 \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2} \leq E(D) \leq E_{\nu l} + 1/2 \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2} \quad (\text{II.26})$$

de largura $\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2}$ que é a janela de energia (para cada l) nas quais a equação II.17 é válida até primeira ordem. Por ser fisicamente transparente e independente de $E_{\nu l}$, tomamos $\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2}$ como um dos parâmetros fundamentais que serão melhor discutidos na próxima seção.

II.3 Aproximação das Esferas Atômicas para o Método Linear de Orbitais Muffin-Tin

II.3.1 Aproximação das esferas atômicas

Como já vimos, a aproximação MT para o potencial fornece bons resultados porém, uma aproximação mais acurada é obtida quando aniquilamos a região intersticial. Esta aproximação foi denominada Aproximação de Esferas Atômicas (ASA)⁴ e consiste em aumentarmos as esferas MT, centradas nos átomos, de sorte que o seu volume seja igual ao do poliedro do sólido (chamadas esferas de Wigner-Seitz). Aqui desprezamos a pequena superposição entre as esferas e, para sólidos com um átomo na cela primitiva podemos obter o raio S da esfera pela relação

$$(4/3)\pi S^3 = \Omega \quad (\text{II.27})$$

onde Ω é o volume do poliedro de Wigner-Seitz. O potencial é tomado como esférico simétrico no interior das esferas sendo zero na superfície das mesmas

$$V(r) = \begin{cases} V(r) - V_{mtz} & r \leq s \\ 0 & r \geq s \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

onde V_{mtz} é o zero do potencial.

Resolvemos agora a equação de Schrödinger

$$(-\nabla^2 + V(r) - E) \psi_{\mathbf{L}}(\vec{r}, E) = 0 \quad (\text{II.29})$$

no interior da esfera, usando

$$\psi_{\mathbf{L}}(\vec{r}, E) = i y_{\mathbf{L}}^l(\hat{r}) \psi_l(r, E) \quad (\text{II.30})$$

devido a simetria esférica, sendo $y_{\mathbf{L}}(\hat{r})$ os harmônicos esféricos como definidos em Condon e Shortley¹⁷, ficando a parte radial da equação II.29 escrita como

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r \psi_l(r, E) = 0 \quad (\text{II.31})$$

Desejamos agora obter uma base de funções que sejam independentes da energia, em torno de uma energia fixa $E_{R \gg L}$ (equação II.10) e que a função de onda (orbital MT) em uma esfera centrada em \vec{R} , tenha um raio que seja ortogonal aos estados de caroço no interior da esferas vizinhas, centradas em \vec{R}' . Isto nos assegura que os autovalores obtidos não convergem para valores de caroço. O raio é escolhido como tendo energia cinética zero e é solução da equação de Laplace.

O orbital MT deve ter então um raio proporcional a $r^{-l-1} y_{\mathbf{L}}^l(\hat{r})$ (solução assintótica da equação de Laplace) e ser da forma $\Phi_{\mathbf{L}} = i y_{\mathbf{L}}^l(\hat{r}) \Phi_l(D, r)$ no interior da esfera.

Escolhemos agora os números $D_+ = 1$ e $D_- = -l-1$, já que as soluções variam com r^l ($r < S$) e r^{-l-1} ($r > S$). Uma vez que no interior de qualquer esfera vizinha, deslocada de \vec{R} , o orbital é uma combinação linear de funções ϕ que se unem contínua e diferenciavelmente, em $r=S$ a $\psi_{\mathbf{L}}$, os coeficientes desta combinação linear (a menos de um fator de

normalização) são os mesmos da expansão de $r^{-l-1} i^l y_l(\hat{r})$ em soluções regulares $|\vec{r} - \vec{R}|^{l'} i^{l'} y_{L'}(\hat{r})$ da equação de Laplace, ficando a parte radial do orbital MT escrita como:

$$\psi_{L'}(r) = \begin{cases} \Phi_{L'}(-l-1, r) & r \leq S \\ \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} \Phi_{L'}(-l-1) & r > S \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

O aumento do orbital nas outras esferas vem da expansão de $(s/r)^{l+1} y_L(\hat{r})$ e portanto o rabo do orbital no interior das esferas é:

$$- \sum_{L'} \frac{\Phi_{L'}(l', \vec{r}_R) \Phi_{L'}(-l-1)}{2(2l'+1) \Phi_{L'}(l')} S_{\vec{O}L', \vec{R}L} \quad (\text{II.33})$$

onde os coeficientes $S_{\vec{O}L', \vec{R}L}$, vem da expansão do potencial multipolar estático

$$\left[\frac{S}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]^{l+1} i^l y_L(\hat{r}) = - \sum_{L'} \left[\frac{r}{S} \right]^{l'} y_{L'}(\hat{r}) \frac{S_{\vec{R}L', \vec{O}L}}{2(2l'+1)} \quad (\text{II.34})$$

sendo as constantes $S_{\vec{R}L', \vec{O}L}$ denominadas constantes de estrutura canônica, assim chamadas por independerem da energia, do potencial ou do volume atômico. A matriz S tem elementos

$$S_{\vec{R}'L', \vec{R}L} = (4\pi)^{1/2} g_{L'L} \left(\frac{\vec{R}' - \vec{R}}{S} \right)^{-\lambda-1} (i^\lambda y_{L'\mu}(\hat{R}' - \hat{R}))^* \quad (\text{II.35})$$

sendo hermitiana. Aqui temos que $\lambda = l'+1$ e $\mu = m' - m$, com os coeficiente $g_{L'L}$ dados por

$$g_{L'L} \equiv \frac{-2(2\lambda-1)!! (2\lambda+1)^{1/2}}{(2l'-1)!! (2l-1)!!} C_{L'L}^\lambda \quad (\text{II.36})$$

onde os coeficientes de Gaunt são:

$$C_{L'L}^\lambda = \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1} \right)^{1/2} \int d\hat{r} y_{\lambda\mu}(\hat{r}) y_{l'm'}^*(\hat{r}) y_{l'm}(\hat{r}) . \quad (\text{II.37})$$

Mais adiante, na seção II.4, derivamos a expressão para $S_{\vec{a}'L'\vec{a}L}^{\vec{k}}$ para mais de um átomo na cela primitiva, e abordamos algumas de suas propriedades.

II.3.2 Hamiltoniana e matriz de superposição

Iremos agora obter os elementos de matriz $H_{L'L}^k$ e $O_{L'L}^k$, que após a diagonalização fornecem autovalores e autovetores correspondentes a estrutura de bandas de um sólido com um átomo na cela primitiva. Para isso devemos primeiro observar que a soma de Bloch dos orbitais

$$\psi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_L(\vec{r} - \vec{R}) \quad (\text{II.38})$$

tem uma expansão em torno da origem que pode ser expressa em termos da expansão de um centro,

$$\psi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_L(-l-1, \vec{r}) - \sum_{L'} \frac{\Phi_L(l', \vec{r})}{2(2l'+1)} \frac{\Phi_L(-l-1) S_{L'L}^{\vec{k}}}{\Phi_L(l')} \quad (\text{II.39})$$

onde o primeiro termo refere-se a contribuição de $R=0$ e o segundo é a soma dos raios dos orbitais dos sítios vizinhos. As constantes $S_{L'L}^{\vec{k}}$ também são obtidas por meio da expansão de um centro,

$$\sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\frac{r-R}{s}\right)^{-l-1} Y_L(\hat{r}) = - \sum_{L'} \frac{i^{l'}}{2(2l'+1)} \left(\frac{r}{s}\right)^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) S_{L'L}^{\mathbf{k}} \quad (\text{II.40})$$

e são obtidas mais adiante. Usando $\psi_L^{\mathbf{k}}$ na expressão II.39 calculamos os elementos da matriz de Superposição

$$\langle \psi_L^{\mathbf{k}} | \psi_L^{\mathbf{k}} \rangle = \langle \Phi_{L, -\Sigma_L} | \Phi_{L, -\Sigma_L} \rangle \quad (\text{II.41})$$

simbolizamos o segundo termo da equação II.39 por Σ_L . Sabendo da ortogonalidade das funções harmônicas esféricas $Y_L(\hat{r})$ e as propriedades das funções radiais ϕ e $\dot{\phi}$ e, usando a relação II.22 na forma

$$\phi_{l^{(\pm)}} = \frac{w_{l^{(-)}} - w_{l^{(+)}}}{(2l+1) s \Phi_{l^{(-)}}} \quad (\text{II.42})$$

bem como colocando os elementos de matriz na forma,

$$\tau_{L'L}^{\mathbf{k}} = \left(\frac{s}{2}\right)^{1/2} \phi_{l^{(-l-1)}} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \left(\frac{s}{2}\right)^{1/2} \phi_{l^{(-l-1)}} \quad (\text{II.43})$$

obtemos os elementos de matriz,

$$\langle \psi_L^{\mathbf{k}} | \psi_L^{\mathbf{k}} \rangle = 1 + \omega_{l^{(-l-1)}}^2 \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle - \left[\frac{1 + \omega_{l^{(l)}} \omega_{l^{(-l-1)}} \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle}{\omega_{l^{(l-1)}} - \omega_{l^{(l)}}} + \frac{1 + \omega_{l^{(l)}} \omega_{l^{(-l-1)}} \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle}{\omega_{l^{(-l-1)}} - \omega_{l^{(l)}}} \right] \tau_{L'L}^{\mathbf{k}} + \sum_{L''} \tau_{L'L''}^{\mathbf{k}} \frac{1 + \omega_{l''^{(l'')}} \langle \dot{\phi}_{\nu l''}^2 \rangle}{(\omega_{l''^{(-l''-1)}} - \omega_{l''^{(l'')}})} \tau_{L''L}^{\mathbf{k}} \quad (\text{II.44})$$

Para calcularmos $H_{L'L}^{\mathbf{k}}$ devemos usar as equações II.15 e II.16 assim:

$$\langle \psi_L^{\mathbf{k}} | H - E_{\nu l} | \psi_L^{\mathbf{k}} \rangle \equiv \langle \Phi_{L, -\Sigma_L} | H - E_{\nu l} | \Phi_{L, -\Sigma_L} \rangle \quad (\text{II.45})$$

pode ser obtido com o procedimento anterior,

$$H_{L \cdot L}^{\vec{k}} = \omega_{l(-l-1)} \left[1 + \frac{\psi \cdot (l \cdot)}{\omega_{l \cdot (l \cdot - 1)} \omega_{l \cdot (l \cdot)}} + \frac{l(l)}{\omega_{l(-l-1)} \omega_{l(l)}} \right] \times$$

$$\times \tau_{L \cdot L}^{\vec{k}} + \sum_{L \cdot L \cdot L \cdot} \tau_{L \cdot L \cdot L \cdot}^{\vec{k}} \frac{\omega_{l \cdot \cdot} (l \cdot \cdot)}{(\omega_{(-l \cdot - 1)} \omega_{l \cdot \cdot})} \tau_{L \cdot \cdot L}^{\vec{k}} \quad (\text{II.46})$$

vemos que $H_{L \cdot L}^{\vec{k}}$ são elementos constituídos de termos proporcionais a τ^0 , τ^1 e τ^2 . Observando os resultados II.44 e II.46, vemos que a grande vantagem do método linear é o tamanho reduzido da matriz a ser diagonalizada, a qual depende de l , ou seja, a dimensão da matriz é $(l_{\max} + 1)^2$ onde l_{\max} é o maior número quântico orbital adotado. Além disso a equação secular fica expressa em termos de fatores que dependem somente da estrutura cristalina, expressa pelas constantes de estrutura $S_{L \cdot L}^{\vec{k}}$, onde está a dependência com o vetor de onda \vec{k} e fatores que dependem somente do potencial e do volume das esferas atômicas (que são os parâmetros do potencial).

Já que determinamos os autovalores $E_n(\vec{k})$ e autovetores $a_{nL}^{\vec{k}}$, construiremos as funções de onda correspondentes ao n -ésimo autovalor em cada ponto \vec{k} .

$$\psi_{n\vec{k}}^{\vec{r}} = \sum_L \psi_{nL\vec{k}}^{\vec{r}} \quad (\text{II.47})$$

Fazemos uma decomposição em sua projeção l ,

$$\psi_{nL\vec{k}}^{\vec{r}} = a_{nL}^{\vec{k}} \psi_L^{\vec{k}} \quad (\text{II.48})$$

sendo $\psi_L^{\vec{k}}$ obtida da expansão de um centro (II.4.12). Usando a expansão em ϕ e ϕ escrevemos $\psi_{nL\vec{k}}^{\vec{r}}$ como:

$$\psi_{nL\vec{k}}^{\vec{r}} = A_{n\vec{k}}^L \phi_{\nu L}^{\vec{r}} + B_{n\vec{k}}^L \phi_{\nu L}^{\vec{r}} \quad (\text{II.49})$$

com

$$\phi_{\nu L}(\vec{r}) \equiv i^l y_L(\hat{r}) \phi_{\nu l}(r) \quad (\text{II.50})$$

$$\dot{\phi}_{\nu L}(\vec{r}) \equiv i^l y_L(\hat{r}) \dot{\phi}_{\nu l}(r) \quad (\text{II.51})$$

sendo os coeficientes dados por:

$$A_{n\vec{k}}^L = a_{nL}^{\vec{k}} - \sum_{L'} \frac{a_{nL}^{\vec{k}} \cdot \tau_{LL'}^{\vec{k}}}{w_l^{(l-1)} - w_l^{(l)}} \quad (\text{II.52})$$

$$B_{n\vec{k}}^L = a_{nL}^{\vec{k}} \omega_{l(-l-1)}^{-} \sum_{L'} \frac{\omega_{l(l)} a_{nL}^{\vec{k}}}{\omega_{l(-l-1)} - \omega_{l(l)}} \quad (\text{II.53})$$

onde usamos II.42 e II.43.

II.3.3 Densidade de Estados e de Carga

Vamos efetuar agora a seguinte integral sobre a esfera

$$C_{nl}^{\vec{k}} = \langle \psi_{nL\vec{k}} | \psi_{nL\vec{k}} \rangle \quad (\text{II.54})$$

$$C_{nl}^{\vec{k}} = \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle |A_{n\vec{k}}^L|^2 + \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle |B_{n\vec{k}}^L|^2 + \langle \phi_{\nu l} | \dot{\phi}_{\nu l} \rangle \langle A_{nL}^L * B_{nL}^L + B_{nL}^L * A_{nL}^L \rangle \quad (\text{II.55})$$

Como ϕ e $\dot{\phi}$ são ortogonais:

$$C_{nl}^{\vec{k}} = \left[|A_{n\vec{k}}^L|^2 + \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle |B_{n\vec{k}}^L|^2 \right] \quad (\text{II.56})$$

a densidade de estados projetada é:

$$N_l(E) = \sum_{\vec{n}\vec{k}} \langle \psi_{nL\vec{k}} | \psi_{nL\vec{k}} \rangle \delta(E - E_n(\vec{k})) \quad (\text{II.57})$$

logo escrevemos;

$$N_l(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{Bz} d^3k C_{nl}^{\vec{k}} \delta(E - E_n(\vec{k})) \quad (\text{II.58})$$

onde o resultado é por spin e Ω é o volume da célula primitiva.

A soma dos coeficientes $C_{nl}^{\vec{k}}$ é unitária, pois $\{ \psi_{n\vec{k}} \}$ é um conjunto ortonormal

$$\langle \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) | \psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (\text{II.59})$$

Sabendo que $\psi_{nL\vec{k}}(\vec{r}) = A_{n\vec{k}}^L \phi_{\nu L}(\vec{r}) + B_{n\vec{k}}^L \dot{\phi}_{\nu L}(\vec{r})$

$$\langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \sum_L \left[|A_{n\vec{k}}^L|^2 + \langle \dot{\phi}_{\nu L} | \dot{\phi}_{\nu L} \rangle |B_{n\vec{k}}^L|^2 \right] = 1 \quad (\text{II.60})$$

logo usando II.56

$$\sum_l C_{nl}^{\vec{k}} = 1 \quad (\text{II.61})$$

Para realizarmos cálculos autoconsistentes precisamos da densidade

de carga eletrônica,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.62})$$

na qual efetuamos uma média esférica. Usando II.47 e II.49, vem para cada spin

$$\begin{aligned} \rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l}^L \{ |A_{n\vec{k}}^L|^2 \phi_{\nu l}^2(r) + |B_{n\vec{k}}^L|^2 \phi_{\nu l}^2(r) + \\ + 2\text{Re} \left[A_{n\vec{k}}^L B_{n\vec{k}}^{L*} \phi_{\nu l}(r) \phi_{\nu l}(r) \right] \} \quad (\text{II.63}) \end{aligned}$$

fazendo a integral vem,

$$4\pi \int \rho(r) r^2 dr = \sum_l \int_0^{E_F} N_l(E) dE = \sum_l n_l \quad (\text{II.64})$$

o resultado é por spin, onde n_l é o número de elétrons na banda l

II.3.4 Parâmetros Fundamentais

Já foi visto que a parte dependente do potencial, na estrutura de bandas, pode ser parametrizada pelas funções $D_{\nu l}(\phi)$, $\phi_{\nu l}$, $\phi_{\nu l}$ e $\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle$, que vão descrever a função $D(E)$ e sua inversa $E(D)$ em uma faixa $(D_{\nu l}, E_{\nu l})$. Escolhemos agora os parâmetros fundamentais que são fisicamente mais fáceis de se entender, dependem pouco da escolha de $E_{\nu l}$ e variam sistematicamente ao longo da Tabela periódica^{19,18}. Citamos agora os parâmetros fundamentais:

$$\omega_{l(-)} \equiv \omega_{l(-l-1)}$$

$$S\Phi_{l(-)}^2 \equiv S\Phi_{l(-l-1)}^2 \quad (\text{II.65})$$

$$\frac{\Phi_{l(-)}}{\Phi_{l(+)}} \equiv \frac{\Phi_{l(-l-1)}}{\Phi_{l(l)}}$$

As relações com os parâmetros iniciais são:

$$\omega_{l(-)} = - \frac{\phi_{\nu l} \quad -l-1 \quad - \quad D_{\nu l}}{\phi_{\nu l} \quad -l-1 \quad - \quad D_{\nu l}} \quad (\text{II.66})$$

$$S\Phi_{l(-)}^2 = S \left[\phi_{\nu l} \quad \frac{D_{\nu l} \quad -D_{\nu l}}{-l-1-D_{\nu l}} \quad - \right]^2 \quad (\text{II.67})$$

$$\frac{\Phi_{l(-)}}{\Phi_{l(+)}} = \frac{D_{\nu l} - 1}{D_{\nu l} + l + 1} \quad (\text{II.68})$$

onde $D_{\nu l} \equiv D(\phi_{\nu l}) \equiv S\phi_{\nu l} / \phi_{\nu l}$ e $D_{\nu l} \equiv D(\phi_{\nu l})$, sendo as funções avaliadas em $r = S$. Vamos fazer algumas aproximações para melhor entender fisicamente os parâmetros acima; $\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle^{1/2}$ representa a largura da janela de energia, para a qual é válida a expansão II.17 de primeira ordem em $E - E_{\nu l}$, a qual fornece as energias $E(D)$ válidas até terceira ordem em $E - E_{\nu l}$. Efetuando-se uma estimativa de segunda ordem em II.24 vem,

$$E_{cl} = E_{\nu l} + \omega_{l(-)} \quad (\text{II.69})$$

e entendemos $\omega_{l(-)}$ como uma estimativa de 2^a ordem na posição do centro da banda l relativa a $E_{\nu l}$.

