

Bruno Camargo Braga

**População Eletrônica de Valência do Cério na
liga $CeNi_9Ge_4$**

Campo Grande

2019

Bruno Camargo Braga

População Eletrônica de Valência do Cério na liga
CeNi₉Ge₄

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, sendo parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS

Instituto de Física - INFI

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. João Vítor Batista Ferreira

Campo Grande

2019

Este trabalho é dedicado à minha família.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) por financiar este trabalho.

Ao professor dr. Marcos Serrou do Amaral, responsável pelo Laboratório de Modelagem Molecular do INFI/UFMS, por disponibilizar uma máquina para realizar os cálculos deste trabalho.

Ao professor dr. Leandro Moreira de Campos Pinto do INQUI/UFMS, pela sugestão dos pacotes computacionais utilizados e por esclarecer diversas dúvidas técnicas e metodológicas.

A Mayara Barbosa Silva e ao professor dr. João Vítor Batista Ferreira por ajudar na correção de erros linguísticos e de problemas relacionados ao LaTeX.

Aos professores do INFI, INMA, INQUI e FACOM/UFMS pela formação acadêmica e aos meus pais por todo suporte e incentivo.

*“If you seek answers,
you must always ask questions.”
(Vandar Tokare)*

Resumo

Estudos realizados sobre a liga metálica $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$, reportam um comportamento não explicado pela teoria do líquido de Fermi. Em tentativa de descrever tal comportamento, foram propostos modelos baseados nos métodos dos multicanais de Anderson. Em modelo proposto pelos pesquisadores que reportaram o comportamento, utilizou-se como impureza o Ce^{3+} , porém este apresentava problemas quando a temperatura se aproximava dos cem Kelvin. Analisando os estados acessíveis a altas temperaturas, pesquisadores da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul discutiram que caso a configuração do Cério fosse Ce^{1+} , o problema seria corrigido. Neste trabalho foram realizados cálculos de estrutura eletrônica desta liga metálica, utilizando pacotes computacionais baseados na teoria dos funcionais da densidade. Os resultados apontam que de fato a configuração eletrônica, da impureza Cério, nesta liga metálica é Ce^{1+} .

Palavras-chave: Líquido de Fermi. Modelo de Anderson. Estados Acessíveis. Teoria dos Funcionais da Densidade. Configuração Eletrônica.

Abstract

Studies about the alloy $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$, reported a behavior not explained by the Fermi liquid theory. In an attempt to describe such behavior, models based on Anderson multichannel methods were proposed. In a model proposed by researchers who reported the behavior, the impurity used was Ce^{3+} , but this presented problems when the temperature approached the hundred Kelvin. Analyzing the accessible states at high temperatures, researchers from the Federal University of Mato Grosso do Sul argued that if the cerium configuration was Ce^{1+} , the problem would be corrected. In this work, several electronic structure calculations for this alloy were done using ab initio computational packages. The results indicate the electron configuration of the cerium impurity in this alloy is indeed Ce^{1+} .

Keywords: Fermi liquid. Anderson model. Accessible States. Ab Initio. Electronic Configuration.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	BASE TEÓRICA	13
2.1	Metais Simples - Comportamento Líquido de Fermi	13
2.2	Metais com Impureza Magnética - Modelo de Anderson de Dois Canais	13
2.3	Interação de Elétrons de Condução com Potencial Externo - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	15
2.4	Equações de Kohn-Sham	18
2.5	Funcionais de Troca e Correlação	19
2.6	Pseudopotenciais	20
2.7	Métodos Para Calcular as Populações Eletrônicas	22
3	OBJETIVO DA PESQUISA	24
4	METODOLOGIA	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1	Geração dos Pseudopotenciais	28
5.2	Populações Eletrônicas	31
6	CONCLUSÃO	33
7	APÊNDICE	34
7.1	Geração do Pseudopotencial	37
7.2	Parâmetro de Rede Calculado a Partir do Pseudopotencial	43
7.3	Determinação da População Eletrônica	46
	REFERÊNCIAS	50

Lista de figuras

Figura 1 – Curva do calor específico eletrônico da liga $Ce_{0,5}La_{0,5}Ni_9Ge_4$ em função da temperatura.	10
Figura 2 – Curvas representativas dos graus de liberdade do modelo proposto por Scheidt, e dos dados experimentais obtidos pelo mesmo, referentes a Figura 1.	11
Figura 3 – Curvas do calor específico eletrônico e dos graus de liberdade contra temperatura, para diferentes valores do parâmetro de canal.	14
Figura 4 – Representação do modelo de Anderson de dois canais.	15
Figura 5 – Célula unitária da liga $CeNi_9Ge_4$: (a) visão pelo eixo cristalográfico a; (b) visão pelo eixo cristalográfico c.	25
Figura 6 – Exemplo de arquivo de entrada para gerar o pseudopotencial.	28
Figura 7 – Script para organizar os parâmetros de entrada na geração de pseudopotencial no ATOM.	37
Figura 8 – Comparação dos autovalores das funções de onda reais e das pseudofunções de onda, do elemento Germânio.	38
Figura 9 – Comparação das densidades eletrônicas de valência, geradas a partir das funções de onda AE e a das pseudofunções de onda PS, relativos ao Germânio.	39
Figura 10 – Pseudopotenciais dos orbitais s, p, d e f relativos ao Germânio.	40
Figura 11 – Exemplo de entrada dos testes de transferabilidade no ATOM.	41
Figura 12 – Breve trecho do script para testar a transferabilidade dos pseudopotenciais.	42
Figura 13 – Comparação das pseudofunções de onda (PT) com as funções baseadas em todos os orbitais (AE), em média para todas as configurações de teste, como função do raio atômico.	43
Figura 14 – Arquivo FDF de entrada para o pacote SIESTA.	45
Figura 15 – Breve trecho do script para gerar o arquivo de entrada do SIESTA.	46
Figura 16 – Script gerador dos pseudopotenciais.	47
Figura 17 – Exemplo dos arquivos em C (" $\$atom$ ".c e temp.c) criados no script da figura 16, utilizando elemento Níquel e funcional PBE.	48
Figura 18 – Script para cálculo de população eletrônica que aceita qualquer funcional pertencentes as bibliotecas do ATOM e SIESTA.	49

Lista de tabelas

Tabela 1	– Distâncias de convergência das pseudofunções de onda com as funções de onda de todos os orbitais. Comparando as distâncias dos orbitais s, p, d, e f de ambos grupos de teste.	29
Tabela 2	– Desvio médio nos autovalores em relação a todas as configurações eletrônicas dos testes de transferabilidade, ao utilizar o funcional de troca e correlação PBEsol. Considerando 1Ry como 13,6eV	30
Tabela 3	– Valores previstos para o parâmetro de rede da estrutura cristalina do Níquel na unidade de medida Angstrom. Valores com erros relativos absolutos bons estão em negrito.	30
Tabela 4	– Valores previstos para o parâmetro de rede da estrutura cristalina do Germânio na unidade de medida Angstrom. Valores com erros relativos absolutos bons estão em negrito.	31
Tabela 5	– Carga total (número de elétrons de valência) do átomo de Cério, pelos métodos de Hirshfeld e Voronoi.	32

1 Introdução

Na literatura, é constante o interesse em materiais com forte correlação entre os elétrons e na verificação de quais limites as descrições teóricas possuem, i. e., a que ponto é confiável as previsões de teorias como do líquido de Fermi ou da teoria do funcional da densidade. Ligas metálicas baseadas em elementos terra-rara como o Cério exibem uma rica variedade de propriedades de estado fundamental devido à correlação, e possuem comportamentos magnéticos incomuns (1, 2, 3).

Em 2004 e 2006, foram reportados (4, 5), um comportamento incomum da liga metálica $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$. Foi observado, um comportamento não líquido de Fermi no calor específico e comportamento líquido de Fermi na susceptibilidade magnética para alguns valores do parâmetro estequiométrico x . Os autores, enfatizaram que esse comportamento é proporcional à concentração de Cério na liga, e independe da concentração de Lantânio. E propuseram um modelo de Anderson com impureza Ce^{3+} , para descrever o calor específico. Este modelo é uma boa representação a baixas temperaturas, como mostrado na Figura 1 que foi adaptada focando apenas no resultado do calor específico (5). Porém, como se pode observar quando a temperatura se aproxima da região do pico, entre as temperaturas de 10K e 100K, os valores previstos pelo modelo rapidamente divergem dos dados experimentais.

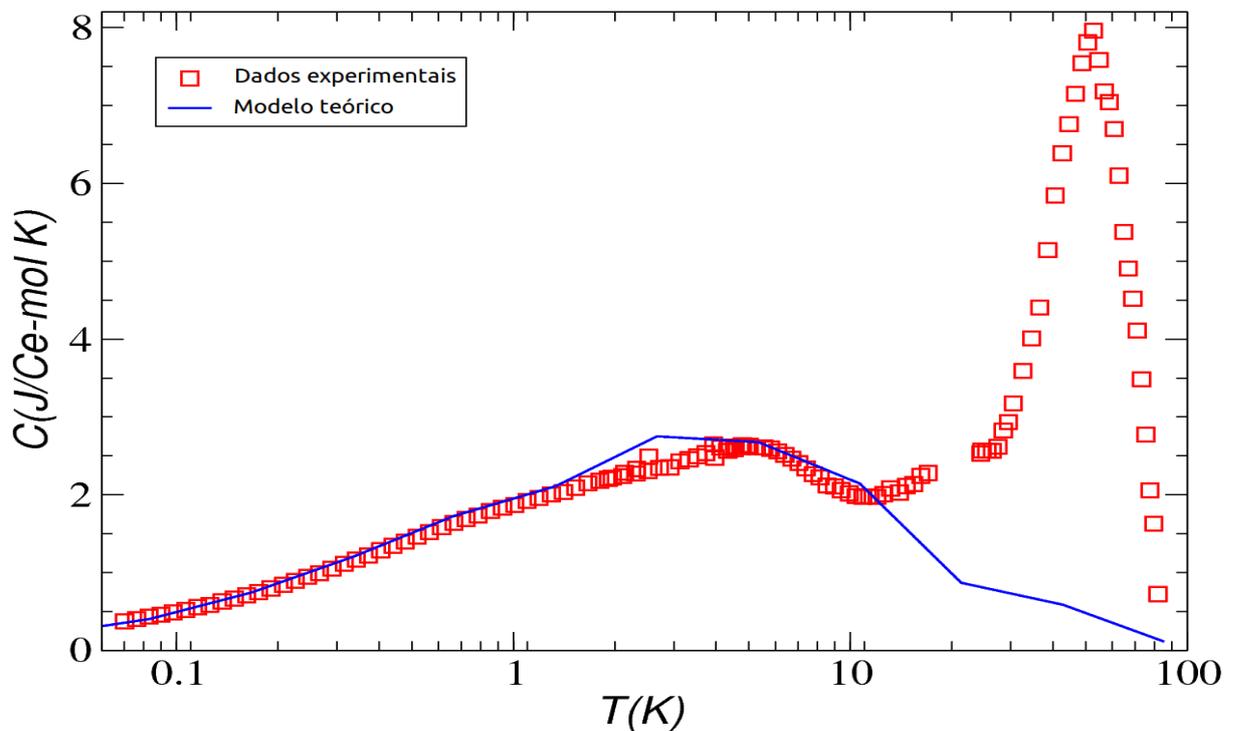


Figura 1 – Curva do calor específico eletrônico da liga $Ce_{0,5}La_{0,5}Ni_9Ge_4$ em função da temperatura.

A literatura científica mostra que através do calor específico é possível determinar a evolução do número de estados quânticos, acessíveis termicamente, da impureza magnética em função da temperatura. Através do calor específico é possível encontrar a variação da entropia pela determinação da área sob a curva (por exemplo a curva representativa dos dados experimentais da Figura 1):

$$S_{exp}(T) - S_{exp}(0) = \int_0^T C_{exp} d(\ln T) \quad (1)$$

Pela definição de entropia no ensemble microcanônico $S = K_B \ln \Omega$, onde Ω é o número de microestados acessíveis do sistema, em sistemas multiníveis independentes, a exponencial da entropia em altas temperaturas tende a um valor fixo que corresponde ao número de graus de liberdade (6, 7). O pesquisador Ferreira (orientador deste projeto) utilizou esta análise com os dados da Figura 1 e observou uma ligeira diferença de estados acessíveis a altas temperaturas entre os dados experimentais e o modelo proposto no artigo (5), ver Figura 2.