Agora para entendermos os parâmetros $S\Phi_{l(-)}^2$ e $\Phi_{l(-)}/\Phi_{l(+)}$ efetuaremos algumas aproximações em $H_{L,L}^K$ e $O_{L,L}^K$ dados em II.46 e II.42. A matriz S com elementos $S_{l'n',ln}^k$ pode ser transformada unitariamente numa representação LI onde a matriz é diagonal por

blocos. Daí tiramos que os $2l+1$ elementos $S_{li}^{\vec{k}}$ de cada sub-bloco formam bandas canônicas chamadas de puras por Andersen¹⁸. Agora, se desprezamos a hibridização $S_{l'n',ln}^{\vec{k}}=0$ para $l=l'$ e tomando as equações II.42 e II.46 até a 2ª ordem em $E-E_{vl}$, obtemos para cada l ,

$$E_{nl}(\vec{k}) \cong E_{cl} - E_{vl} + 2 \frac{S_{l(-)}^{\vec{k}} S_{li}^{\vec{k}}}{1 - \beta_l S_{li}^{\vec{k}}} \quad (\text{II.70})$$

com $\beta_l \equiv \Phi_{l(-)} / 2(2l+1)\Phi_{l(-)}$

assim, a aproximação obtida para $E_{nl}(\vec{k})$ nos deixa ver que a estrutura de banda de energia fica determinada pela constante de estrutura canônica não hibridizada, através de um reescalonamento dado por $S_{l(-)}^{\vec{k}}$ e de uma distorção feita pelos parâmetros $\Phi_{l(-)}/\Phi_{l(+)}$. Os parâmetros β_l nos dão uma medida de quanto as bandas canônicas são destorcidas quando da passagem para uma banda de energia.

II.4 VARIOS ATOMOS NA CÉLULA PRIMITIVA

Colocamos agora vários átomos na cela primitiva, e verificamos as alterações no método linear de orbitais MUFFIN-TIN. Começaremos analisando quando as esferas M.T. não se superpõem, isto é, na região intersticial quando o potencial é considerado constante e igual a V_{mtz} . Ficamos então com a equação:

$$\left[\frac{-d^2 + l(l+1) - K^2}{dr^2 r^2} \right] r \psi_l(k, r) = 0 \quad (\text{II.71})$$

onde $K^2 = E - V_{mtz}$.

A solução desta equação são as funções esféricas de Bessel $j_l(r, r)$

e de Neumann $n_l(\kappa r)$. Escolhemos os raios dos orbitais M.T. como proporcionais as funções n_l . As funções de Neumann satisfazem a expansão¹⁹

$$n_L(\kappa, \vec{r}-\vec{Q}) = 4\pi \sum_{L', L''} c_{LL'L''} j_{L'}(\kappa, \vec{r}-\vec{Q}) n_{L''}(\kappa, \vec{Q}-\vec{Q}') \quad (\text{II.72})$$

sendo avaliadas no interior da esfera centrada em Q e que passa por Q', ou seja, para $|\vec{r}-\vec{Q}| < |\vec{Q}-\vec{Q}'|$ os coeficientes são

$$c_{LL'L''} = \int y_L(\hat{r}) y_{L'}^*(\hat{r}) y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} = \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} c_{L'L}^{L''} \quad (\text{II.73})$$

sendo tabelados¹⁷ e anulando-se para m'' diferente de $m'-m$.

Agora vamos expandir as $n_L(\kappa, \vec{r}-\vec{Q})$ em torno do sítio centrado em Q' no limite $\kappa \rightarrow 0$. Este limite é o usado na aproximação das esferas atômicas. As funções de Neumann são dadas por²⁰

$$\begin{aligned} n_L(\kappa, \vec{r}-\vec{Q}) &= i^l y_L(r \hat{Q}) n_l(\kappa |\vec{r}-\vec{Q}|/S) \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\kappa |\vec{r}-\vec{Q}|/S)^{-1/2} (-1)^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu (\kappa |\vec{r}-\vec{Q}|/S)^{2\nu-1-1/2}}{\nu! 2^{2\nu-1-1/2} \Gamma(\nu-1+1/2)} i^l y_L(r \hat{Q}) \end{aligned} \quad (\text{II.74})$$

onde S é o raio da esfera centrada em Q'.

Quando $\kappa \rightarrow 0$ temos

$$n_L(\kappa, \vec{r}-\vec{Q}) \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} \frac{(\frac{\pi}{2})^{\frac{1}{2}} \kappa^{-l-1} (-1)^{l+1}}{2^{-l+1/2} \Gamma(-l-1/2)} (|\vec{r}-\vec{Q}|/S)^{-l-1} i^l y_L(r \hat{Q}) \quad (\text{II.75})$$

então

$$n_L(\kappa, \vec{r}-\vec{Q}) \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} -(-2l-1)!!! \frac{|\vec{r}-\vec{Q}|^{-l-1}}{S} \kappa^{-l-1} i^l y_L(r \hat{Q}) \quad (\text{II.76})$$

Veremos agora o limite quando $k \rightarrow 0$, vamos iniciar com $j_L(k, r-a)$ sendo expandido numa série de potências

$$j_L(k, \frac{\vec{r}-\vec{a}}{S}) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\mu \left(\frac{k|\vec{r}-\vec{a}}{S}\right)^{2\mu+1} i^{l'} y_L(\hat{r}-\hat{a})}{\mu! (2l'+2\mu+1)!! 2^\mu} \quad (\text{II.77})$$

Juntando com II.74, temos para o 2º membro de II.72

$$4\pi \sum_{L'L''} C_{LL'L''} i^{l'} y_L(\hat{r}-\hat{a}) [i^{l''} y_{L''}(\hat{a}-\hat{a}')]^* (-1)^{l''+1} \sqrt{\frac{2}{\nu}} \times \\ \times \sum_{\mu\nu} \frac{(-1)^{\mu+\nu}}{\mu!\nu!} \frac{\left(\frac{k|\vec{r}-\vec{a}}{S}\right)^{2\mu+1}}{(2l'+2\mu+1)!!} \frac{\left(\frac{k|\vec{r}-\vec{a}}{S}\right)^{2\nu-l''+1}}{2^{2\nu-l''-1/2} \Gamma(\nu-l''+1/2+1)} \quad (\text{II.78})$$

Tomando o limite quando $k \rightarrow 0$

$$- 4\pi \sum_{L'L''} C_{LL'L''} i^{l'} y_L(\hat{r}-\hat{a}) [i^{l''} y_{L''}(\hat{a}-\hat{a}')]^* \times \\ \times k^{l'+l''-1} \left[\frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S} \right]^{l'} \left[\frac{S}{|\vec{a}-\vec{a}'|} \right]^{l''+1} \frac{(2l'-1)!!}{(2l'+1)!!} \quad (\text{II.79})$$

logo de II.76 obtemos II.72 no limite $k \rightarrow 0$

$$\left[\frac{S}{|\vec{r}-\vec{a}|} \right]^{l'+1} i^l y_L(\hat{r}-\hat{a}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{LL'L''} i^{l'} y_L(\hat{r}-\hat{a}) [i^{l''} y_{L''}(\hat{a}-\hat{a}')]^* \\ \times k^{l'+l-l''} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S} \right)^l \left[\frac{S}{|\vec{a}-\vec{a}'|} \right]^{l''+1} \frac{(2l''-1)!!}{(2l'+1)!! (2l-1)!!} \quad (\text{II.80})$$

Nesta equação notamos que o termo $k^{l'+l-l''}$ no lado direito se anula no limite $k \rightarrow 0$ somente em $l''=l+1$.

Desta forma os raios dos orbitais MUFFIN-TIN podem ser expressos

por esta expansão de um centro

$$\left(\frac{S}{|\vec{r}-\vec{a}|}\right)^{l+1} i^l y_L(r-\hat{a}) = -\sum_{L'} \frac{i^{l'}}{2(2l'+1)} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S}\right)^{l'} y_{L'}(r-\hat{a}') S_{\vec{a}'L',\vec{a}L} \quad (\text{II.81})$$

onde $S_{\vec{a}'L',\vec{a}L} = g_{L'L} \left(\frac{S}{|\vec{a}',\vec{a}|}\right)^{l'+1} [\sqrt{4\pi} i^{l'} y_{L'}(\hat{a}-\hat{a}')]^*$

$$\quad (\text{II.82})$$

e os coeficientes $g_{L'L}$ são

$$g_{L'L} = \frac{-2(2l''-1)!! \sqrt{2l''+1}}{(2l'-1)!! (2l-1)!!} C_{L'L}^{l''} \quad (\text{II.83})$$

sendo $l''=l+l'$ e $m''=m'-m$ o fator $[2(2l'+1)]^4$ aparece explicitamente em II.81 para tornarmos as constantes de estruturas $S_{\vec{a}'L',\vec{a}L}$ uma matriz Hermitiana.

Agora consideramos a situação em que temos h esferas centradas na posições $\vec{a}=\vec{a}_{tz}$, com os potenciais associados $V_t(|\vec{r}-\vec{a}|)$. Designemos grupos de átomos idênticos e em posições equivalentes por t , e um grupo h_t de átomos identificados por q . Os raios das esferas chamamos de S_t e na aproximação das esferas atômicas a soma dos volumes das esferas é igual ao volume da cela primitiva, ou

$$\sum_T \frac{4\pi}{3} S_T^3 h_T = \Omega \quad (\text{II.84})$$

e definimos um raio médio S dado por,

$$\frac{4\pi S^3 h}{3} = \Omega \quad (\text{II.85})$$

que nos será útil no cálculo das constantes de estrutura.

Fazendo a soma de Bloch dos orbitais atômicos MT na representação $tlqm$, por analogia com II.38 temos:

$$\psi_{tqlm}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{tqlm}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{a}) \quad (\text{II.86})$$

Fazendo uma expansão de um centro, somamos todos os sítios da célula primitiva. Logo usamos II.81 para generalizar II.39

$$\psi_{tqL}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{tL}(-l-1, \vec{r}-\vec{a}) - \sum_{L'} \frac{\Phi_{t'L'}(l', \vec{r}-\vec{a}')}{2(2l'+1)} \frac{\Phi_{t'l'}(-l-1)}{\Phi_{t'l'}(l')} S_{t'g'L'tqL}^{\vec{k}} \quad (\text{II.87})$$

onde o primeiro termo corresponde a $R=0$.

As constantes de estrutura envolvem a soma sobre os demais sítios, assim

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} i^l y_L(\vec{r}-\vec{a}) = - \sum_{L'} i^{l'} y_{L'}(\vec{r}-\vec{a}') S_{t'g'L'tqL}^{\vec{k}} \quad (\text{II.88})$$

onde as constantes de estrutura são

$$S_{t'g'L'tqL} = \left(\frac{s_t}{s}\right)^{l+1} \left(\frac{s_{t'}}{s}\right)^{l'} g_{L'L} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}'-\vec{a})} L_{\vec{a}'\vec{a},L'L}^{\vec{k}} \quad (\text{II.89})$$

Com os coeficientes $g_{L'L}$ dados por II.83 e $L_{\vec{a}'\vec{a},L'L}^{\vec{k}}$ dado por

$$L \delta_{\vec{k}, L} \equiv \sum_{\vec{\Delta} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} \left[\frac{S}{|\vec{\Delta}|} \right]^{l+1} (4\pi)^{1/2} \left[Y_L \dots (\hat{\Delta}) \right]^* \quad (\text{II.90})$$

Assim temos para o caráter l de um estado,

$$C_{tl}^{\vec{k}} = \sum_{mq} \left[|A_{\vec{m}\vec{k}}^{tgL}|^2 + \langle \phi_{\nu tl}^2 \rangle |B_{\vec{m}\vec{k}}^{tgL}|^2 \right] \quad (\text{II.91})$$

e a projeção l de densidade eletrônica na esfera do tipo t

$$N_{tl}(E) = \sum_n \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3k C_{tl}^{\vec{k}} \delta(E - E_n(\vec{k})) \quad (\text{II.92})$$

sendo a densidade eletrônica em cada esfera dada por

$$4\pi\rho_t(r) = h_t^{-1} \sum_l \left\{ \phi_{\nu tl}^2(r) n_{tl} + 2\phi_{\nu tl}(r) \dot{\phi}_{\nu tl}(r) \int_0^{E_F} 2N_{tl}(E)(E - E_{\nu l}) dE \right. \\ \left. + [\dot{\phi}_{\nu tl}^2(r) + \phi_{\nu tl}(r) \ddot{\phi}_{\nu tl}(r)] \int_0^{E_F} 2N_{tl}(E)(E - E_{\nu l})^2 dE \right\} \quad (\text{II.93})$$

e o número de elétrons no estado l na esfera t é dado por,

$$n_{tl} = 2 \int_0^{E_F} N_{tl}(E) dE \quad (\text{II.94})$$

O fator 2 é devido a soma sobre os spins. Para um sistema com polarização de spin podemos separar as densidades em ρ^\uparrow e ρ^\downarrow o que nos permite o cálculo autoconsistente dos potenciais nas esferas t para elétrons com spin up e down.

Nos capítulos seguintes, serão vistos os resultados obtidos para as ligas Fe-Ni, utilizando-se o método ora apresentado.

CAPITULO III - PROPRIEDADES COESIVAS

III.1 Introdução

Como foi visto no capítulo anterior, o método linear de orbitais muffin-tin permite obter propriedades físicas de compostos a partir do cálculo de sua estrutura de bandas.

Neste capítulo, utilizando-se o método anteriormente descrito, serão estudadas as propriedades coesivas das estruturas ordenadas de ligas de Fe-Ni, a saber: FeNi, Fe₃Ni e FeNi₃. Através dos resultados obtidos poderemos obter informações sobre a estabilidade dos compostos, seus parâmetros de rede de equilíbrio e módulos de Bulk. Também é feita uma comparação entre os resultados obtidos com os encontrados na literatura.

III.2 Estabilidade

No presente cálculo foi utilizada a teoria do funcional da densidade de spin com a aproximação von-Barth-Hedin para a energia de correlação e troca do gás de elétrons, porém não foram consideradas as interações spin-órbita, mas incluíram-se os termos de correções combinadas.

O potencial de um elétron foi obtido auto-consistentemente sobre 364 pontos no espaço K (recíproco) sendo que a janela de energia foi dividida inicialmente em 500 pontos e após a convergência ela foi subdividida em 1500 pontos de energia, para uma nova convergência.

Nesse processo, a convergência ocorre quando a diferença entre os parâmetros de potencial iniciais e finais, em cada ciclo da solução da

equação de Schrödinger (usando a base de funções s, p, d e f) não diferirem mais do que 5.0×10^{-4} .

O número de pontos no espaço recíproco e as malhas de energia foram as mesmas para os três compostos estudados (FeNi , Fe_3Ni e FeNi_3) e para os respectivos metais puros, assim como o critério de convergência.

A energia de formação e estabilidade de compostos, em suas fases ordenadas, pode ser obtida através do cálculo de sua energia de excesso que é a energia total do composto menos a energia total dos átomos puros que o compõe. Se a energia de excesso é negativa então pode-se dizer que esse composto é estável. Para sistemas binários iso-estruturais, como os aqui estudados, essa quantidade para um dado estado de ordem σ é dado por²¹⁻²³:

$$\Delta E = E(\sigma, V) - N_a E_a(V_a) / N - N_b E_b(V_b) / N \quad (\text{III.1})$$

onde N é o número total de átomos, N_a e N_b são o número de átomos A e B no composto ordenado $A_m B_n$, cujo estado de ordem é σ , V é o volume e E_a , E_b são funções de energia total dos sólidos puros A e B em seus respectivos volumes de equilíbrio V_a e V_b .

Através do cálculo da energia total para os três compostos, em função do parâmetro de rede, bem como para os sólidos puros, é possível encontrar-se o volume de equilíbrio teórico, como será visto na próxima seção.

III.3 Resultados

A liga ordenada FeNi é uma superestrutura com dois átomos na base,

um na origem (o Fe neste caso) e o outro (Ni) na posição $(0;0,5;0,5)$. Apesar desta fase ser tetragonal ela pode ser aproximada para uma fase fcc, como a do CuAuI, uma vez que a relação c/a é aproximadamente 1 e a distorção que ocorre quando dessa aproximação é muito pequena como foi demonstrado por Danon²⁴. A estrutura fcc é apresentada na figura III.1. Essa liga foi obtida por Pauleve²⁵ através da irradiação de nêutrons em alto fluxo na correspondente liga desordenada e também por irradiação de elétrons na liga invar FeNi²⁶.

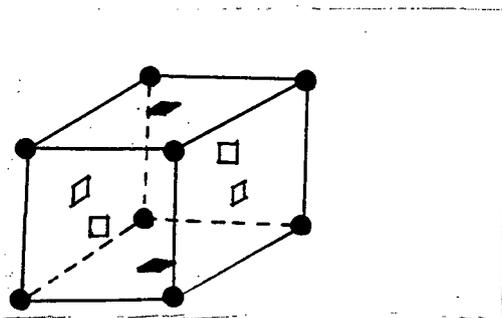


Figura III.1 : estrutura do FeNi, onde ● representa os átomos nos vértices e □ nas faces, sendo ● e ■ os átomos de Fe, e □ os de Ni

Para início do cálculo, foram usadas as densidades de carga e potenciais para os átomos puros e, consideramos o tamanho das esferas que envolvem os átomos de mesmo tamanho, pois tanto o ferro como o níquel, quando puros, possuem um raio atômico parecido além de terem uma configuração eletrônica bem próxima, obtendo-se assim os raios de Wigner-Seitz para os elementos dos compostos. Para o início do cálculo foi usado o parâmetro de rede $a=6,76400a.u.$ ($3,578\text{\AA}$) que corresponde ao raio de Wigner-Seitz $s=2,643346a.u.$. Esse valor foi escolhido por ser próximo do valor experimental encontrado na literatura ($a=3,579\text{\AA}$)²⁴ o que leva à realização de um menor número de cálculos com outros parâmetros de rede. A superposição entre as esferas é de $0,074a$ onde a é o parâmetro de rede.

Com o resultado para esse parâmetro de rede, utilizou-se o potencial encontrado como o inicial para o cálculo com um parâmetro de rede 2% maior e menor, e estes para +/- 4% e +/- 6%, o que garante uma convergência mais rápida do que se fosse utilizado o potencial atômico para cada novo parâmetro de rede. Foram também realizados cálculos para os metais puros, o que possibilita a realização dos cálculos das energias de excesso.

Na figura III.2 é mostrada a energia de excesso em função do parâmetro de rede para o FeNi, sendo que o ponto de energia mínima é encontrado para $a=6,6287a.u.$; essa energia é negativa o que permite afirmar que o composto é estável. Sobre os pontos do gráfico foi plotado um polinômio de terceiro grau e minimizando essa curva encontra-se o parâmetro de rede teórico que é $a=6,6357a.u.$ (3,5103A) com $\Delta E=-4,06Kcal/at-g$ que comparado com o obtido por Danon²⁴ (3,579A) nos fornece um erro percentual menor que 2%. Usando-se que $B=-2/9 d^2E/da^2$ encontra-se o valor do módulo de Bulk $B=232,13GPa$.