As regras de Hund estipulam que para o modelo utilizado em (5) (com Ce^{3+}) o número quântico de momento angular total deve ser $J = 5/2$, que representa apenas seis estados quânticos degenerados. Entretanto, a Figura 2 mostra que o número de estados quânticos acessíveis a altas temperaturas é no mínimo dez para os dados experimentais. Para corrigir esta diferença o modelo deveria possuir impureza $Ce^{1+} [Xe]4f^3$ ou $Ce^{3-} [Xe]5d^7$, pois desta forma as regras de Hund estipulam $J = 9/2$ que representa dez estados quânticos degenerados.

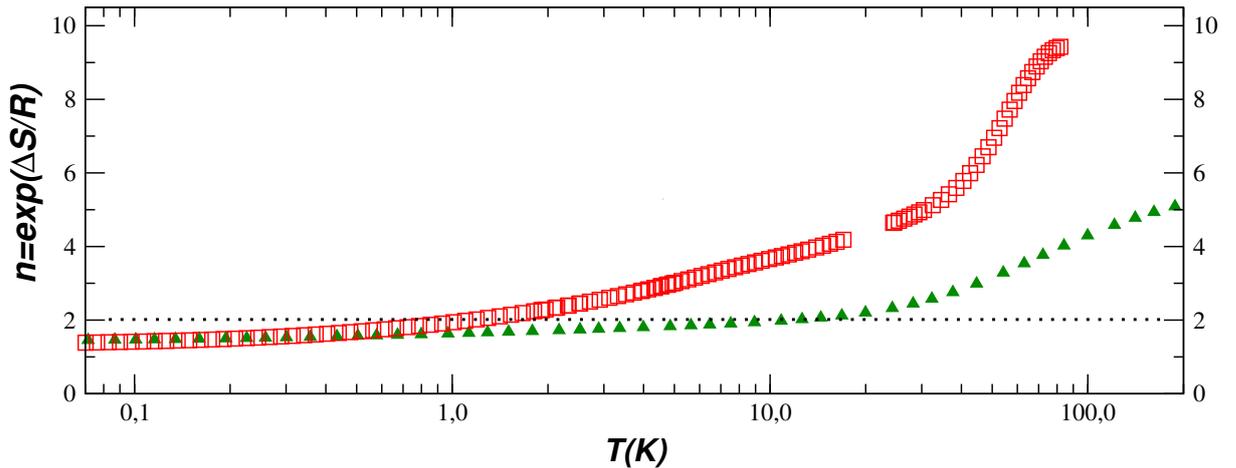


Figura 2 – Curvas representativas dos graus de liberdade do modelo proposto por Scheidt, e dos dados experimentais obtidos pelo mesmo, referentes a Figura 1.

A ideia deste projeto surgiu então, da negligência de quatro graus de liberdade pelo modelo de Scheidt e da incerteza sobre a configuração eletrônica da impureza. O

objetivo deste trabalho foi determinar a população eletrônica do Cério nesta liga, e para isto, decidiu-se utilizar a teoria do funcional da densidade (DFT).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Na seção 2 desse trabalho, serão apresentados brevemente os conceitos de Física da Matéria Condensada que são importantes para a compreensão dos processos realizados neste trabalho. Nas seções 3 e 4 serão apresentados o objetivo e a metodologia do trabalho. As discussões dos resultados serão feitas na seção 5 e por fim, a conclusão na seção 6.

2 Base Teórica

2.1 Metais Simples - Comportamento Líquido de Fermi

Em Física do Estado Sólido sabe-se que muitos metais simples tem as suas propriedades térmicas (calor específico eletrônico, susceptibilidade magnética, etc), explicadas pela teoria do líquido de Fermi. Essa seção tratará de apresentar de forma concisa esse tópico.

O conceito de líquido de Fermi, introduzido por Landau (1956) (8), tem sua formulação baseada na ideia que apesar de interações possivelmente fortes, um conjunto de férmions interagentes podem (sob certas condições) comportar-se, a baixas temperaturas, como quasi-partículas fracamente interagentes (9, 10). Estas quasi-partículas, são um conjunto de excitações elementares, as quais, são representadas pelos elétrons excitados (acima da superfície de Fermi), e pelos buracos excitados (abaixo da superfície de Fermi).

Portanto, existem dois princípios fundamentais que formam a base da teoria de Landau:

1. A classificação dos níveis de energia em um líquido de Fermi corresponde a classificação de níveis de energia de um gás de elétrons não interagentes.
2. A interação das quasi-partículas pode ser representada como um campo efetivo das partículas circundantes.

Uma forma de visualizar o comportamento líquido de Fermi, é analisar graficamente grandezas físicas como a susceptibilidade magnética e o calor específico a baixas temperaturas. Para um líquido de Fermi, prevê-se que o calor específico é linear com a temperatura (ver inset da Figura 3), onde h é a constante de Planck, e m^* a massa efetiva. E a suscetibilidade mantém-se constante, a baixas temperaturas. Todo comportamento distinto deste recebe a denominação genérica de comportamento não líquido de Fermi.

$$c = \frac{C}{N} = \gamma T, \quad \gamma = \left(\frac{\pi}{3N} \right)^{2/3} \frac{2\pi m^*}{h}, \quad (2)$$

2.2 Metais com Impureza Magnética - Modelo de Anderson de Dois Canais

O átomo de Cério na liga $CeNi_9Ge_4$ pode ser descrito como uma impureza magnética isolada em um meio metálico. Em geral, estes átomos podem ser descritos por modelos

de Anderson multicanal. Um tipo frequentemente utilizado é o modelo de Anderson de dois canais (11), que descreve uma impureza magnética em um metal não magnético. E fatores como interação spin-órbita, e campos cristalinos, resultam em duas ressonâncias na interação de hibridização entre a banda de condução do metal e os elétrons da impureza magnética. Cada ressonância é indicada por um número quântico, chamado canal, e representado por $\alpha = 1, 2$. E a intensidade da hibridização depende apenas de um parâmetro de canal denominado V_α .