Para o FeNi₃ realizaram-se os mesmos cálculos, sendo que a sua super-estrutura é como a do Cu₃Au que é uma estrutura fcc com o átomo de Fe nos vértices e os átomos de Ni nas faces (fig. III.3). A célula unitária do composto é mostrada na figura III.4 sendo que o átomo de Fe se localiza na origem e os de Ni nas posições (0;0,5;0,5), (0,5;0;0,5) e (0,5;0,5;0). Os parâmetros de potencial inicial foram os obtidos para os respectivos átomos puros. Como o parâmetro de rede experimental encontrado foi $a=3,556A^{27}$ usamos para o início do cálculo $a=6,7150a.u.$ (3,552A) com o correspondente raio de Wigner-Seitz $s=2,624197a.u.$. Aqui também é considerado o mesmo raio para as esferas, sendo a superposição entre elas de $0,074a$ tanto entre os átomos Fe-Ni como Ni-Ni. Variando o parâmetro de rede encontramos o ponto de energia

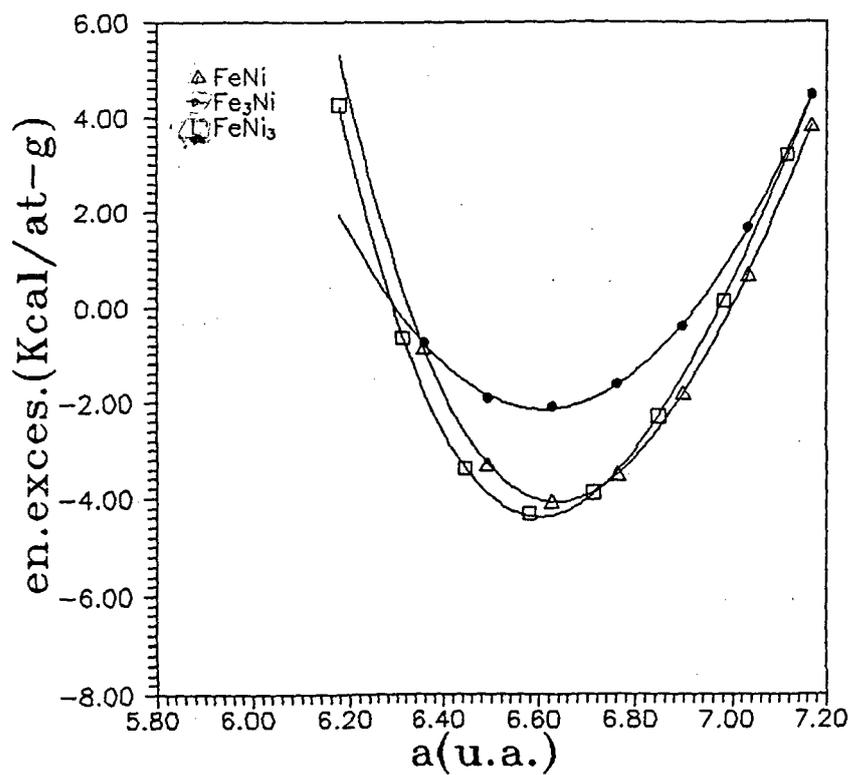


Figura III.7 : energia de excesso em função do parâmetro de rede, para os compostos FeNi, FeNi₃ e Fe₃Ni onde Δ representa o FeNi, \square o FeNi₃ e \bullet o Fe₃Ni

CAPÍTULO IV - ESTRUTURA ELETRÔNICA

IV.1 Introdução

Como foi visto no capítulo anterior, os três compostos (FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni) possuem uma energia de coesão negativa o que implica na sua estabilidade. Em vista disso, será feito neste capítulo um estudo da distribuição eletrônica destes compostos, com o levantamento da magnetização total, que é devida a diferença de populações entre spin up e spin down, como também a transferência de carga entre os sítios. O cálculo da estrutura eletrônica e sua distribuição permite obter informações valiosas dos compostos quanto a sua magnetização assim como o comportamento dos mesmos quando sujeitos a diferentes pressões, ou seja, quando da variação do seu parâmetro de rede.

Para a realização destes cálculos será utilizado o Método Linear de Orbitais Muffin-Tin (LMTO) com a aproximação de esferas atômicas (ASA), que foi apresentado no capítulo II, assim como o mesmo número de pontos no espaço recíproco (364) utilizados no capítulo III para estes compostos. Aqui também, a janela de energia foi subdividida em 500 pontos inicialmente e, passou-se, após a convergência dos cálculos, a uma subdivisão de 1500 pontos para uma nova convergência. Estes cálculos foram realizados para os mesmos parâmetros de rede utilizados no capítulo anterior além do valor teórico obtido para o equilíbrio.

Os resultados aqui obtidos para a magnetização nos compostos serão comparados com os obtidos por outros autores, o que permitirá a avaliação do método aqui empregado bem como a influência da concentração de níquel na magnetização destes compostos. Estes

resultados são apresentados na próxima seção para cada um dos três compostos separadamente.

IV.2 Resultados

IV.2.1 Resultados para o FeNi_3

O composto FeNi_3 já foi objeto de estudos experimentais de suas propriedades magnéticas³⁵⁻³⁹ além de propriedades térmicas⁴⁰. O seu nitreto foi investigado através da espectroscopia Mössbauer^{28,41} e, a estrutura eletrônica do composto foi investigada, em suas fases ordenada e desordenada por Johnson⁴²⁻⁴³.

No capítulo anterior foi apresentada também a forma da estrutura da liga ordenada FeNi_3 e aqui serão apresentados os resultados obtidos através do cálculo auto-consistente ferromagnético usando-se a aproximação von Barth-Hedin para efeitos de correlação e troca.

O primeiro passo foi o levantamento das curvas de magnetização total e nos sítios do ferro e do níquel em função do parâmetro de rede. Pode-se notar pela figura IV.1 que a magnetização do ferro é uma função quase linear para os valores de parâmetro de rede utilizados, que estão localizados em torno do parâmetro de rede de equilíbrio encontrado no capítulo anterior. A figura IV.2 mostra a transferência de carga do sítio do ferro em função do parâmetro de rede. Como essa transferência de carga é dada em elétrons, então pode-se concluir, pelos resultados obtidos, ser o ferro um doador de elétrons para o níquel e que esta transferência aumenta quando do aumento do parâmetro de rede.

Devido a variação da magnetização ser quase estável neste composto, fez-se um estudo desta em cada banda de cada sítio apenas

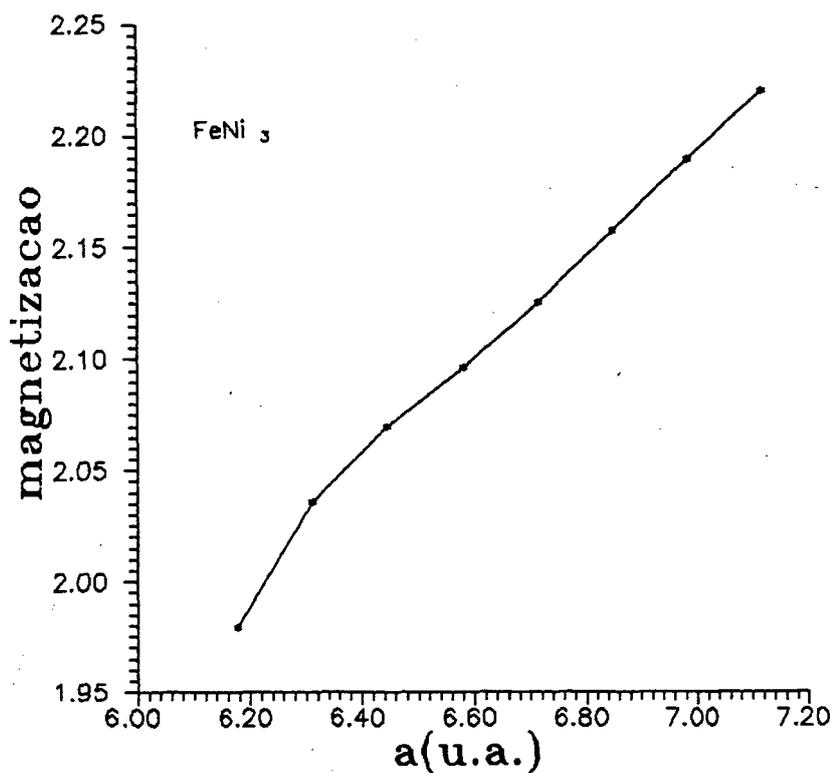


Figura IV.1 : magnetização (em magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede, no sítio do Fe para o composto FeNi_3

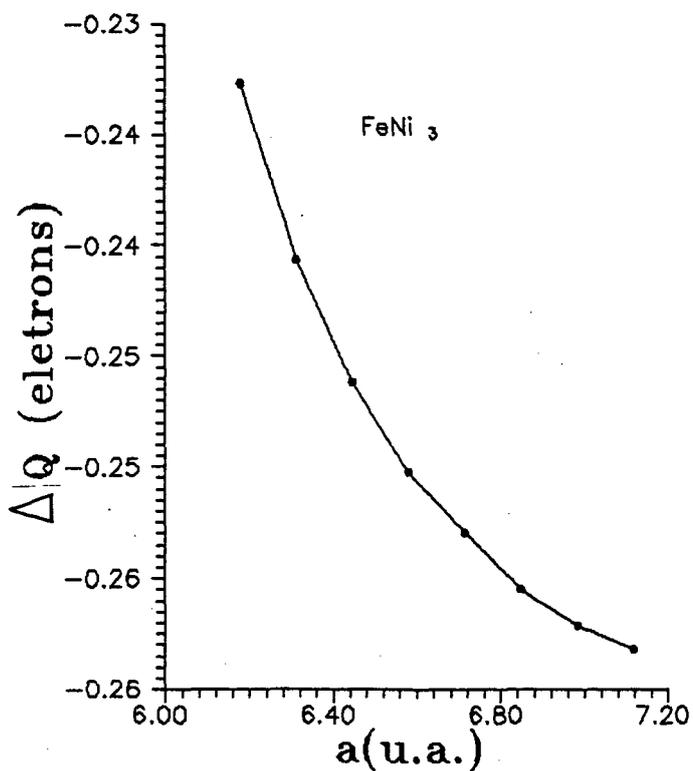


Figura IV.2 : transferência de carga, no sítio do Fe, em função do parâmetro de rede, para o composto FeNi_3

para o parâmetro de rede de equilíbrio ($a=6,6012a.u.$). Esses resultados são apresentados na tabela IV.1 juntamente com a densidade de estados (DOS) e a energia de Fermi do composto.

Os resultados aqui obtidos para a magnetização, $2,09\mu_B$ para o ferro e $0,82\mu_B$ para o níquel, são quase que exclusivamente devidos a banda d e ocorre um excesso de 0,08353 elétrons no sítio do níquel. O valor encontrado para a magnetização no sítio do ferro é muito menor que o experimental que é de $3,107\mu_B$ ⁴⁴ sendo $0,68\mu_B$ ⁴⁴ no sítio do níquel. Os valores teóricos obtidos por outros autores, usando o LMTO-ASA no espaço real⁴⁵ são $2,87\mu_B$ para o ferro e $0,53\mu_B$ para o níquel. O cálculo com o Método Variacional Discreto (DVM) cluster⁴⁶ forneceu o resultado de $3,1\mu_B$ para o ferro e $0,82\mu_B$ para o níquel. Estes resultados, juntamente com os aqui obtidos são mostrados na tabela IV.2. Comparando esses resultados vê-se que para o sítio do níquel eles estão próximos uns dos outros, mas para o ferro os resultados aqui obtidos são menores que os da literatura. Passaremos então ao estudo da DOS do composto para uma possível explicação do porque isso ocorre.

Na figura IV.3 é apresentada a DOS no sítio do ferro nas bandas s, p e d em função da energia para as duas direções de spin (up e down). Nota-se que há uma mudança de escala em cada um dos gráficos devido a diferença de contribuição entre as bandas. Aqui não foi feito o gráfico da banda f pois a sua contribuição é pequena e pode ser visto que a banda d é predominante na magnetização, contribuindo com uma maior população de estados e formam uma banda d comum. Nesta figura (fig. IV.3.c), é possível ver claramente que há uma maior concentração de spins up que spins down (área sob a curva) na região abaixo do nível de Fermi, o que fornece a magnetização no sítio do ferro. Este fato já foi

Tabela IV.1 : Parâmetros calculados (no parâmetro de rede de equilíbrio) para o composto FeNi_9

	Fe		m	Ni		m
	↑	↓	↑↓	↑	↓	↑↓
n (electrons/spin)	4.92	2.83	2.09	5.46	4.64	0.82
n_s (electrons/spin)	0.30	0.29	0.01	0.33	0.33	0.00
n_p (electrons/spin)	0.35	0.34	0.01	0.38	0.40	-0.02
n_d (electrons/spin)	4.24	2.17	2.07	4.71	3.88	0.83
n_f (electrons/spin)	0.03	0.03	0.00	0.04	0.03	0.01
$N(E_F)$ (states/spin Ry)	1.88	21.10		2.07	11.38	
$N_s(E_F)$ (states/spin Ry)	0.19	0.07		0.21	0.04	
$N_p(E_F)$ (states/spin Ry)	0.43	0.16		0.42	0.29	
$N_d(E_F)$ (states/spin Ry)	1.25	20.85		1.43	10.91	
$N_f(E_F)$ (states/spin Ry)	0.01	0.02		0.01	0.14	
$N(E_F)$ (states/atom Ry)	22.98			13.45		
$N(E_F)$ (states/Unit cell Ry)			63.33			
γ (mJ/mol K ²)			10.98			
E_F (Ry)			0.744			
ΔQ (electrons)	0.25060			-0.08353		

Tabela IV.2 : Resultados comparativos da magnetização

	nosso	experimental ^A	LMTO-ASA ^B	DVM ^C
Fe (μ_B)	2,09	3,107	2,87	3,1
Ni (μ_B)	0,82	0,68	0,53	0,82

A - 44
B - 45
C - 46

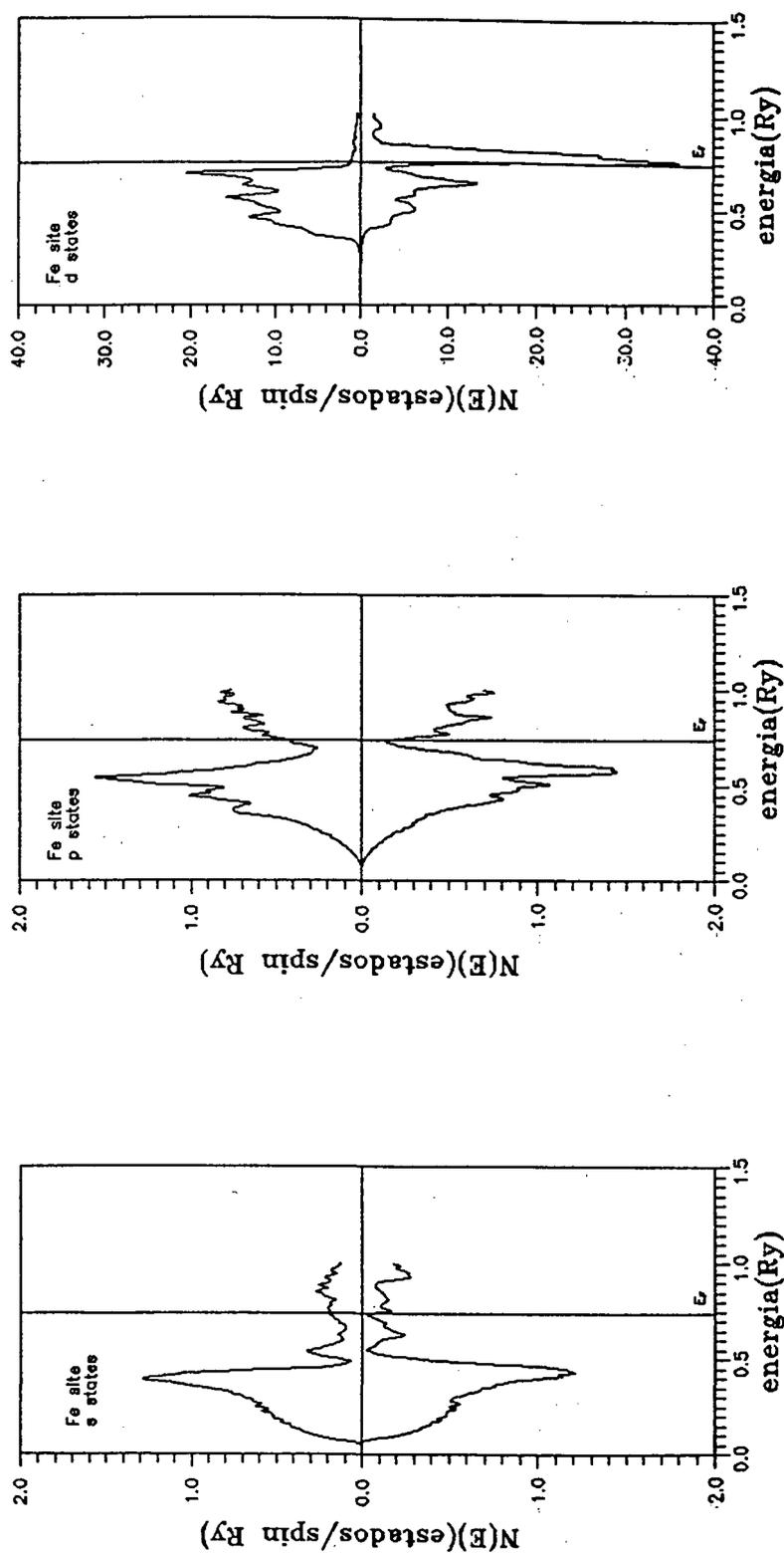


Figura IV.3 : densidade de estados em função da energia (no parâmetro de rede de equilíbrio), para ambas direções de spin, nos estados s , p e d do sítio do Fe para o composto FeNi_9 . E_F é a energia de Fermi

reportado no estudo de ligas de Fe-Pd⁴⁷⁻⁴⁹ e de ligas de Heusler⁵⁰.

Como aqui o interesse é muito mais qualitativo, sobre a influência da concentração do Níquel no comportamento dos compostos e, para uma melhorarmos o resultado obtido para a magnetização no sítio do Fe, seria necessário melhorar a integração da DOS na zona de Brillouin, usando-se por exemplo o método tetraédrico. Este processo poderia implicar em uma energia de Fermi menor, o que como pode ser visto pela figura IV.3c, implicaria em uma maior magnetização, se aproximando dos resultados da literatura, além de diminuir o número de estados ocupados, no nível de Fermi, para os spins down.

A DOS no sítio do níquel é apresentada na figura IV.4 (bandas s, p e d). Novamente aqui não é apresentado o resultado para a banda f como, há também uma mudança nas escalas da figura IV.4. Por esta figura ve-se que a banda d é predominante e há uma maior população de spins up do que spins down, mostrando que o níquel tem um comportamento ferro-magnético neste composto. Esse comportamento pode ser também observado pelos resultados da tabela IV.1 Passaremos agora aos resultados obtidos para o FeNi.

IV.2.2 Resultados para FeNi

Nesta seção serão discutidos os resultados para a liga ordenada FeNi. Fez-se aqui o mesmo procedimento utilizado na seção anterior onde as curvas da magnetização total e nos sítios são apresentadas na figura IV.5. Desde que é pequena a variação do momento magnético no sítio do níquel, a maior contribuição para a magnetização total é devida ao Fe e sua variação ocorre com o parâmetro de rede (efeito de volume). A figura IV.6 mostra a transferência de carga no sítio do ferro e este é

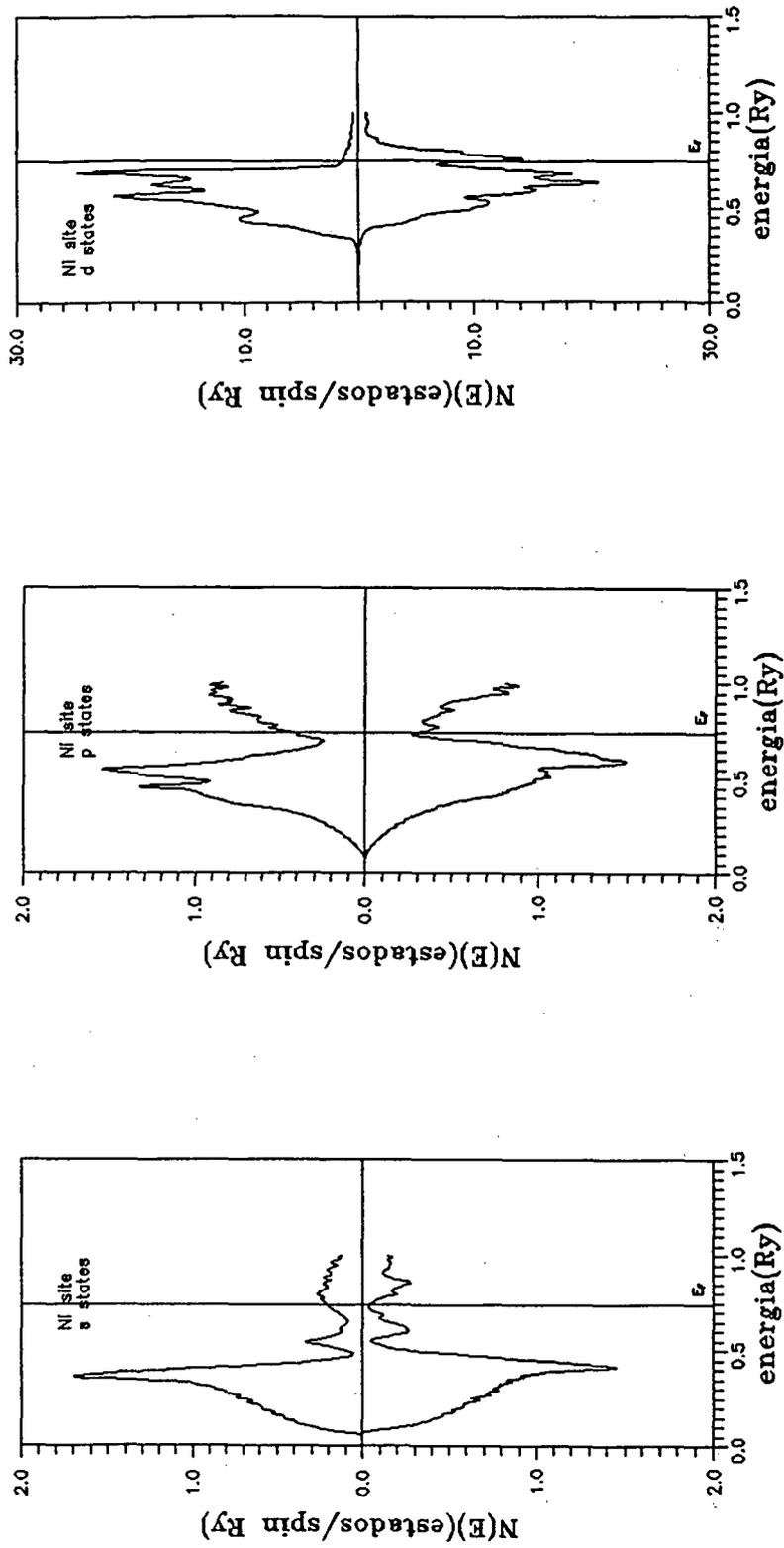


Figura IV.4 : densidade de estados em função da energia (no parâmetro de rede de equilíbrio), para ambas direções de spin, nos estados s , p e d do sítio do Ni para o composto FeNi_3 . E_F é a energia de Fermi

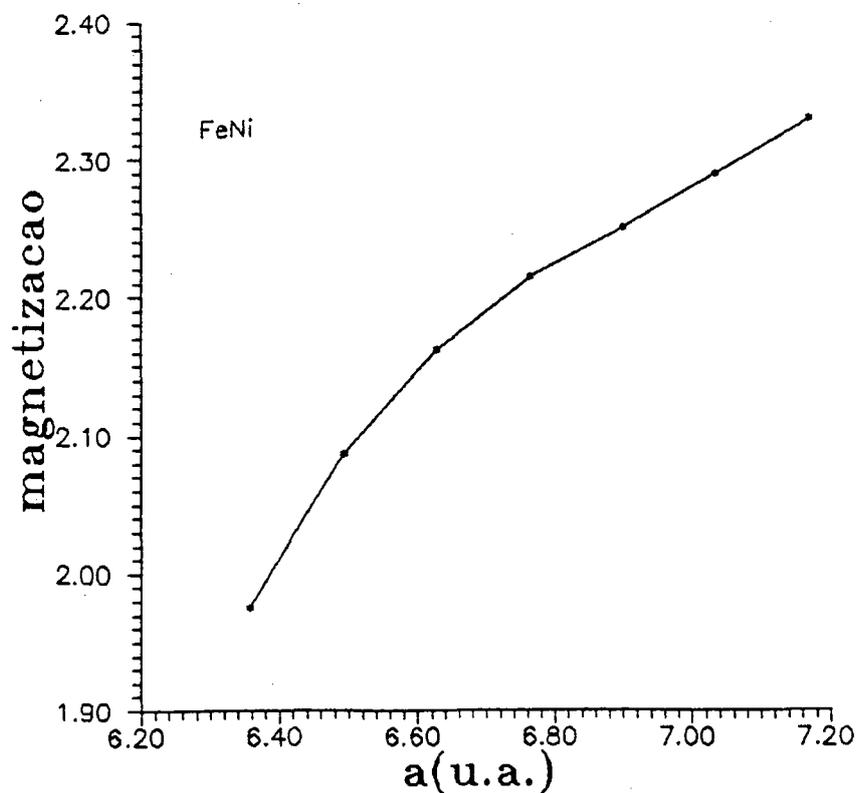


Figura IV.5 : magnetização (em magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede, no sítio do Fe para o composto FeNi

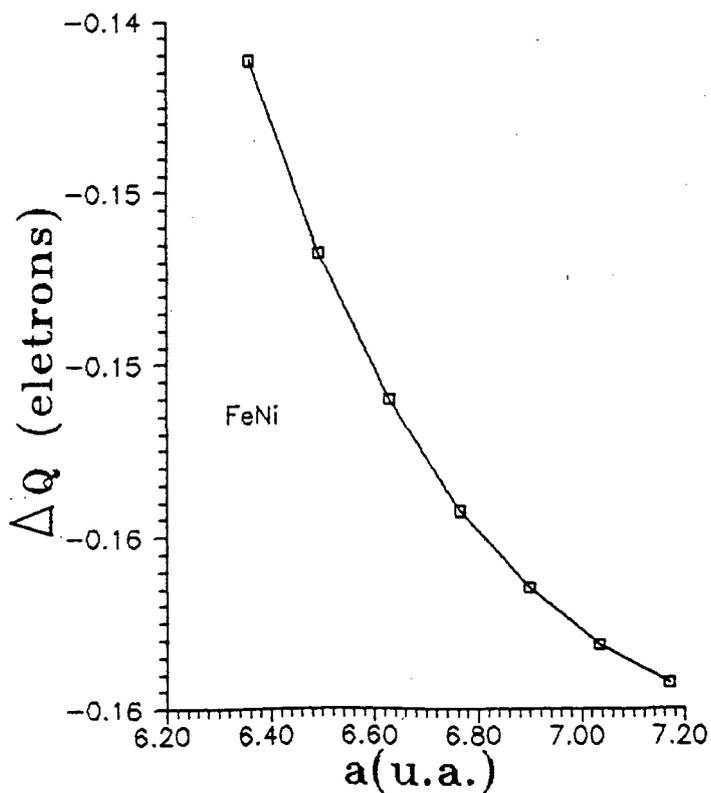


Figura IV.6 : transferência de carga, no sítio do Fe, em função do parâmetro de rede, para o composto FeNi

novamente um doador de elétrons, um efeito que aumenta com o aumento do parâmetro de rede.

A tabela IV.3 foi obtida no parâmetro de rede de equilíbrio ($a=6,6357a.u.$) e mostra a magnetização em cada sítio e em cada banda além das densidades de estado no nível de Fermi e a energia de Fermi. Comparando-se os resultados aqui obtidos para a magnetização em cada sítio que foram $0,92\mu_B$ para o níquel e $2,16\mu_B$ para o ferro com os obtidos pelo método variacional discreto (DVM)⁴⁶ ($0,79\mu_B$ para o Ni e $3,33\mu_B$ para o Fe) vemos que há novamente uma menor magnetização no sítio do ferro como no caso do $FeNi_3$.

As figuras IV.7 e IV.8 são referentes a DOS nos sítios do ferro e níquel respectivamente para as duas direções de spin nas bandas s , p , e d . Novamente a banda d é predominante na densidade de estados e isto pode ser visto pela mudança de escala nas figuras. Aqui, a menor magnetização no sítio do ferro é devido ao mesmo motivo apresentado para o composto $FeNi_3$ na seção anterior. Tanto o $FeNi$ como o $FeNi_3$ tem um comportamento parecido ocorrendo apenas uma diferença na transferência de carga entre os compostos.

Passaremos agora aos resultados obtidos para o Fe_3Ni onde, devido a maior concentração de ferro ocorre um colapso no momento magnético.

IV.2.3 Resultados para o Fe_3Ni

A liga ordenada de Fe_3Ni tem uma relação elétron por átomo $c/a=8,5$, e é bem conhecido que ligas de ferro em que a relação c/a esta na faixa de 8,4-8,7 têm um comportamento conhecido como efeito INVAR⁵¹, e são chamadas ligas INVAR. O seu espectro Mössbauer foi obtido de uma liga Fe-Ni rica em ferro de uma amostra do meteorito Santa Catharina⁵¹

Tabela IV.3 : Parâmetros calculados (no parâmetro de rede de equilíbrio) para o composto FeNi

	Fe		m		Ni		m	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↑
n (electrons/spin)	5.01	2.85	2.16		5.53	4.61	0.92	
n_s (electrons/spin)	0.30	0.30	0.00		0.33	0.34	-0.01	
n_p (electrons/spin)	0.36	0.36	0.00		0.39	0.42	-0.03	
n_d (electrons/spin)	4.31	2.16	2.15		4.77	3.82	0.95	
n_f (electrons/spin)	0.04	0.03	0.01		0.04	0.03	0.01	
$N(E_F)$ (states/spin Ry)	3.57	6.80			2.02	5.10		
$N_s(E_F)$ (states/spin Ry)	0.18	0.06			0.18	0.04		
$N_p(E_F)$ (states/spin Ry)	0.41	0.30			0.37	0.47		
$N_d(E_F)$ (states/spin Ry)	2.97	6.36			1.46	4.53		
$N_f(E_F)$ (states/spin Ry)	0.01	0.08			0.04	0.03		
$N(E_F)$ (states/atom Ry)	10.37				7.12			
$N(E_F)$ (states/Unit cell Ry)			17.49					
γ (mJ/mol K ²)			3.03					
E_F (Ry)			0.743					
ΔQ (electrons)	0.15090				-0.15090			

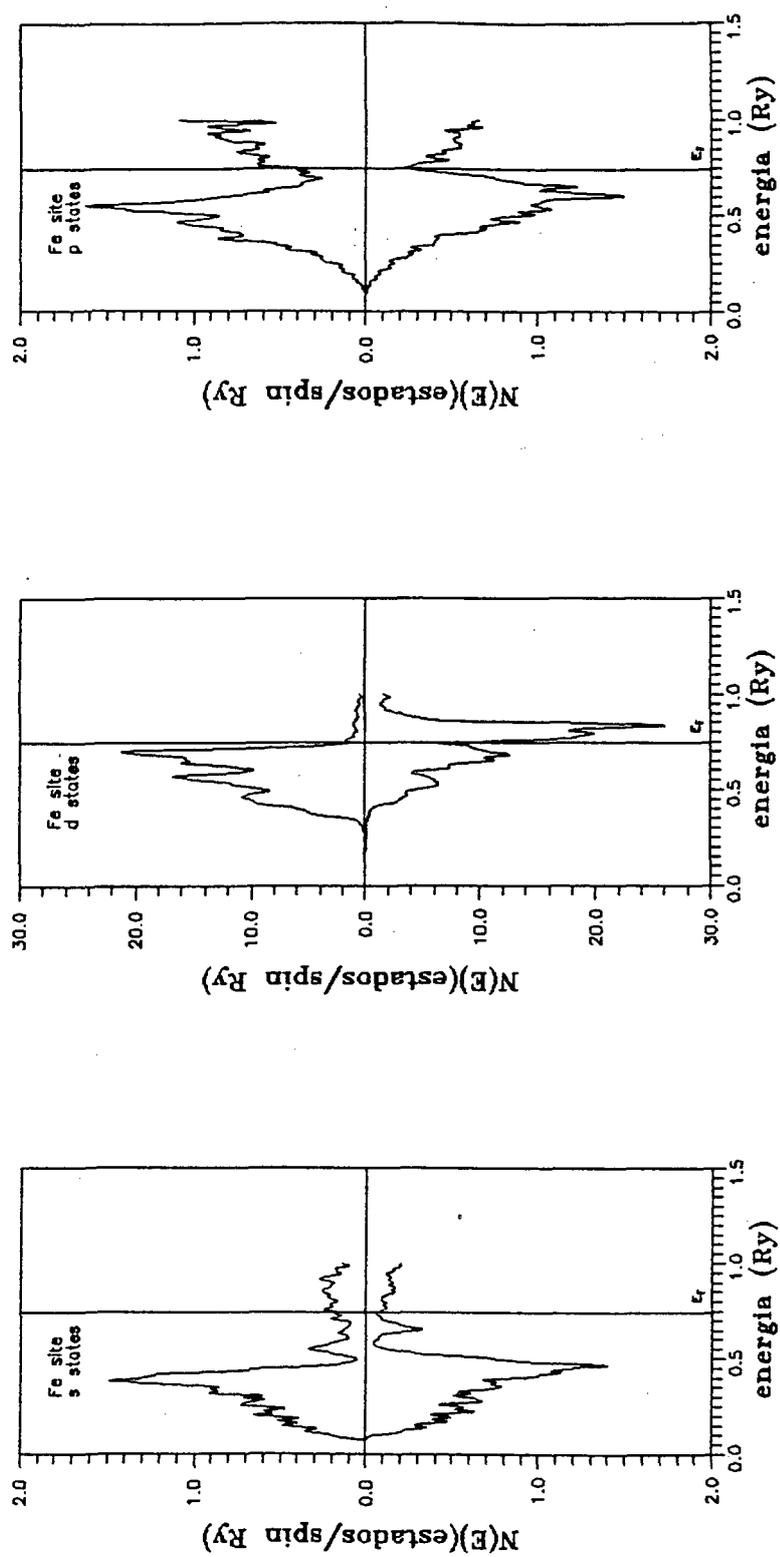


Figura IV.7 : densidade de estados em função da energia (no parâmetro de rede de equilíbrio), para ambas direções de spin, nos estados s, p e d do sítio do Fe para o composto FeNi. E_F é a energia de Fermi

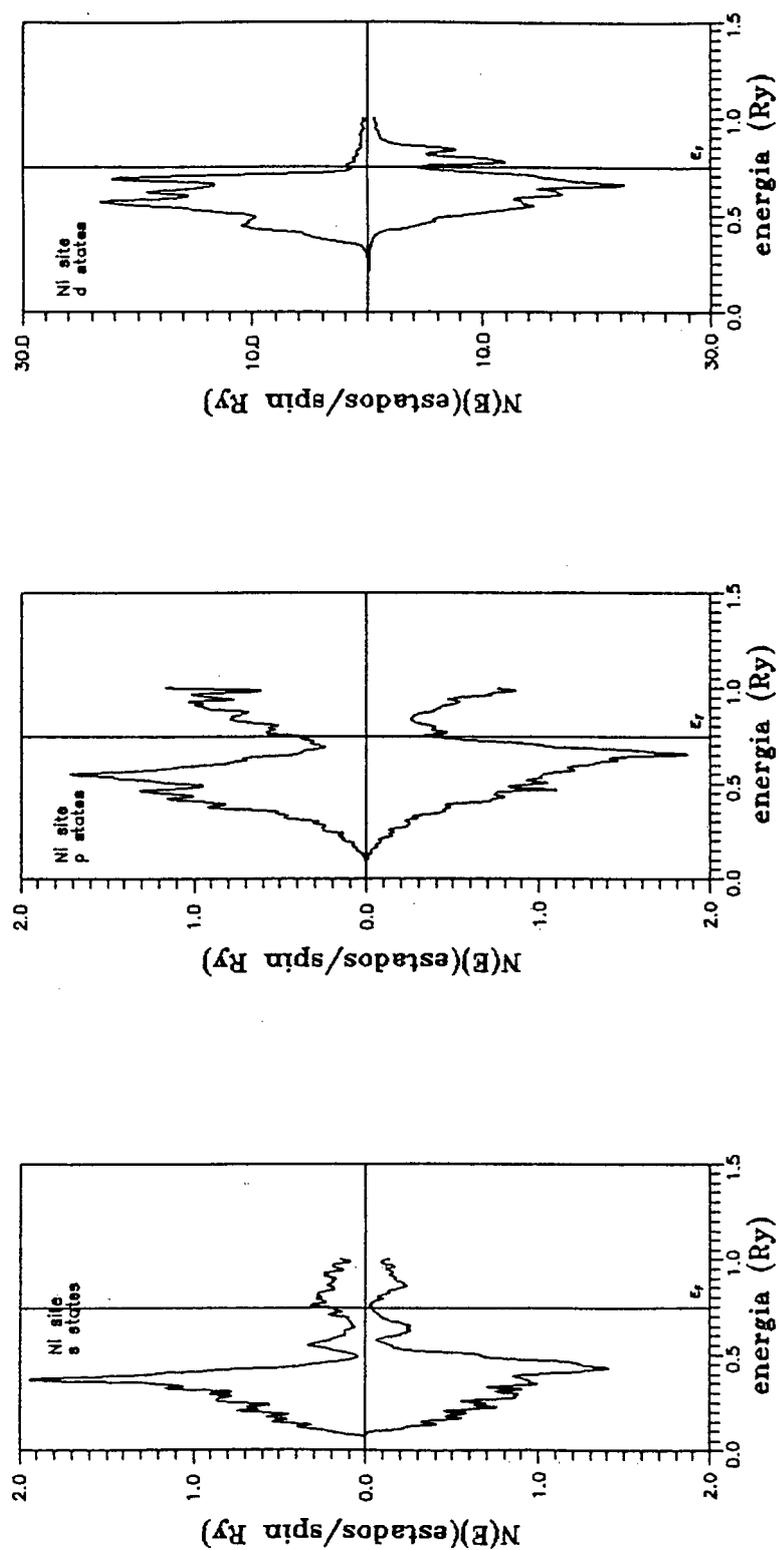


Figura IV.8 : densidade de estados em função da energia (no parâmetro de rede de equilíbrio), para ambas direções de spin, nos estados s , p e d do sítio do Ni para o composto FeNi. E_F é a energia de Fermi

e recentemente o seu nitreto (Fe_3NiN) foi obtido por co-redução de óxidos e nitretação direta²¹.