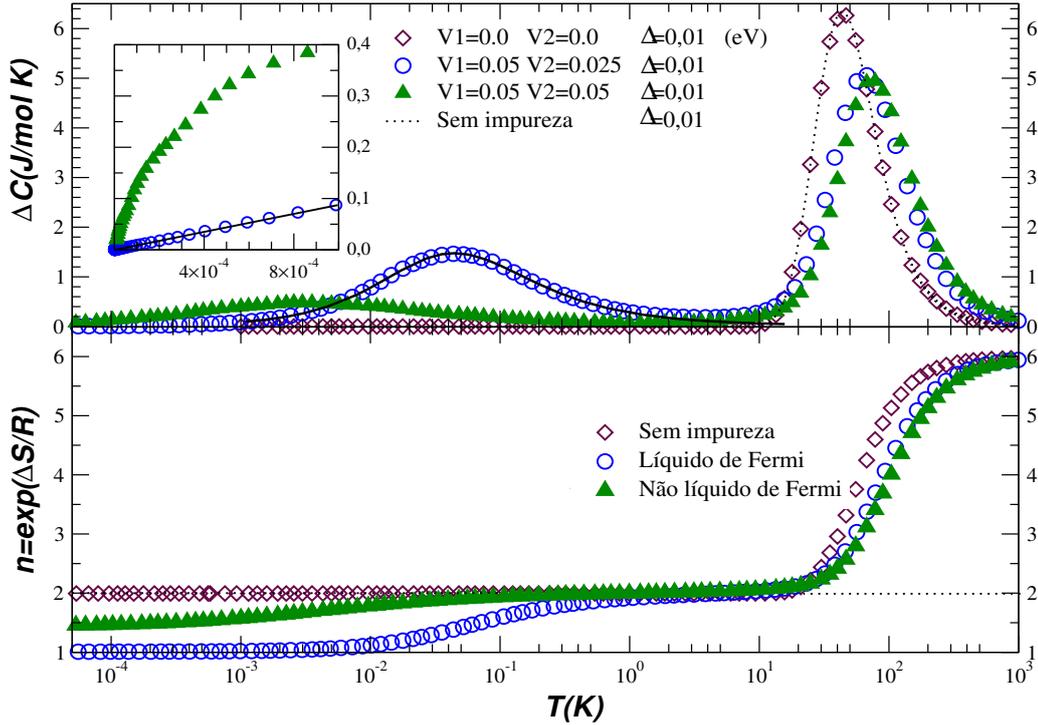


Figura 3 – Curvas do calor específico eletrônico e dos graus de liberdade contra temperatura, para diferentes valores do parâmetro de canal.

Na Figura 4, o metal é representado por uma banda de condução semi-preenchida e isotrópica de largura $2D = 10eV$. E a impureza como um sistema de dois níveis de seus orbitais de valência, no qual, seu estado fundamental possui m elétrons e spin total $\sigma = \pm 1/2$. A impureza pode receber ou ceder um elétron para a banda de condução por um dos canais. Após a troca de elétrons, a impureza ficará em um estado excitado com spin total zero, $m \pm 1$ elétrons e canal $\alpha = 1$ ou 2 .

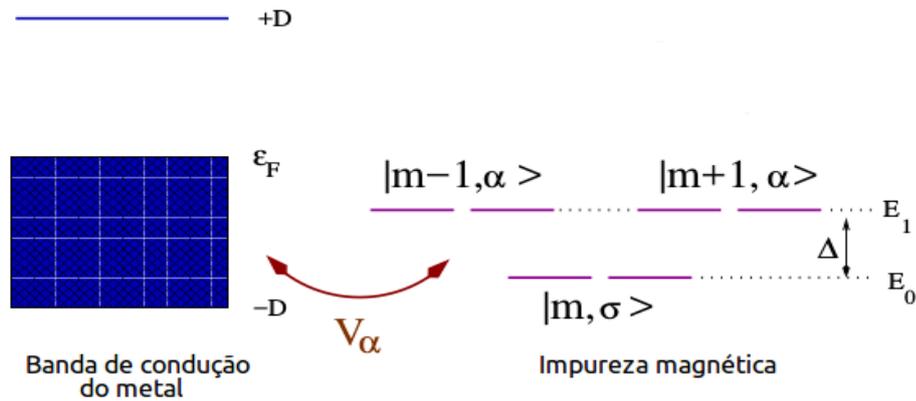


Figura 4 – Representação do modelo de Anderson de dois canais.

Um ponto interessante sobre o modelo de Anderson de dois canais, é a possibilidade de obter tanto o comportamento líquido de Fermi quanto comportamento não líquido de Fermi, alterando apenas os valores dos parâmetros de canal V_α . Quando $V_1 \neq V_2$ o acoplamento de um canal é mais intenso que de outro, e o sistema é caracterizado pelo fato que o spin da impureza é completamente blindado pelos spins dos elétrons da banda de condução, a temperaturas suficientemente baixas. Isto caracteriza o efeito Kondo (11) e o comportamento exibido é de um líquido de Fermi. Quando $V_1 = V_2$ o efeito Kondo é sobrecompensado, o spin da impureza não é completamente blindado, o sistema apresenta comportamento não líquido de Fermi, como pode-se observar pelos gráficos da Figura 3.

Os dados obtidos por este modelo deixam bem claro a relação entre o calor específico eletrônico e o número de graus de liberdade: através da curva de calor específico eletrônico pode-se encontrar a entropia e desta o número de estados quânticos do sistema. A parte inferior da Figura 3 mostra que em alta temperatura, qualquer que seja o regime, o número de graus de liberdade deve ser seis, pois o modelo possui seis estados quânticos. Foi este raciocínio que levou Ferreira a questionar se o modelo proposto para a liga metálica $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ estava incoerente.