A primeira característica que diferencia este composto dos outros dois estudados reside no fato de ocorrer um colapso do momento magnético quando da compressão do sólido. Este fato pode ser observado na figura IV.9 onde são mostrados os resultados para a magnetização total e nos sítios em função do parâmetro de rede. Este colapso do momento magnético já foi observado para o Fe fcc em cálculos ferromagnéticos^{11,52-55} e foi descrito teoricamente por Madsen e Andersen⁵⁶. Este comportamento indica, para o Fe fcc, a existência de mais de uma fase magnética^{54-55,57}, que foram estudadas para o Fe fcc, Co e Ni⁵⁸ pelo método de Momentos de Spin fixos (FSM). A figura IV.10 mostra a transferência de carga no sítio do ferro e aqui, como nos outros dois compostos, o ferro continua sendo um doador de elétrons e que esta transferência aumenta com o parâmetro de rede.

A tabela IV.4 mostra a magnetização em cada sítio e em cada banda, no parâmetro de rede de equilíbrio ($a=6,6101a.u.$), além da energia de fermi e transferência de carga. Devido a ocorrência do colapso do momento magnético, estes resultados são novamente apresentados na tabela IV.5a,b nos parâmetros de rede $a=6,4934a.u.$ e $a=6,3582a.u.$ respectivamente onde podemos ver claramente (tab. IV.5b) que o colapso do momento magnético ocorre em ambos os sítios.

As figuras IV.11 e IV.12 mostram a densidade de estados nos sítios do ferro e do níquel (respectivamente) para as bandas s , p e d no parâmetro de rede de equilíbrio em ambas direções de spin. Ocorre uma mudança nas escalas das figuras devido a densidade de estados ser predominante na banda d , e em vista disto a figura IV.13 mostra a DOS no sítio do ferro em $a=6,3582a.u.$ (colapso) na banda d . Devido a

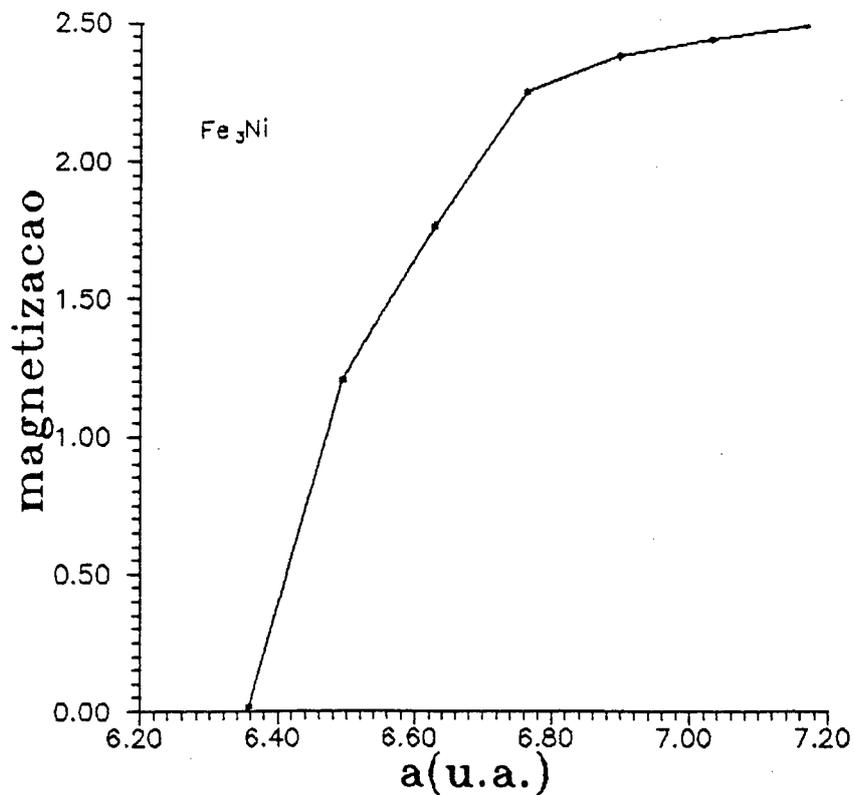


Figura IV.9 : magnetização (em magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede, no sítio do Fe para o composto Fe_3Ni

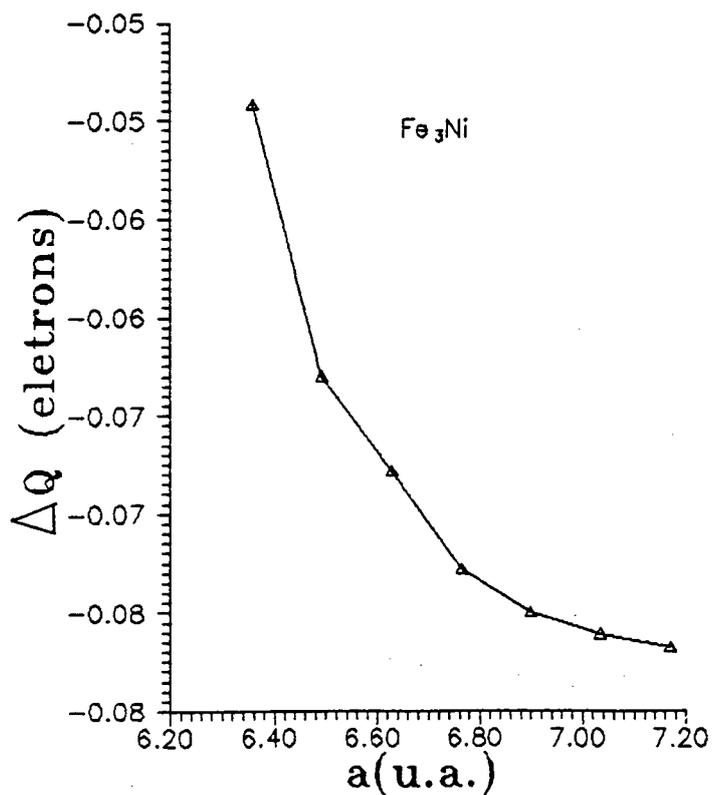


Figura IV.10: transferência de carga, no sítio do Fe, em função do parâmetro de rede, para o composto Fe_3Ni

Tabela IV.4 : Parâmetros calculados (no parâmetro de rede de equilíbrio) para o composto Fe₉Ni

	Fe		m	Ni		m
	↑	↓	↑↓	↑	↓	↑↓
n (electrons/spin)	4.80	3.13	1.67	5.49	4.71	0.78
n _s (electrons/spin)	0.30	0.31	-0.01	0.34	0.35	-0.01
n _p (electrons/spin)	0.37	0.37	0.00	0.42	0.44	-0.02
n _d (electrons/spin)	4.09	2.42	1.67	4.70	3.89	0.81
n _f (electrons/spin)	0.04	0.03	0.01	0.04	0.02	0.02
N(E _F) (states/spin Ry)	9.98	15.74		9.42	11.50	
N _s (E _F) (states/spin Ry)	0.08	0.14		0.03	0.13	
N _p (E _F) (states/spin Ry)	0.53	0.32		0.65	0.24	
N _d (E _F) (states/spin Ry)	9.24	15.21		8.66	11.08	
N _f (E _F) (states/spin Ry)	0.12	0.06		0.08	0.05	
N(E _F) (states/atom Ry)	25.72			20.92		
N(E _F) (states/Unit cell Ry)			98.07			
γ (mJ/mol K ²)			17.00			
E _F (Ry)			0.768			
ΔQ (electrons)	0.06729			-0.20187		

Tabela IV.5 : Parâmetros calculados no parâmetro de rede 4% menor que o do equilíbrio (a) e 6 % menor que o do equilíbrio (b) para o composto FeNi_3

(a)	Fe		m	Ni		m
			-			-
n (electrons/spin)	4.57	3.37	1.20	5.31	4.88	0.43
n_s (electrons/spin)	0.30	0.30	0.00	0.34	0.35	-0.01
n_p (electrons/spin)	0.37	0.37	0.00	0.42	0.44	-0.02
n_d (electrons/spin)	3.86	2.66	1.20	4.51	4.06	0.45
n_f (electrons/spin)	0.04	0.03	0.01	0.04	0.03	0.01
$N(E_F)$ (states/spin Ry)	10.34	19.75		6.18	18.45	
$N(E_F)$ (states/Unit cell Ry)			114.88			
E_F (Ry)			0.830			
ΔQ (electrons)	0.06300			-0.18900		
(b)	Fe		m	Ni		m
			-			-
n (electrons/spin)	3.99	3.96	0.03	5.07	5.07	0.00
n_s (electrons/spin)	0.30	0.30	0.00	0.34	0.34	0.00
n_p (electrons/spin)	0.37	0.37	0.00	0.44	0.44	0.00
n_d (electrons/spin)	3.29	3.26	0.03	4.25	4.25	0.00
n_f (electrons/spin)	0.04	0.04	0.00	0.04	0.04	0.00
$N(E_F)$ (states/spin Ry)	13.90	14.36		4.75	5.13	
$N(E_F)$ (states/Unit cell Ry)			94.66			
E_F (Ry)			0.912			
ΔQ (electrons)	0.04920			-0.14761		

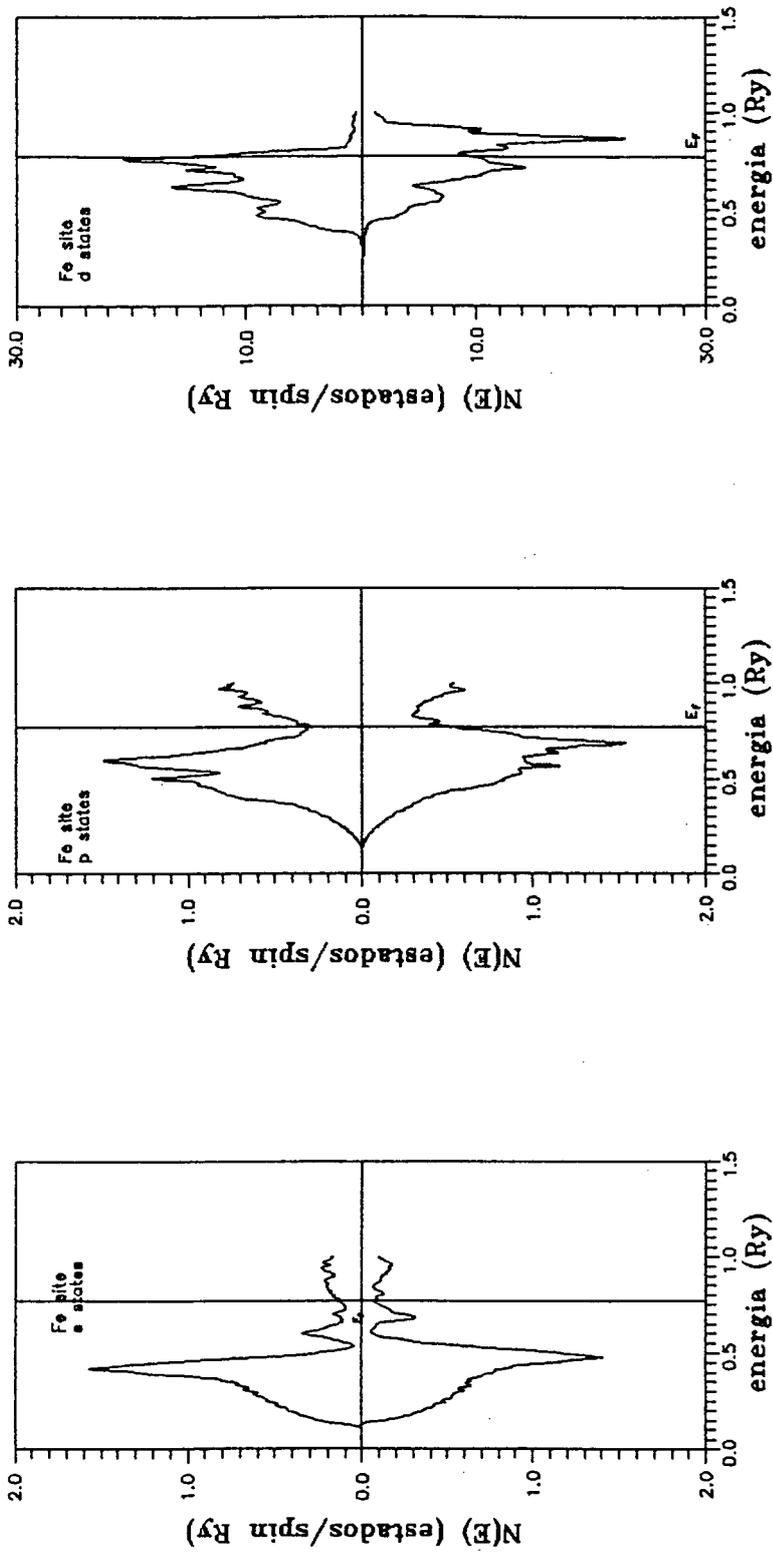


Figura IV.11: densidade de estados em função da energia (no parâmetro de rede de equilíbrio), para ambas direções de spin, nos estados s, p e d do sítio do Fe para o composto FeNi. E_F é a energia de Fermi

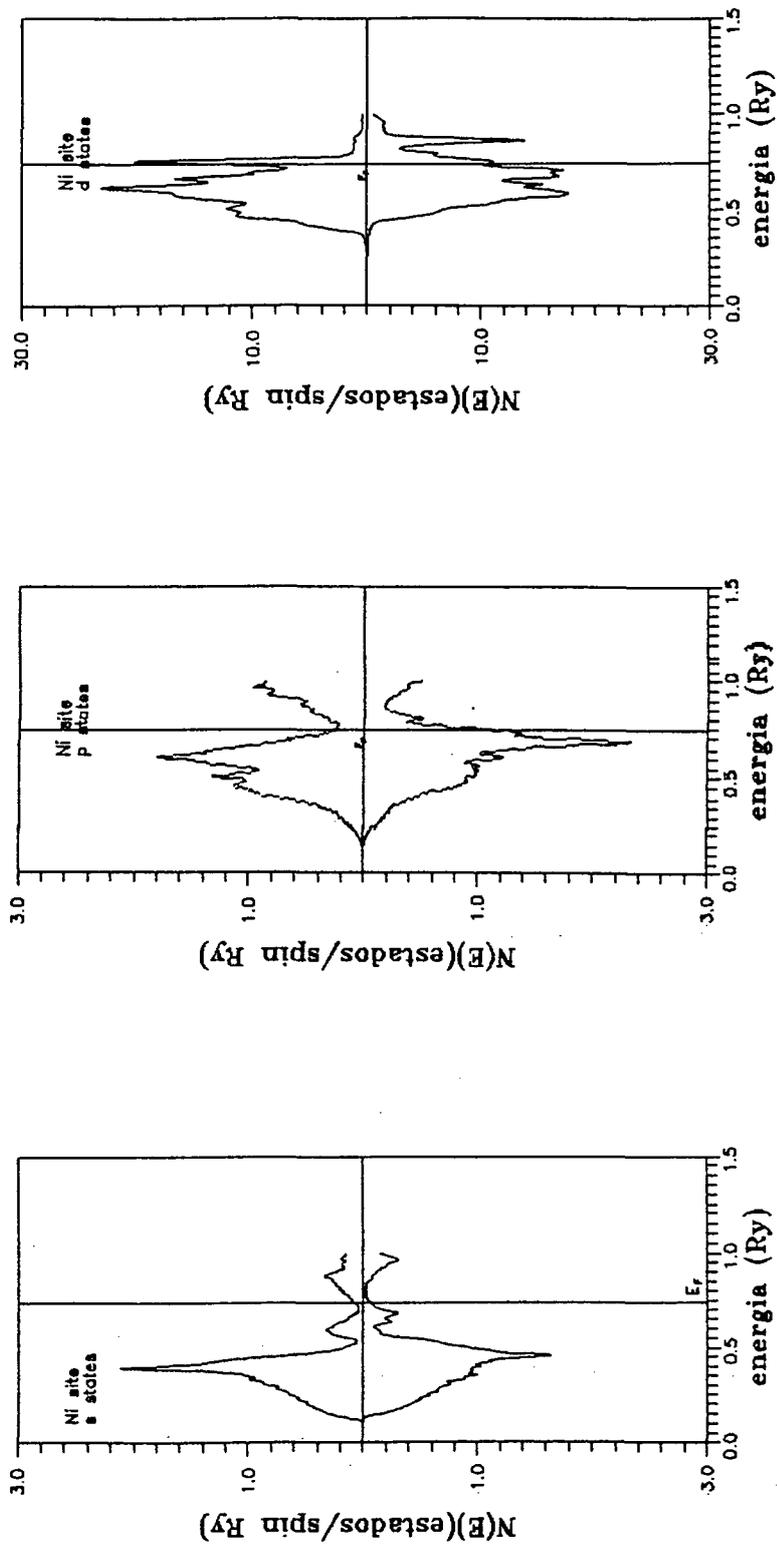


Figura IV.12: densidade de estados em função da energia (no parâmetro de rede de equilíbrio), para ambas direções de spin, nos estados s , p e d do sítio do Ni para o composto Fe_3Ni . E_F é a energia de Fermi

simetria da figura podemos dizer que esse colapso ocorre em todos os pontos de energia ou seja, tanto os elétrons de spin up como os de spin down percebem um mesmo potencial. A figura IV.14 mostra a evolução da DOS na banda d do sítio do ferro entre o parâmetro de rede de equilíbrio e o colapso do momento magnético.

Analizando os resultados obtidos para os compostos ordenados FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni para as suas estruturas eletrônicas ferromagnéticas, vemos que suas propriedades eletrônicas e magnéticas são sensíveis a concentração de níquel e que ocorre um colapso do momento magnético no Fe_3Ni quando da sua compressão e que este colapso é devido a uma inversão entre as populações de spin up em down.