2.3 Interação de Elétrons de Condução com Potencial Externo - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (12, 13) tem suas origens no conceito do gás eletrônico de Thomas-Fermi (14). Na qual, um sistema de muitos elétrons é dividido em células pequenas o suficiente de forma que em cada uma, os elétrons de seu interior são tratados como um gás eletrônico homogêneo. E são assim descritos unicamente por uma densidade eletrônica, reduzindo o problema de muitos elétrons a determinar a densidade eletrônica como função da posição $\rho(\mathbf{r})$.

Analisando o hamiltoniano (Eqs.3 e 4) de um sistema eletrônico (como da rede cristalina de um metal na ausência de campos elétricos e magnéticos externos), fica claro a dificuldade em determiná-lo devido a quantidade de variáveis. São considerados N_n núcleos em posições \mathbf{R}_i , de massa M_i e carga eletrônica Z_i , associados a N_e elétrons em posições \mathbf{r}_i , massa m_e e carga eletrônica e .

Os termos da equação 4 representam a energia cinética dos elétrons K_e , dos núcleos K_n e as energias de interação núcleo-núcleo E_{n-n} , núcleo-elétron E_{n-e} e elétron-elétron E_{e-e} , respectivamente.

$$\hat{H} = K_e + K_n + E_{n-n} + E_{n-e} + E_{e-e} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_n} \frac{\hbar}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_i^{N_n} \sum_j^{N_n} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & + \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (4)$$

Na equação 4, pode-se usar a aproximação de Born-Oppenheimer, como os núcleos são cerca de cinco ordens de magnitude mais massivos que os elétrons, pode-se assumir que os núcleos estão em um regime estacionário relativo aos elétrons (15). Desta forma, os termos K_n e E_{n-n} são eliminados do hamiltoniano.

$$\hat{H} = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (5)$$

Considerando agora o sistema como a nuvem eletrônica, pode-se reescrever a Eq.5 como a soma da energia cinética com os potenciais interno e externo respectivamente.

$$\hat{H} = K + V_{int} + V_{ext} \quad (6)$$

Um método bastante usado para determinar este hamiltoniano (equação 6), é utilizar a aproximação de Hartree. Nessa aproximação, a interação entre um dos elétrons com todos os demais é substituída por um potencial efetivo, o que leva a um hamiltoniano “não-interagente” de um elétron.

$$V_{ef} = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (7)$$

$$\hat{H} = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ef} + \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (8)$$

$$\hat{H} = K + V_{ef} + V_{ext} \quad (9)$$

A verdadeira função de onda Ψ de N elétrons é então substituída por um produto de funções de onda de um único elétron $\Pi_i^N \psi_i$. Este método entretanto, não considera a antisimetria das funções de onda eletrônicas, negligenciando as interações de troca oriundas do princípio da exclusão. A solução para isto foi apresentada na aproximação de Hartree-Fock onde o hamiltoniano contém um termo de troca adicional $V_{ex}^{i,\sigma}$. Contudo, aproximações do tipo de Hartree-Fock não consideram propriamente o movimento correlacionado dos elétrons, e são de difícil resolução para casos que a simetria não é esférica ou para gases eletrônicos não homogêneos (15, 16).

O nascimento do formalismo moderno da DFT foi marcado em 1964 pelos pesquisadores Hohenberg e Kohn (17, 18), que estabeleceram uma correspondência de um para um entre densidades eletrônicas de estados fundamentais não degenerados, com potenciais externos locais.

Pelo teorema provado por Hohenberg e Kohn, além da energia cinética e potencial de interação entre os elétrons, o V_{ext} também pode ser escrito em termos da densidade eletrônica do sistema, i.e., toda propriedade física do sistema é completamente determinada por sua densidade eletrônica.

Os autores mostraram também que para um dado potencial externo V_{ext} , a densidade do estado fundamental minimiza o funcional de energia (Eq.10), ou seja, a energia do estado fundamental é completamente determinada pela densidade eletrônica do estado fundamental.

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho] \quad (10)$$

Na parte direita da equação 10, o segundo termo representa a interação Coulombiana clássica e o $G[\rho]$ é um funcional universal, que representa a energia de correlação e a energia cinética dos elétrons, sendo válido para qualquer número de partículas e qualquer potencial externo. Esta energia de correlação está relacionada a todos os efeitos perdidos por uma descrição da energia como da aproximação de Hartree-Fock. Para uma melhor compreensão do funcional $G[\rho]$ nos casos de densidade quase constante e com variação lenta, ver partes dois e três do artigo (17).

2.4 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham (1965) propuseram uma aproximação para o funcional universal $G[\rho]$, introduzido no ano anterior por Hohenberg e Kohn, de maneira a gerar um esquema semelhante ao de Hartree, mas que considera a maior parte dos efeitos de correlação (19).

Esse funcional proposto por Kohn e Sham (Eq.11), é escrito como a soma da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes K_{ni} , com densidade $\rho(\mathbf{r})$, com a energia de troca e correlação E_{xc} , de um sistema de elétrons interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Em que $\rho(\mathbf{r})$ varia suficientemente devagar com a posição de forma que ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás uniforme. A expressão da energia proposta (no caso de um potencial efetivo local) é dada pela equação 14.

$$G[\rho] = K_{ni}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (12)$$

$$V_{xc}(\rho) = \frac{d[\rho \epsilon_{xc}(\rho)]}{d\rho} \quad (13)$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \quad (14)$$

Kohn e Sham propuseram também um método autoconsistente para determinar a densidade eletrônica (19). Dado um potencial $\lambda(\mathbf{r}) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, onde $\lambda(\mathbf{r})$ é a soma do potencial externo V_{ext} com o potencial de Coulomb e V_{xc} é o potencial de correlação do gás de elétrons interagentes, obtém-se a densidade $\rho(\mathbf{r})$ de N elétrons, simplesmente resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula (Eq.16).

$$\lambda(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (15)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\lambda(\mathbf{r}) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (16)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17)$$

O processo para determinar a densidade ρ começa, assumindo uma expressão ansatz para a densidade, construindo então o potencial $\lambda(\mathbf{r}) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, das equações 13 e 15, e determinando uma nova densidade das equações 16 e 17. Se a nova densidade convergir

com sua antecessora o processo termina, caso contrário, a nova densidade é usada na próxima iteração formando assim um processo autoconsistente. O procedimento de Kohn e Sham é exato para dois casos limites: densidade variando suficientemente devagar e para alta densidade. Para mais detalhes, ver seção II da referência (19).

2.5 Funcionais de Troca e Correlação

O maior problema da DFT é que os funcionais exatos relacionados a troca e correlação não são conhecidos, exceto para o caso do gás homogêneo de elétrons, em que a energia por elétron possui o formato,

$$\epsilon_{xc}(\rho) = -\frac{9\alpha}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} + \epsilon_c(\rho), \quad (18)$$

com $\alpha = 2/3$. E das equações 13 e 18, se obtém o potencial de correlação,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{-3\alpha}{\pi} [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3} + \frac{\partial}{\partial\rho} [\rho(\mathbf{r})\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))]. \quad (19)$$

Existem várias aproximações que permitem realizar os cálculos de propriedades eletrônicas e moleculares. A mais básica das aproximações é a de densidade local (LDA)(13), que em essência, assume que a densidade eletrônica corresponde a de um gás de elétrons e o funcional de energia é dado pelas equações 12 e 18.

Já para sistemas cuja a densidade de elétrons com spin up é maior ou menor que a densidade de elétrons de spin down, o potencial de troca e correlação para os elétrons de spin up é diferente do potencial de troca e correlação dos elétrons de spin down, então deve-se considerar as duas densidades.

$$E_{xc}^{LSD} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\mathbf{r}. \quad (20)$$

A equação 20 é o funcional de energia da aproximação de densidade de spin local (LSD). Tanto a LDA quanto a LSD são aproximações para sistemas eletrônicos homogêneos ou com variações muito pequenas relativas a posição, porém as densidades eletrônicas em moléculas e sólidos geralmente estão longe deste padrão. Então, estas aproximações apresentam descrições incompletas dos efeitos de correlação de um sistema de muitos corpos e com falhas significativas, como apresentado no artigo (20).

Para tratar das densidades eletrônicas não homogêneas foi apresentado a aproximação generalizada de gradiente (GGA), a (Eq.21), em que o funcional de energia passa a ser descrito tanto pelas densidades quanto por seus gradientes.

$$E_{xc}^{GGA} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (21)$$

Um funcional GGA bastante utilizado na literatura é o proposto pelos pesquisadores Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996, que apresenta uma forma simples para o funcional de troca como pode ser visto em (21). Neste artigo é comparado também o funcional GGA proposto com o LSD de Perdew e Wang de 1992.

Essas aproximações falham quando é necessário considerar interações de dispersões não locais. As forças de dispersão (Van der Waals), possuem um peso significativo para sistemas como macromoléculas biológicas, líquidos, nanoestruturas, cristais moleculares e polímeros. Para tratar da dispersão são usados funcionais de densidade de Van der Waals, como os apresentados nos artigos (22, 23) que possuem o formato da equação 22, onde o termo E_c^{nl} , representa o fator não local do funcional de energia.

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (22)$$

2.6 Pseudopotenciais

Um pseudopotencial é um potencial efetivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ que simula a interação entre o caroço (core) inerte do átomo (núcleo e elétrons centrais) e os elétrons de valência (12, 24).

Quando átomos se aproximam na formação de sólidos, os orbitais de valência sofrem mudanças significativas, diferentemente dos orbitais core que permanecem relativamente inertes. Um método tradicional para descrever esse comportamento dos orbitais de valência, é o método das ondas planas ortogonais.

Como descrito na literatura (25), a função de onda de um elétron no cristal pode ser expandida em ondas planas e que obedece à periodicidade do mesmo. (Teorema de Bloch). Estas funções, baseadas em ondas planas, representam de maneira muito precisa a lenta variação espacial dos orbitais de valência no sentido de ganhar distância do core atômico. Porém, as ondas planas não são adequadas para tratar o rápido comportamento oscilatório dos orbitais de valência nas regiões do core atômico. De maneira a superar esta dificuldade, Herring (1940) propôs o método das ondas planas ortogonais, adicionando uma combinação linear adequada dos orbitais do core nas ondas planas (26).

A maior desvantagem deste método é que ortogonalizar uma única onda plana com as funções do core, faz a simetria esférica do core ser perdida, gerando equações complicadas de entender e tornando laborioso os cálculos com tais equações.

O método do pseudopotencial introduzido por Phillips e Kleinman (1959), reformula o método das ondas planas ortogonais de forma a tomar vantagem das simetrias atômicas, mostrando que se a parte suave das funções de ondas planas ortogonais são tratadas como os autoestados do potencial correspondente, esse potencial é muito mais fraco que o verdadeiro potencial atrativo na região do core atômico. Como o efeito predominante do

core é que seus elétrons blindam o forte potencial nuclear, a ideia do pseudopotencial é usar a parte suave das funções de onda para simular esta blindagem enquanto evita-se o uso direto do core nos cálculos (25).

Para um melhor esclarecimento da ideia do pseudopotencial, assuma o hamiltoniano de um sistema eletrônico como \hat{H} , os estados do core como $\{|core_n\rangle\}$, e os autovalores do core como $\{E_n\}$. O método descreve a função de onda $|\psi\rangle$ do sistema, como sua parte suave $|\phi\rangle$ e a porção restante expandida em termos dos estados do core (Eq.23).