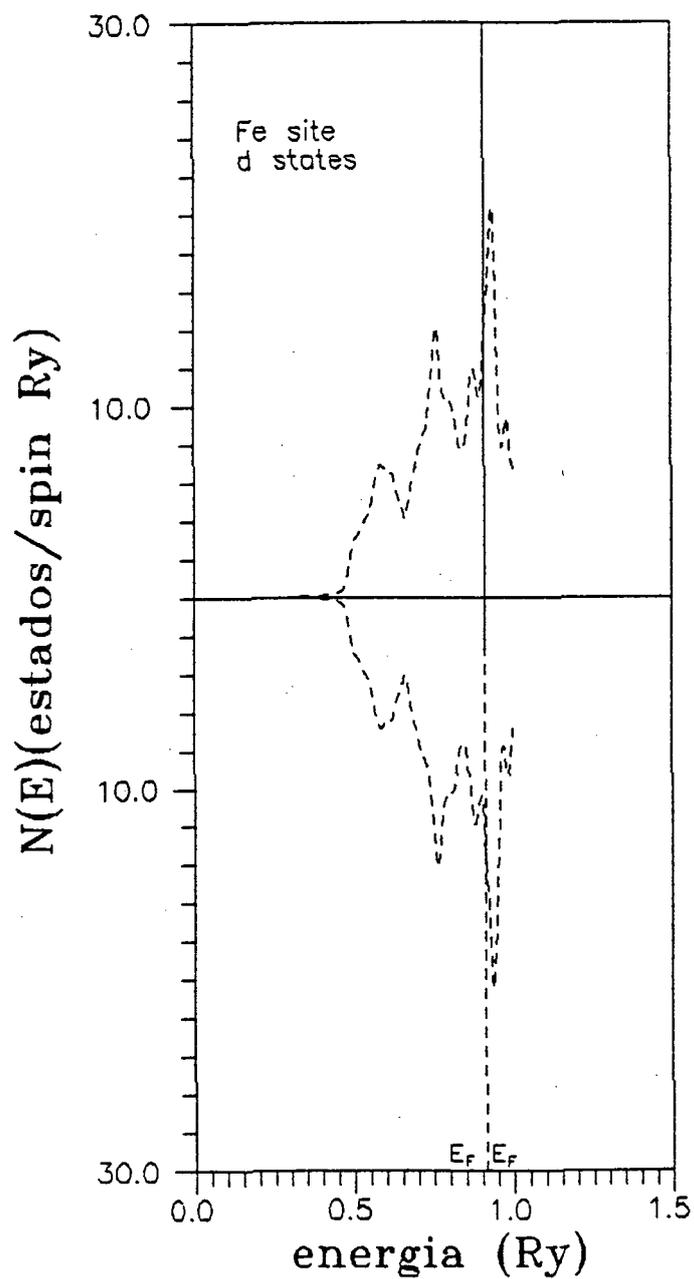


Figura IV.13: densidade de estados em função da energia (no colapso), para ambas direções de spin, no estado d do sítio do Fe para o composto Fe_3Ni . E_F é a energia de Fermi

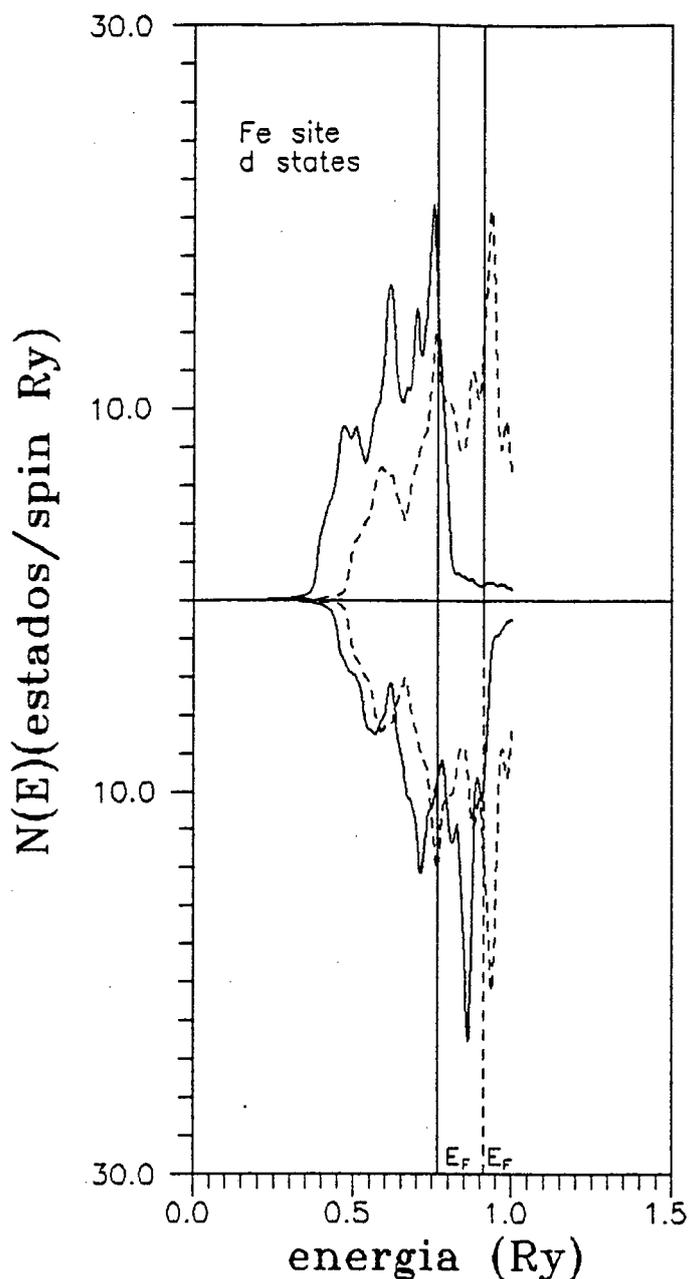


Figura IV.14: densidade de estados em função da energia, no parâmetro de rede de equilíbrio (linha cheia) e no colapso do momento magnético (linha tracejada), em ambas direções de spin, no estado d do sítio do Fe para o composto Fe_3Ni . E_F é a energia de Fermi no parâmetro de rede de equilíbrio (linha cheia) e no colapso (linha tracejada)

CAPÍTULO V - PROPRIEDADES TÉRMICAS

V.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, utilizando-se do Método Linear de Orbitais Muffin-Tin (LMTO) com aproximação de esferas atômicas (ASA), apresentado no capítulo II, foram obtidos vários resultados teóricos sobre as ligas ordenadas Fe_3Ni , $FeNi$ e $FeNi_3$, como propriedades coesivas, parâmetro de rede de equilíbrio, módulo de Bulk, etc. Neste capítulo, utilizando-se o LMTO-ASA para o cálculo das energias internas dos compostos para as fases ferromagnética e paramagnética, será realizado o cálculo do coeficiente de expansão térmica e módulo de Bulk à temperatura ambiente.

No cálculo do coeficiente de expansão térmica serão utilizados tres modelos que são apresentados na próxima seção, os resultados obtidos para os compostos Fe_3Ni e Fe_3Pd são apresentados na seção V.3 e, com o auxílio desses resultados procuramos buscar uma maior compreensão sobre os efeitos magnetovolumétricos na instabilidade dos compostos tipo INVAR.

V.2 - Modelos Teóricos

Devido a pequena diferença de energia entre os estados ferro e paramagnéticos, podemos abordar o problema com um modelo de dois níveis onde o estado fundamental seja o FM e o estado excitado o NM. O fator de ocupação de Boltzman para ambos os estados é dado por:

$$G_{FM} = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta E \cdot \beta)} \quad (V.1)$$

$$G_{NM} = \frac{\exp(-\Delta E \cdot \beta)}{1 + \exp(-\Delta E \cdot \beta)} \quad (V.2)$$

onde $\Delta E = E_{\min}^{NM} - E_{\min}^{FM}$ e $\beta = (K_B T)^{-1}$. S6mente valores ΔE compar6veis com β fornecem propriedades f6sicas de interesse, como o coeficiente de expans6o t6rmica.

No primeiro modelo proposto por Moroni e Jarlborg³¹ calcula-se a dependencia com a temperatura dos volumes at6micos para os estados n6o-magn6tico (NM) e ferromagn6tico (FM), usando o modelo de dois estados para computar, a cada temperatura, a varia76o do volume no sistema de dois n6veis. As propriedades t6rmicas para um sistema simples s6o obtidas pelo c6lculo da energia livre aproximada onde a energia livre (F) de vibra76o do sistema 6 expressa como a soma da energia total⁵⁹, como fun76o do par6metro de rede a 0°K ($E_{el}(r)$) mais a energia de vibra76o da rede ($E_d(r,T)$)^{34,59}. Dessa forma, a energia livre fica:

$$F = E_{el}(r) + E_d(r,T) - T.S_d(r,T) - T.S_{el}(r,T) \quad (V.3)$$

onde S_d e S_{el} s6o as entropias fonicas e eletr6nicas. Como a entropia eletr6nica 6 pequena, podendo ser desprezada⁵⁹, a energia livre fica:

$$F = E_{el}(r) + E_d(r,T) - T.S_d(r,T) \quad (V.4)$$

Podemos expressar E_d e S_d como fun76es de Debye da forma:

$$E_d(r, T) - E_o = 3 K_B T D(\theta_D/T) \quad (V.5)$$

$$S_D(r, T) = 3 K_B \left[\frac{4}{3} D(\theta_D/T) - \ln(1 - \exp(-\theta_D/T)) \right] \quad (V.6)$$

Onde $D(\theta_D/T)$ é a função de Debye que varia de 1 em baixas temperaturas até zero para temperaturas infinitas e está avaliada em forma de tabela. Nos pontos intermediários dos valores encontrados na tabela foi feita uma interpolação linear, para a obtenção do valor da função. E_o é o ponto zero da energia e, na aproximação de Debye pode ser expresso como:

$$E_o = \frac{9}{8} K_B \theta_D \quad (V.7)$$

Substituindo as equações V.5, V.6 e V.7 na equação V.4, tem-se a expressão final para a energia livre que é:

$$F = E_{el}(r) - K_B T \left[D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - \exp(-\theta_D/T)) \right] + \frac{9}{8} K_B \theta_D \quad (V.8)$$

Uma vez encontrado o valor da função $E_{el}(r)$, o valor da temperatura de Debye é obtido através das relações:

$$P = - \frac{\partial E(V)}{\partial V} \quad \text{onde } P = \text{pressão} \quad (V.9)$$

$$B = - V \frac{\partial P}{\partial V} \quad \text{onde } B = \text{módulo de Bulk} \quad (V.10)$$

Para o valor θ_D em $r_o[(\theta_D)_o]$, foi usada a expressão:

$$(\theta_D)_0 = 41,63 \left[\frac{r_0 B(r)}{M} \right]^{1/2} \quad (V.11)$$

Nessa expressão, B é avaliado em r_0 em Kbar, r em unidades atômicas e M é a massa atômica do composto³⁴.

Com a expressão da energia livre obtida, pode-se obter as curvas de F(r) a cada temperatura e, minimizando essas curvas obtém-se uma função r(T). Realizando estes cálculos separadamente para os estados FM e NM, é obtida a dependência do raio atômico para cada temperatura, em cada estado, e o conseqüente coeficiente de expansão térmica que é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \quad (V.12)$$

Como o interesse aqui é o sistema de dois estados misturados, podemos expressar o volume da mistura através dos fatores de Boltzman como:

$$V(T) = V_{NM}(T) G_{NM}(T) + V_{FM}(T) G_{FM}(T)$$

ou

$$r(T) = r_{NM}(T) G_{NM}(T) + r_{FM}(T) G_{FM}(T) \quad (V.13)$$

Obtem-se então, o coeficiente de expansão térmica pela equação V.12. Numa aproximação simples para a variação do módulo de Bulk para uma mistura de nível de dois estados é dado por:

$$B(T) = B_{NM}(V_{NM}(T))G_{NM}(T) + B_{FM}(V_{FM}(T))G_{FM}(T) \quad (V.14)$$

O modelo dois é proposto com uma pequena mudança no modelo 1, que é fazer com que o ΔE não seja mais fixo (nas equações V.1 e V.2) e sim dependente do volume, ficando

$$\Delta E = E_{NM}^{(r)} - E_{FM}^{(r)} \quad (V.15)$$

e permanecendo os outros cálculos inalterados. Isso faz com que se tenha um fator de Boltzman variável, o que leva a uma mudança no peso dos estados FM e NM na mistura.

Observando que as flutuações eletrônicas são muito mais rápidas do que as flutuações de volume, será utilizado um terceiro modelo que leve em consideração somente as flutuações magnéticas puras.

A medida que $E(V,T)$ varia com o volume segundo a energia total e energia térmica total, um sistema de dois níveis pode ser expresso como:

$$E(V,T) = \sum_i^{FM, NM} E_i(V) G_i(V,T) D_i(V, \Delta V) \quad (V.16)$$

onde $D_i(V, \Delta V)$ é a densidade de estados efetiva num intervalo ΔV em torno de V , isto é essencialmente a inclinação da curva de energia total³¹.

Como primeira aproximação serão usadas as $D_{NM}(V, \Delta V)$ e $D_{FM}(V, \Delta V)$ como um fator proporcional a pressão no estado, ficando com a seguinte forma:

$$D_{NM}(V, \Delta V) = \frac{\left| \frac{dE_{NM}}{dV} \right|}{\left| \frac{dE_{NM}}{dV} \right| + \left| \frac{dE_{FM}}{dV} \right|} \quad (V.17)$$

$$D_{FM}(V, \Delta V) = \frac{\left| \frac{dE_{FM}}{dV} \right|}{\left| \frac{dE_{NM}}{dV} \right| + \left| \frac{dE_{FM}}{dV} \right|} \quad (V.18)$$

As derivadas dE_i/dV são usadas em módulo devido ao fato delas assumirem valores tanto positivos como negativos e, o interesse no caso é sómente a inclinação da curva. Para a obtenção da variação do módulo de Bulk, utilizando as equações V.9 e V.10, obtemos.

$$E(V, T) = \sum_i^{FM, NM} E_i(V) G_i(V, T) D_i(V, \Delta V) \quad (V.19)$$

Nota-se neste caso que as derivadas parciais de G_i e D_i em relação a V foram desprezadas pois os valores de suas derivadas são muito pequenos.

Nesse modelo, se comparado com os outros dois, pode-se minimizar diretamente a energia total do sistema misturado em relação ao volume sendo a energia total uma função do volume e da temperatura, ficando a energia livre expressa como:

$$F = E_{el}(r, T) - K_B T \left[D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - \exp(-\theta_D/T)) \right] + \frac{9}{8} K_B \theta_D \quad (V.20)$$

Sendo o valor de θ_D calculado usando-se as equações V.11 e V.19 (para o módulo de Bulk). Realizando o mesmo procedimento dos outros modelos, ou seja, minimizando F em relação a r , para cada temperatura, encontra-se uma função $r(T)$ para a mistura e, com o auxílio das equações V.12 e V.19 obtem-se o coeficiente de expansão térmica e módulo de Bulk, respectivamente, para esse modelo.

No próxima seção serão apresentados os resultados obtidos utilizando-se estes modelos.

V.3 - Resultados

Para se fazer uma aplicação dos modelos descritos, é necessário que a diferença de energias entre os estados ferromagnético e paramagnético seja pequena ou seja, com ΔE da ordem de grandeza da energia de excitação térmica β . Em vista disso, são apresentadas nas figuras V.1 e V.2 as curvas de energia por átomo nos dois estados para os compostos Fe_3Ni e FeNi respectivamente. Na figura V.1 pode-se observar que a diferença entre os mínimos das duas curvas é da ordem de $1,54\text{mRy}$ por átomo e portanto, é passível a utilização dos modelos. Para o FeNi (fig. 2) a diferença de energias é da ordem de $11,30\text{mRy}$ por átomo, o que faz com que os modelos não forneçam bons resultados e portanto não aplicaremos para este caso.

Na figura V.3 é apresentada a magnetização para os dois compostos. Como já foi discutido no capítulo anterior, ocorre um colapso do momento magnético para o Fe_3Ni . Isto é característico do composto ser uma liga tipo INVAR e pode ser devido a pequena diferença de energias entre as fases para e ferromagnética. Na figura V.4 é apresentada a curva da energia livre em função do raio para cada temperatura e minimizando cada curva, obtemos as expressões para $r(T)$ ferromagnético e paramagnético, podendo assim encontrarmos o coeficiente de expansão térmica.

Os resultados obtidos para o coeficiente de expansão térmica do composto Fe_3Ni , utilizando-se os modelos 1 e 2, são apresentados na figura V.5 e na figura V.6 os resultados do módulo de Bulk para estes

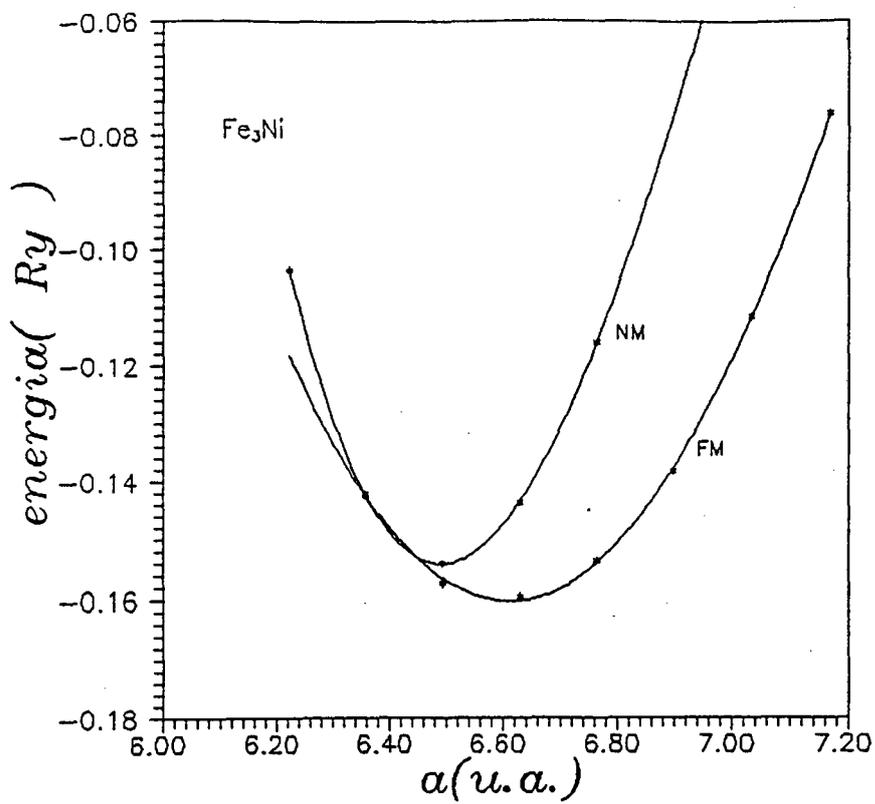


Figura V.1 : energia em função do parâmetro de rede para as fases ferromagnética (FM) e não magnética (NM) para o composto Fe_3Ni

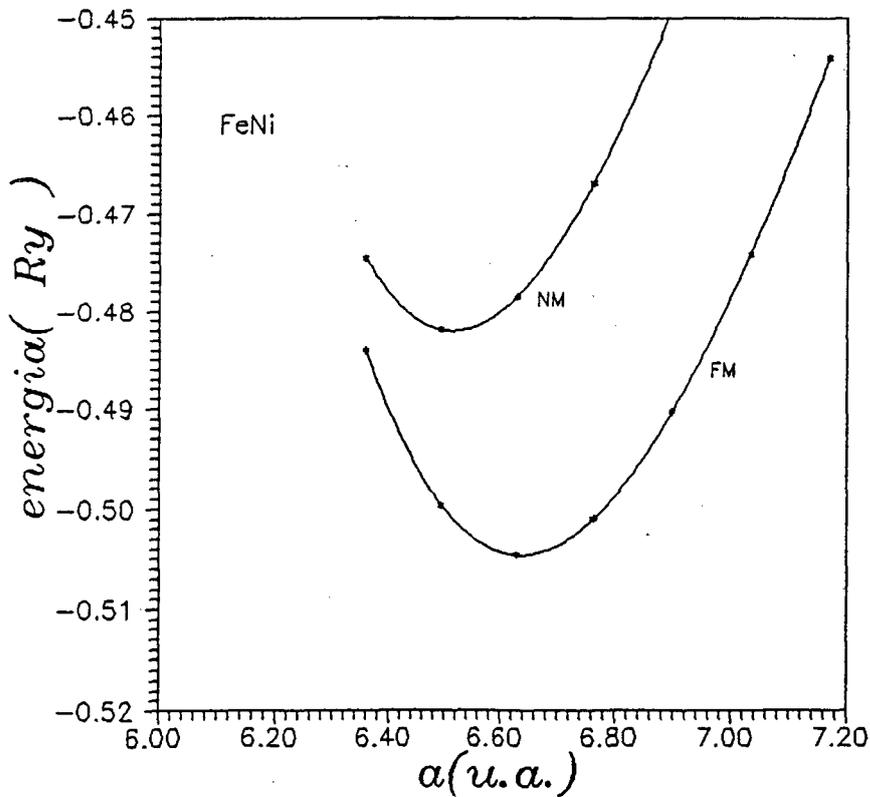


Figura V.2 : energia em função do parâmetro de rede para as fases ferromagnética (FM) e não magnética (NM) para o composto FeNi

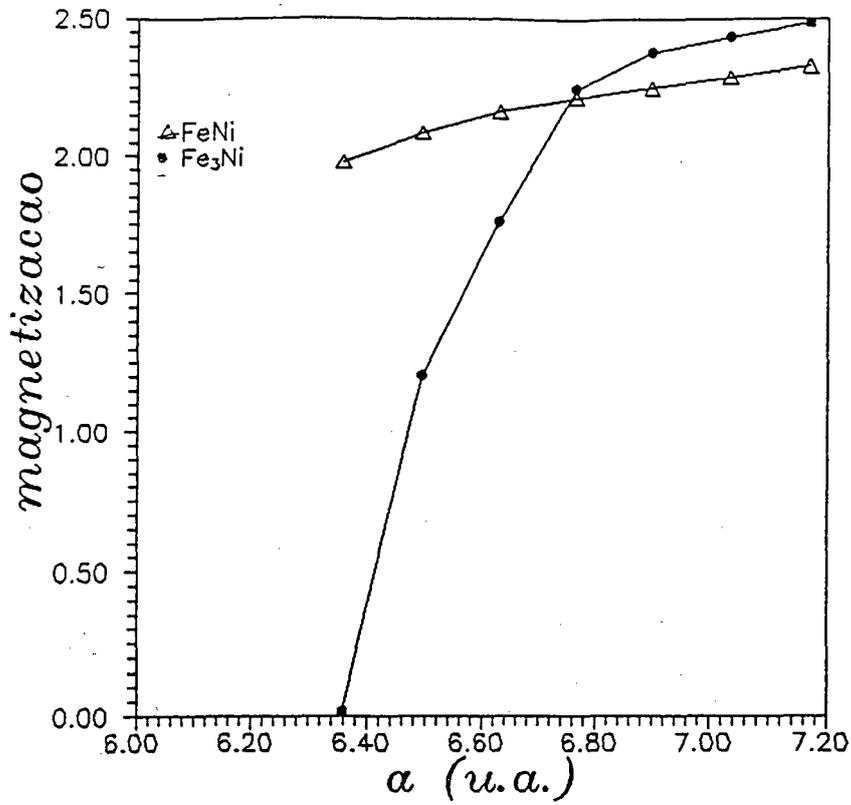


Figura V.3 : magnetização (em magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede, para os compostos FeNi (Δ) e Fe₃Ni (\bullet)

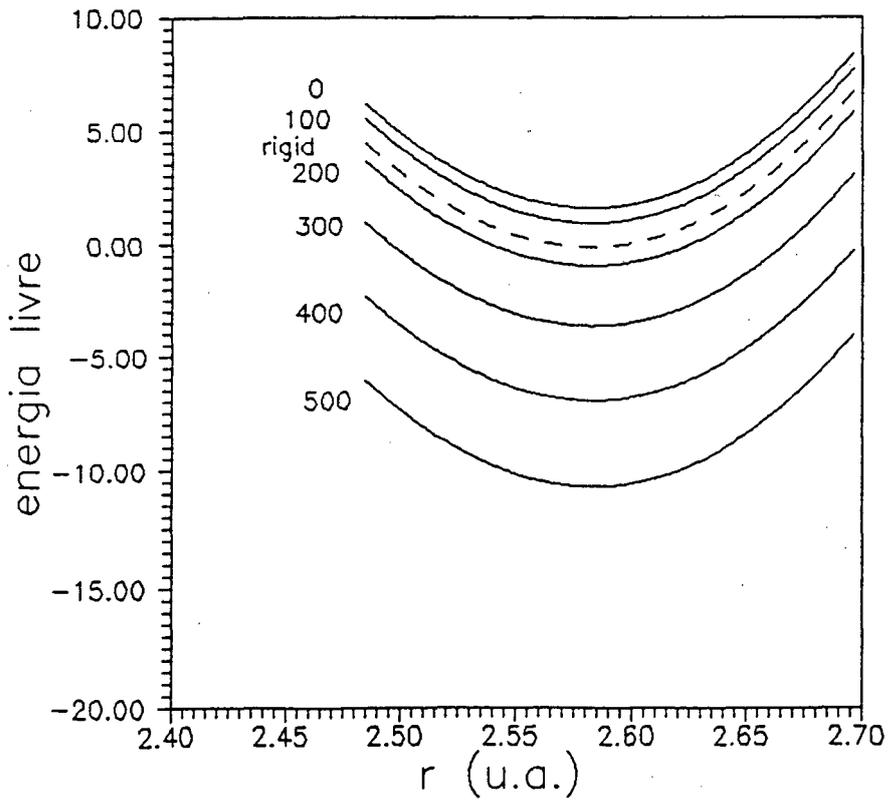


Figura V.4 : energia livre em função do raio de Wigner-Seitz, para cada temperatura, na fase ferromagnética do Fe₃Ni

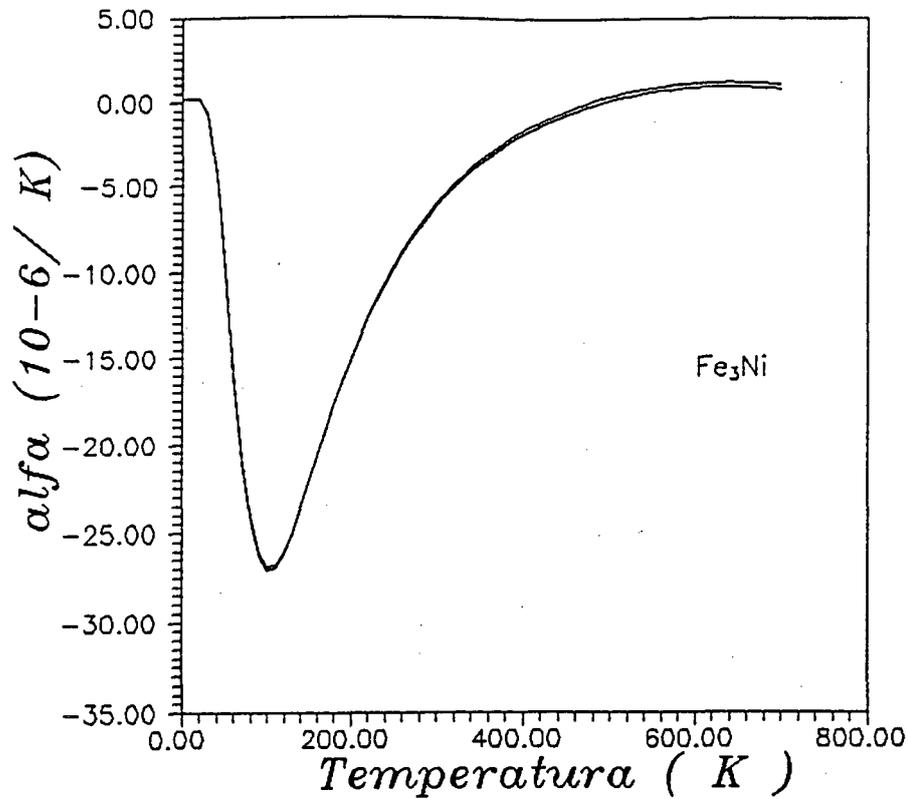


Figura V.5 : coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o composto Fe_3Ni , utilizando-se os modelos 1 e 2

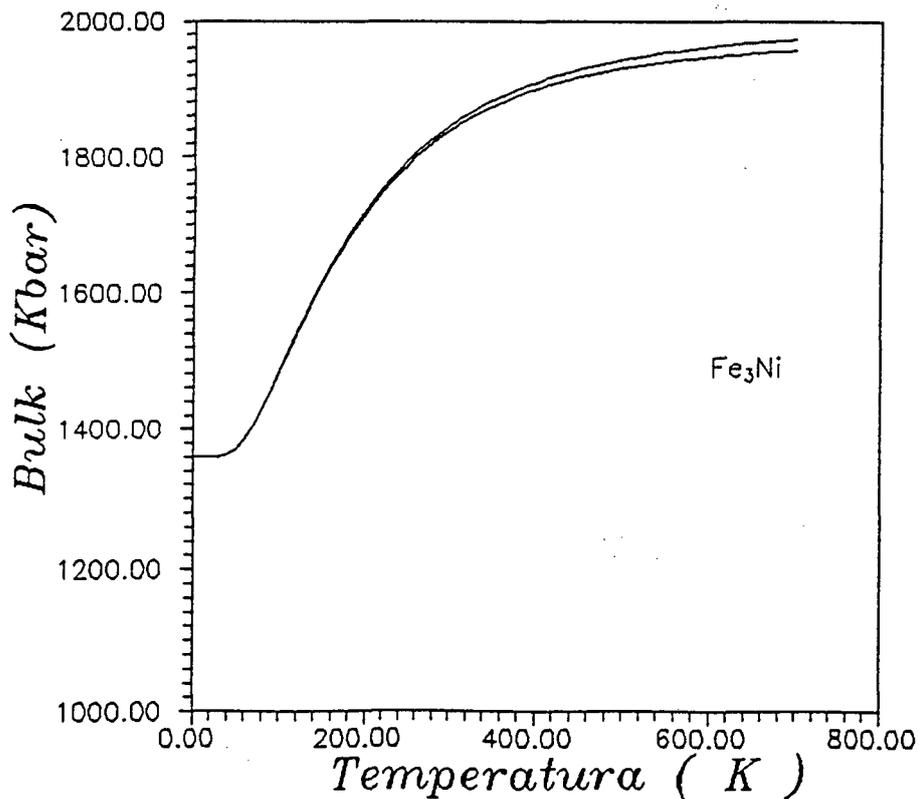


Figura V.6 : módulo de Bulk em função da temperatura para o composto Fe_3Ni , utilizando-se os modelos 1 e 2

modelos. Os resultados obtidos com o modelo 3 são apresentados nas figuras V.7 e V.8. Estes resultados já foram anteriormente obtidos por Moroni³⁴ que utilizou os modelos 1 e 3, embora tenha utilizado outra aproximação para os D_i (eq. V.17 e V.18) no modelo 3.

Vê-se pelas figuras V.5 e V.7 que há uma diminuição do coeficiente de expansão térmica, sendo negativo na região em torno da temperatura ambiente, e este fato é devido a mudança do estado ferromagnético (maior volume) ao paramagnético (menor volume) com conseqüente diminuição do volume.

Comparando-se os modelos utilizados, os modelos 1 e 2 mostram ter um resultado melhor quanto ao módulo de compressividade sendo estes modelos utilizados no estudo de outro composto.

Utilizando os resultados obtidos por C. A. Kuhnen (comunicação privada) para o Fe_3Pd , que utilizou o mesmo método descrito no capítulo I, observa-se que este composto que tem comportamento tipo INVAR também colapsa (fig.V.9), e que a diferença entre as energias dos estados paramagnético e ferromagnético é de 11.10 mRy por átomo, como pode ser visto na figura V.10. Apesar desta diferença de energia ser muito maior que para o Fe_3Ni foram feitos os cálculos utilizando os modelos 1 e 2 para o coeficiente de expansão térmica e módulo de Bulk, que estão apresentados nas figuras V.11 e V.12 respectivamente, uma vez que este composto também é uma liga tipo INVAR, e há também um colapso do momento magnético.

Pode-se encontrar a pressão crítica dos compostos através da relação $P_c = \Delta E / \Delta V$, onde ΔE é a diferença entre os mínimos de energia das fases ferromagnética e paramagnética e ΔV sua variação de volume, que são mostrados na tabela V.1 juntamente com os parâmetros de rede de equilíbrio e módulo de Bulk nos dois estados (NM e FM) além de ΔE por

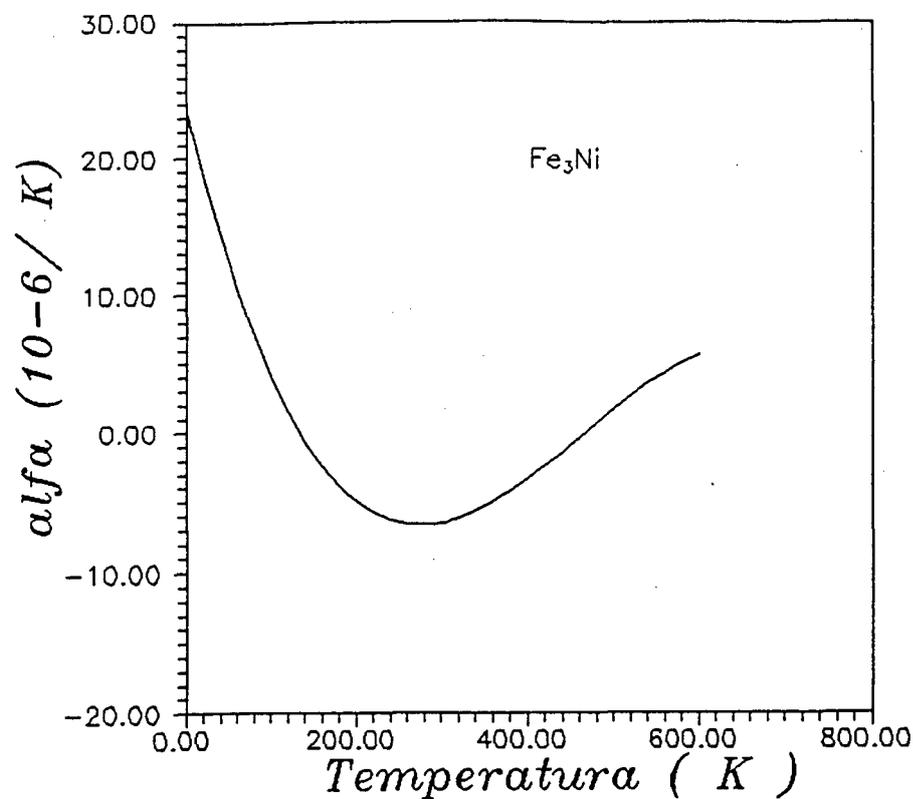


Figura V.7 : coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o composto Fe_3Ni , utilizando-se o modelo 3

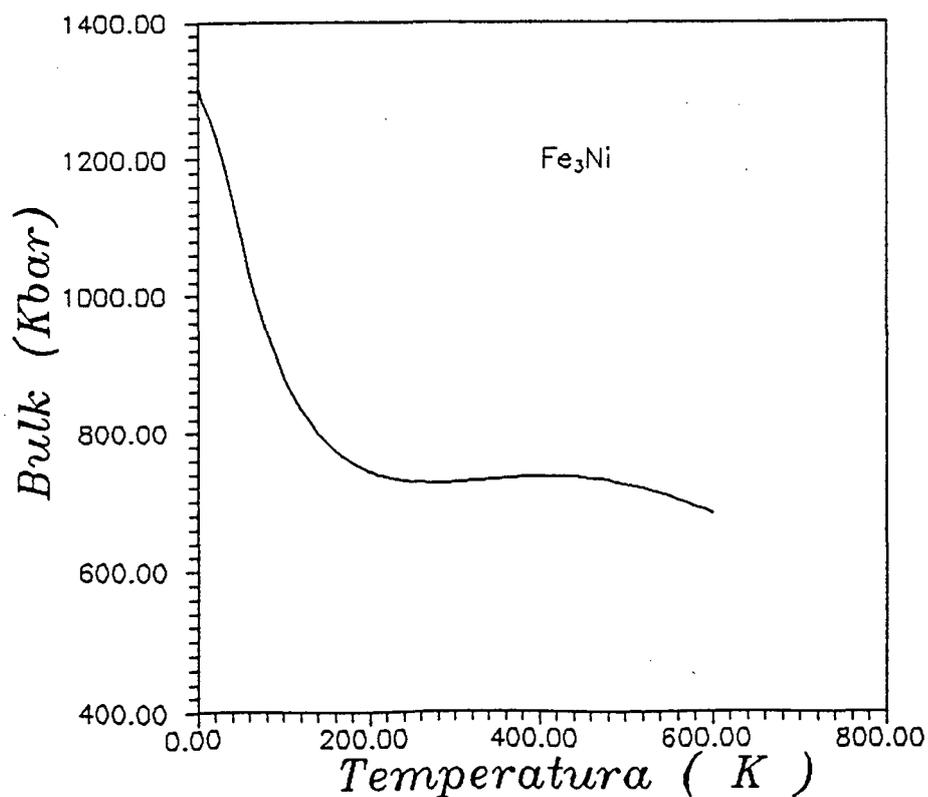


Figura V.8 : módulo de Bulk em função da temperatura para o composto Fe_3Ni , utilizando-se o modelo 3

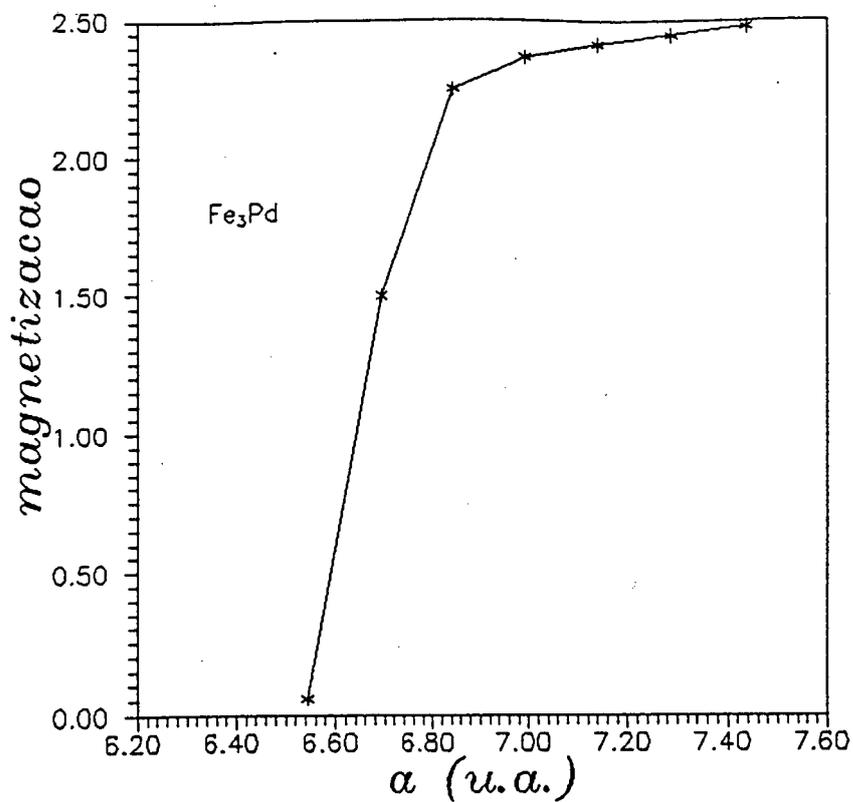


Figura V.9 : magnetização (em magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede, para o composto Fe₃Pd.