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{core} a_n |core_n\rangle. \quad (23)$$

Neste método a função de onda do sistema é ortogonal aos estados do core e esses são ortogonais entre si, então o produto interno de $|\psi\rangle$ com um estado m qualquer do core é nulo e o somatório da equação 24 se simplifica para o coeficiente a_m .

$$\langle core_m|\psi\rangle = \langle core_m|\phi\rangle + \sum_n^{core} a_n \langle core_m|core_n\rangle, \quad (24)$$

$$\langle core_m|\psi\rangle = \langle core_m|\phi\rangle + a_m = 0. \quad (25)$$

Assim, substituindo os coeficientes da combinação linear na Eq.23,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_n^{core} \langle core_n|\phi\rangle |core_n\rangle. \quad (26)$$

Aplicando o hamiltoniãno, e considerando o autovalor da função de onda do sistema como E ,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (27)$$

$$\hat{H} \left[|\phi\rangle - \sum_n^{core} |core_n\rangle \langle core_n|\phi\rangle \right] = E \left[|\phi\rangle - \sum_n^{core} |core_n\rangle \langle core_n|\phi\rangle \right], \quad (28)$$

$$\text{como } \hat{H}|core_i\rangle = E_i|core_i\rangle,$$

$$\hat{H}|\phi\rangle - \sum_n^{core} E_n |core_n\rangle \langle core_n|\phi\rangle = E \left[|\phi\rangle - \sum_n^{core} |core_n\rangle \langle core_n|\phi\rangle \right], \quad (29)$$

e assim,

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_n^{core} (E - E_n) |core_n\rangle \langle core_n|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (30)$$

A equação 30 representa a equação de autovalor da pseudofunção de onda $|\phi\rangle$ (parte suave de $|\psi\rangle$), notando que $|\phi\rangle$ possui o mesmo autovalor que $|\psi\rangle$ a menos de um potencial extra ($\sum_n^{core} (E - E_n) |core_n\rangle\langle core_n|$) que se opõe ao potencial Coulombiano de forma a simular a blindagem.

$$\left(\hat{H} + \hat{V}_{extra}\right) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (31)$$

Outro aspecto que deve ser considerado sobre o pseudopotencial, é sua transferabilidade a outros ambientes químicos (moléculas, sólidos,...). Para um pseudopotencial perfeitamente transferível, as propriedades estruturais calculadas são independentes da configuração usada para gerá-lo. A transferibilidade é medida pelo tanto que estas propriedades mudam com configurações eletrônicas distintas.

2.7 Métodos Para Calcular as Populações Eletrônicas

Diferentemente de métodos como o de Mulliken, baseados em funções de onda moleculares, os métodos de Hirshfeld e de Voronoi utilizam a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como função básica (27). Ambos são baseados na densidade de deformação $\rho_{def}(\mathbf{r})$, (Eq.32), que é a diferença entre a verdadeira densidade eletrônica do sistema no estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, e a densidade fictícia $\rho_{fic}(\mathbf{r})$.

Esta densidade fictícia, (Eq.33), é definida como a soma das densidades eletrônicas de cada átomo, assumindo que estes ocupam suas posições finais no sólido (ou molécula), porém considerando “desligadas” as interações químicas entre átomos.

$$\rho_{def}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{fic}(\mathbf{r}) \quad (32)$$

$$\rho_{fic}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=\text{átomo } 1}^{\text{átomo } N} \rho_i(\mathbf{r}) \quad (33)$$

As cargas de Hirshfeld, Eq.34, e de Voronoi, Eq.35, são calculadas a partir de um peso relativo, que diferencia um método do outro,

$$Q_{A_i}^{Hirshfeld} = - \int \omega_{A_i}^{Hirshfeld}(\mathbf{r}) \rho_{def}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (34)$$

$$Q_{A_i}^{VDD} = - \int \omega_{A_i}^{VDD}(\mathbf{r}) \rho_{def}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (35)$$

onde VDD significa densidade de deformação de Voronoi, e os pesos são dados por

$$\omega_{A_i}^{Hirshfeld}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{A_i}(\mathbf{r})}{\rho_{fic}(\mathbf{r})} \quad (36)$$

$$\omega_{A_i}^{VDD}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{dentro da célula de Voronoi do átomo } A_i. \\ 0, & \text{fora da célula de Voronoi do átomo } A_i. \end{cases} \quad (37)$$

A célula de Voronoi é definida como o compartimento espacial, mais próximo do átomo A_i , delimitado por planos a metade da distância entre A_i e cada átomo circundante.

Comparando os dois métodos, uma vantagem da célula definida pelo peso $\omega_{A_i}^{Hirshfeld}$ é que esta leva em consideração proporções distintas de densidade eletrônica. E a desvantagem é que tal célula pode assumir formatos inesperados. Por outro lado, a célula de Voronoi é muito simples de visualizar por ser completamente baseada em um particionamento geométrico do espaço. Mas, possuindo a desvantagem de desconsiderar totalmente as proporções da densidade eletrônica.

3 Objetivo da Pesquisa

Devido a negligência de quatro graus de liberdade pelo modelo de Scheidt e da incerteza sobre a configuração eletrônica da impureza (como descrito na introdução deste texto), o objetivo deste trabalho consiste em determinar teoricamente a população eletrônica da impureza Cério na liga $CeNi_9Ge_4$.

4 Metodologia

Com as informações obtidas dos artigos (4, 29), grupo espacial $I4/mcm$, parâmetros de rede $a = 7.956 \text{ \AA}$ e $c = 11.753 \text{ \AA}$, e a coordenada de um átomo de cada elemento da liga, é possível obter a célula unitária da liga $CeNi_9Ge_4$ (sistema estudado no trabalho). Em cristalografia (31), os grupos espaciais são formados da combinação das quatorze redes de Bravais com as trinta e duas classes cristalinas, por isso existem ao todo duzentos e trinta grupos espaciais. O grupo espacial $I4/mcm$ representa sistemas de rede tetragonal de corpo centrado.