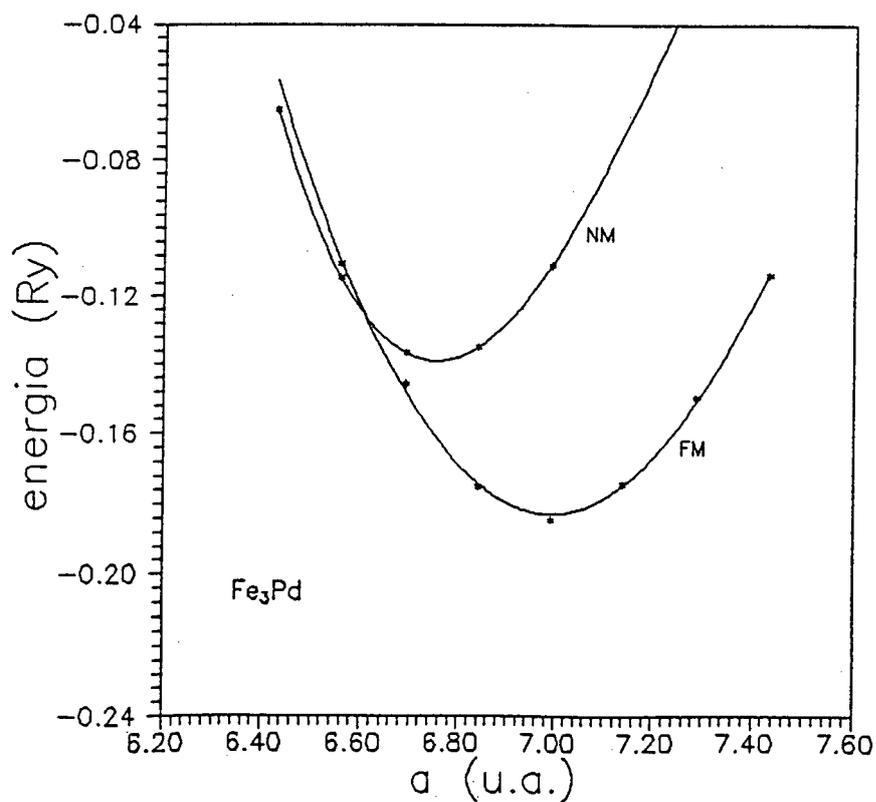


Figura V.10: energia em função do parâmetro de rede para as fases ferromagnética (FM) e não magnética (NM) para o composto Fe₃Pd

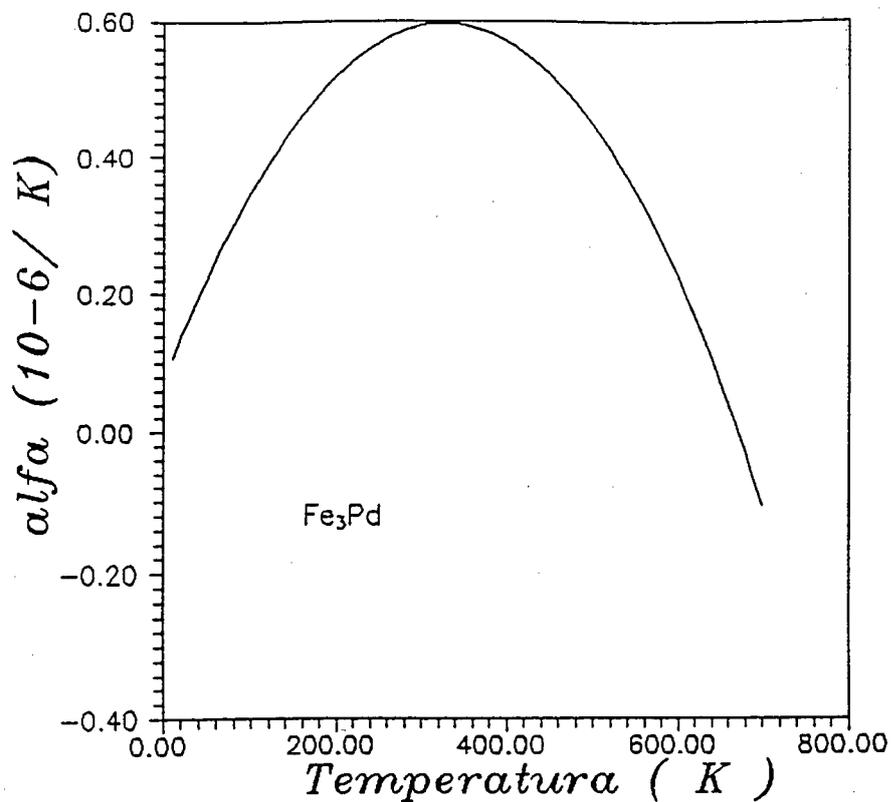


Figura V.11: coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o composto Fe_3Pd , utilizando-se o modelo 3

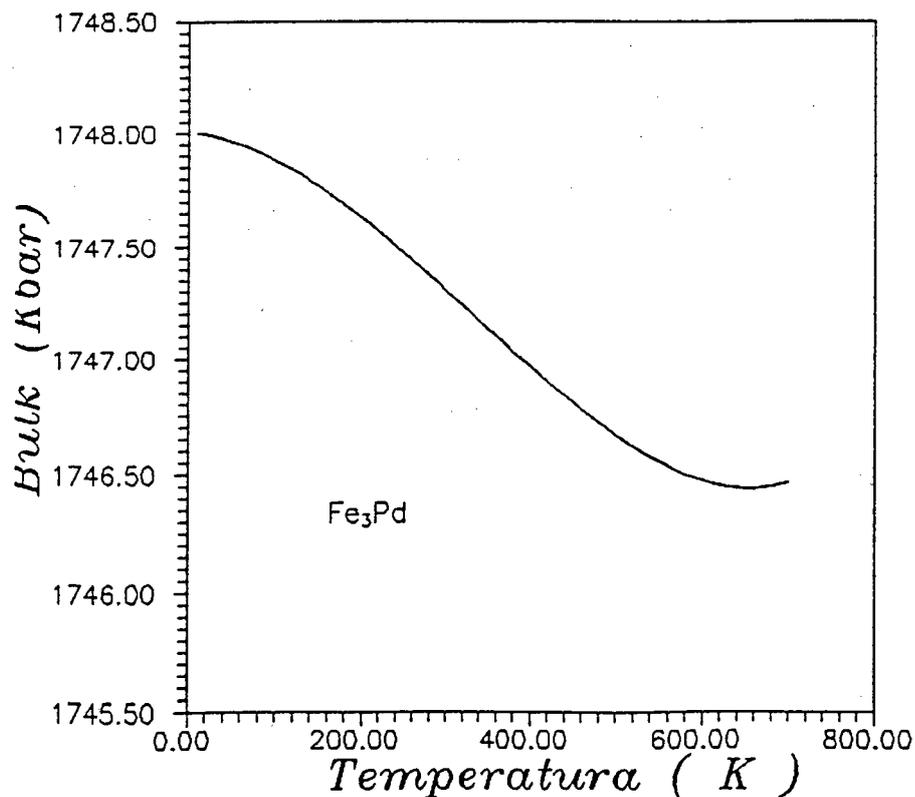


Figura V.12: módulo de Bulk em função da temperatura para o composto Fe_3Pd , utilizando-se o modelo 3

Tabela V.1: Parâmetros calculados para os compostos Fe_3Ni , FeNi e Fe_3Pd .

	ΔE (mRy)	a_{nm} (u.a.)	a_{fm} (u.a.)	B_{nm} (Kbar)	B_{fm} (Kbar)	P_{crit} (Kbar)
Fe_3Ni	1,545	6,51401	6,63539	2911,65	1339,84	57,128
FeNi	11,298	6,49139	6,61012	1459,00	1197,74	431,68
Fe_3Pd	11,105	6,75370	6,99148	2803,21	1736,42	196,47

átomo para os compostos Fe_3Ni , FeNi e Fe_3Pd . O resultado encontrado por Moruzi³⁴ para a pressão crítica do Fe_3Ni (55Kbar) é bem próximo do valor aqui encontrado.

Os resultados aqui obtidos para o Fe_3Ni estão em concordância com os obtidos por Moroni e Jarlborg que utilizaram somente os modelos 1 e 3. Os resultados obtidos com o modelo 2 quase não diferem do modelo 1 devido a pequena variação de ΔE quando da utilização deste modelo.

O fato do coeficiente de expansão térmica ser negativo e apresentar um mínimo próximo à temperatura ambiente é uma característica dos compostos tipo INVAR o que mostra a validade no tratamento destes compostos como um sistema de dois níveis.

No resultado obtido para o Fe_3Pd não há uma concordância com os resultados esperados, não sendo válida a utilização destes modelos, uma vez que a diferença de energias entre os níveis é grande, porém ele tem uma pressão crítica menor que a do FeNi , o que leva à possibilidade dele ser uma liga tipo INVAR uma vez que este tipo de liga possui uma pequena pressão crítica.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO

Como foi visto, o método Linear de Orbitais Muffin-Tin (LMTO), que está apresentado no capítulo II, permite encontrarmos propriedades físicas dos compostos.

Neste trabalho, estudamos as ligas ordenadas de Fe-Ni, a saber: FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni . No capítulo III, foram calculadas a estabilidade destes compostos e, pelos resultados obtidos vemos que os mesmos são estáveis sendo Fe_3Ni o composto de menor estabilidade. Neste capítulo encontramos os valores teóricos do parâmetro de rede de equilíbrio, que tem uma diferença com os resultados experimentais e teóricos menor que 4%, e módulo de Bulk.

No capítulo IV estudamos a magnetização, transferência de carga entre os sítios e calculamos a densidade de carga para os tres compostos. A magnetização no sítio do ferro forneceu um valor um pouco menor que o encontrado na literatura, o mesmo não acontecendo no sítio do níquel. Estes resultados mostram que os compostos são ferromagnéticos e que no Fe_3Ni há um colapso do momento magnético quando da sua compressão.

Devido ao colapso do momento magnético e a pequena diferença de energia entre os estados paramagnético e ferromagnético, é feito para o Fe_3Ni e Fe_3Pd um cálculo das propriedades térmicas dos compostos (capítulo V) utilizando um modelo de dois níveis, o que mostra ter o Fe_3Ni um comportamento tipo INVAR com um coeficiente de expansão térmica negativo em temperaturas próximas da ambiente. O resultado obtido para a pressão crítica deste composto é muito próximo do valor

teórico existente na literatura.

Em vista dos resultados aqui obtidos, vemos que este método (LMT0) é de grande valia para a obtenção de propriedades físicas de sólidos, podendo ser utilizado na pesquisa de novos materiais, devido ao seu alto grau de confiabilidade e rapidez.

REFERÊNCIAS

- [1] O. K. Andersen *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975)
- [2] O. K. Andersen and O. Jepsen *Physica (Utrecht)* 91B, 317 (1977)
- [3] E. P. Wigner e F. Seitz *Phys. Rev.* 43, 509 (1934)
- [4] J. C. Slater *Phys. Rev.* 45, 794 (1934)
- [5] J. C. Slater *J. Appl. Phys.* 8, 385 (1937) S. Takizawa and K. Terakura *Phys. Rev B* 39, 5792 (1989)
- [6] J. Koringa *Physica* 13, 392 (1947)
- [7] W. Kohn e N. Rostoker *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954)
- [8] O. K. Andersen: em *Computational Methods in Band Theory*, Ed. por P. M. Marcus, J. F. Janak e A. R. Williams (Nova York, 1971)
- [9] O. K. Andersen *Solid State Commum.* 13, 133 (1973)
- [10] O. Jepsen, O. K. Andersen and A. R. Mackintosh *Phys. Rev. B* 12, 3084 (1975)
- [11] A. R. Williams, J. Kubler and C. D. Gellat Jr. *Phys. Rev.*
- [12] D. R. Hamann, L. F. Matheiss and H. S. Greenside *Phys. Rev. B* 24, 6151 (1981)
- [13] H. L. Skriver *The LMTO method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure* (Springer, New York) (1984)
- [14] V. Fock *Z. Phys* 31, 126 (1930) *ibid* 2, 795 (1930)
- [15] U. von Barth and L. Hedin *J. Phys.* C5, 1629 (1972)
- [16] L. Hedin e B. I. Lundqvist *J. Phys* C4, 2064 (1971)
- [17] E. U. Condon e G. H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press (Cambridge, 1951)

- [18] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glotzel em *Cononical Description of the Band Structures of Metals*, International School of Physics "Enrico Fermi" Varenna, July 1983
- [19] J. D. Talman, *Special Functions*, Benjamin, New York, 1968
- [20] P. M. Morse e H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953
- [21] L. G. Ferreira, A. A. Mbaye and A. Zurger *Phys. Rev.* B35, 6475 (1987)
- [22] L. G. Ferreira, A. A. Mbaye and A. Zurger *Phys. Rev.* B37, 10547 (1988)
- [23] L. G. Ferreira, A. A. Mbaye and A. Zurger *Phys. Rev.* B40, 3197 (1989)
- B19, 6094 (1979)
- [24] J. Danon, R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo and M. Christophe-Michel-Levy *Nature* 281, 469 (1979)
- [25] J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Launguier and L. Néel *C. R. Acad. Sci. Paris* 254, 965 (1962)
- [26] A. Chamberod, J. Langier and J. M. Perrisson *J. Mag. Mag. Mater.* 10, 139 (1979)
- [27] P. Lambin and F. Herman *Phys. Rev.* B30, 6903 (1984)
- [28] P. Rochegude PhD thesis, "Metastabilite et Equilibre de Solutions Solides a L'azote. Etudies par spectrometrie Mössbauer" 1986-USTL- Lille France (Unpublished) (1986)
- [29] C. Cordier-Robert these, "Influence des Elements Subtitutionnels sur les Distributions D'interstitiels et la Precipitation de Nitrures dans les Solutions Solides et les Composes du Fer et de L'Azote (1989)

- [30] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago and E. Z. da Silva *J. Magn. Magn. Mater* 112,1373 (1992)
- [31] E. G. Moroni and T. Jarlborg *Phys. B* 161, 115 (1989)
- [32] P. Mohn, K. Schwarz and D. Wagner *Physica B* 161,153 (1989)
- [33] P. Mohn, K. Schwarz and D. Wagner *Physica Rev. B* 43, 3318 (1991)
- [34] V. L. Moruzzi *Solid State Commun.* (accepted)
- [35] C. G. Shull and M. K. Wilkinson *Phys. Rev.* 97, 304 (1955)
- [36] S. C. Ng, B. N. Brockhouse and E. D. Hallman *Mut. Res. Bull.* 2, 69 (1967)
- [37] A. I. Ushakov and V. V. Litvintsev *Fiz. Metal. Metall.* 42, 880 (1976)
- [38] J. M. Drijver, F. van der Wonde and S. Radelaar *Phys. Rev. B* 16, 993 (1977)
- [39] T. E. Cranshaw *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, 967 (1987)
- [40] E. A. Owen and E. L. Yates *Phys. Soc.* 49,1 (1936)
- [41] G. Shirane, W. J. Takei and S. L. Ruby *Phys. Rev.* 126, 49 (1966)
- [42] D. D. Johnson Phd Thesis "The Electronic and Energetic Study of Magnetic Random Substitutionally Disordered FeNi Alloys (1985)
- [43] D. D. Johnson, F. J. Pinski and G. M. Storcks *J. Appl. Phys.* 57, 3018 (1985)
- [44] J. W. Cable and E. C. Wolhen *Phys. Rev. B* 7, 2005 (1973)
- [45] J. Duarte Jr., P. R. Peduto and S. Frota-Pessoa *Revista Bras. de Fisica* 21, 101 (1991)
- [46] D. Guenzburger, D. E. Ellis and J. Danon *J. Magn. Magn. Mater.* 59, 139 (1986); D. Guenzburger and D. E. Ellis

- [47] C. A. Kuhnen and E. Z. da Silva *Phys. Rev. B* (to be published) (1992)
Phys. Rev. B 36, 6971 (1987)
- [48] C. A. Kuhnen and E. Z. da Silva *Phys. Rev. B* 35, 370 (1987)
- [49] C. A. Kuhnen and E. Z. da Silva *J. Magn. Magn. Mater* 67, 260 (1987)
- [50] J. Kubler, A. R. Willians and C. B. Sommers *Phys. Rev. B* 28, 1745 (1983)
- [51] J. Danon, R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, J. Langier and A. Chamberod *Nature* 284, 537 (1980)
- [52] V. K. Poulsen, J. Kollar and O. K. Andersen *J. Phys. F* 6, L241 (1986)
- [53] O. K. Andersen, J. Madsen, V. K. Poulsen, O. Jepsen and J. Kollar *Physica* 86-88 B, 249 (1977)
- [54] J. Kubler *Phys. Rev. Lett.* 81A, 81 (1981)
- [55] D. Bagayoko and J. Callaway *Phys. Rev. B* 28, 5419 (1983)
- [56] J. Madsen and O. K. Andersen in *Magn. and Magn. Mater.*, 1975 (Philadelphia). *Proceedings of the 21st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, edited by J. J. Becker, G. H. Lander and J. J. Rhgne (AIP, N. York), p.327 (1976)
- [57] D. M. Roy and D. G. Pettifor *J. Phys. F* 7, L183 (1977)
- [58] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz and P. Mohn *Phys. Rev. B* 34, 1784 (1986)
- [59] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz *Phys. Rev. B* 37, 790 (1988)