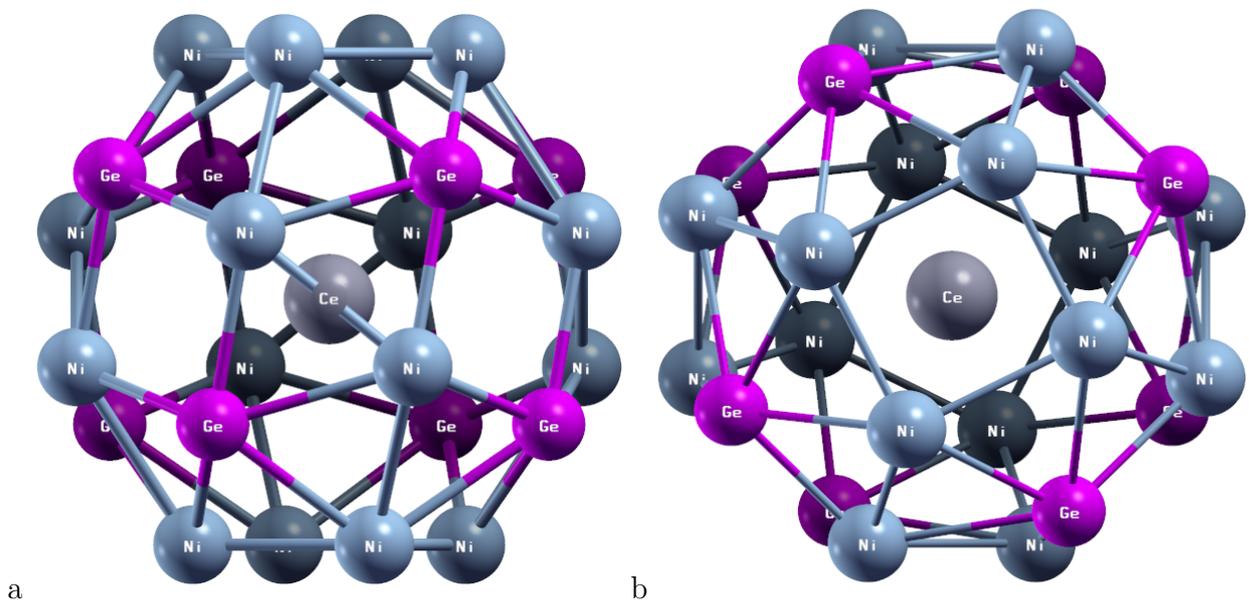


Figura 5 – Célula unitária da liga $CeNi_9Ge_4$: (a) visão pelo eixo cristalográfico a ; (b) visão pelo eixo cristalográfico c .

Utilizando o editor molecular Avogadro (30) foi construído uma célula unitária, a partir desta colocou-se os parâmetros de rede e o número que representa o grupo espacial (140 para o grupo $I4/mcm$ usado). Estas informações bastam para utilizar a função de preencher a célula unitária que já é definida pelo programa, e então, obtém-se a célula como pode ser vista na Figura 5 e comparada com a Figura 1 do artigo (4).

Para determinar a configuração eletrônica do Cério, foi utilizado o SIESTA (*Iniciativa Espanhola de Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos*) que é tanto um método quanto sua implementação computacional, para realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular ab initio de moléculas e sólidos (28). Suas principais características são:

- Utiliza o método funcional da densidade padrão autoconsistente de Kohn-Sham

nas aproximações de densidade local (LDA-LSD) e gradiente generalizado (GGA), bem como em funcionais não locais que incluem as interações de van der Waals (VDW-DF).

- Utiliza pseudopotenciais conservadores de norma na sua forma totalmente não local (Kleinman-Bylander).
- Utiliza orbitais atômicos como um conjunto de base, permitindo múltiplos zeta e momento angular não limitados, polarização e orbital externo. A forma radial de cada orbital é numérica e qualquer formato pode ser usado e fornecido pelo usuário, com a única condição de que ele seja de suporte finito, ou seja, ele deve ser estritamente zero além da distância do núcleo correspondente fornecida pelo usuário. Conjuntos de bases de suporte finito são a chave para o cálculo dos Hamiltonianos e matrizes de sobreposição em $O(N)$ operações.
- Projeta as funções de onda e densidade eletrônica em uma grade de espaço real para calcular os potenciais de Hartree e de troca e correlação e seus elementos matriciais.
- Além do método padrão de autoestado de Rayleigh-Ritz, permite o uso de combinações lineares localizadas dos orbitais ocupados (funções tipo Wannier ou de valência), fazendo com que o tempo de computação e a escala de memória sejam lineares com o número de átomos. Simulações com várias centenas de átomos são viáveis com estações de trabalho modestas.
- Está escrito em Fortran 95 e a memória é alocada dinamicamente.
- Pode ser compilado para execução serial ou paralela (em MPI).

Este pacote foi adotado por ser de fonte aberta e possuir um manual de usuário extenso e completo que por sua vez agiliza a compreensão do mesmo. Para que se possa realizar cálculos com o SIESTA, e determinar a população eletrônica de valência dos átomos constituintes, é preciso fornecer as seguintes informações:

- Dados do sistema (como átomos constituintes, parâmetros de rede, coordenadas,...);
- Arquivos de pseudopotenciais;
- Métodos para determinar a configuração eletrônica.

Os pseudopotenciais foram gerados pelo programa ATOM (programa recomendado no manual de usuário do SIESTA). Para garantir que utilizamos pseudopotenciais confiáveis, foram realizados dois tipos de testes sobre o método de geração. Primeiramente foi testado a transferabilidade utilizando de cinco a seis configurações distintas para cada arquivo. Isto é feito verificando os seguintes itens:

1. Se os autovalores das pseudofunções de onda PS concordam com os autovalores da função de onda do cristal AE;
2. Se as funções de onda AE e PS convergem completamente após as distâncias de corte (ver tabela 1)
3. Se a carga dentro da região delimitada pela distância de convergência é a mesma para ambas funções de onda AE e PS.

O segundo tipo de teste é dado pela comparação entre o valor previsto com o uso dos pseudopotenciais e o valor medido experimentalmente de alguma quantidade física. Neste teste, foi comparado o parâmetro de rede de duas estruturas cristalinas: do Níquel puro (cúbica de face centrada) e do Germânio puro (estrutura de diamante). Tanto o critério de comparação quanto os valores experimentais utilizados, foram obtidos do artigo (40). O critério de comparação considera que um erro relativo absoluto bom está abaixo de 0,5% e um erro relativo absoluto ruim, acima de 2,0%.

E foram usados dois métodos para determinar a configuração eletrônica do Cério: o método de Hirshfeld, e o método de Voronoi (27).

5 Resultados e Discussões

Para realização dos cálculos, foi optado o uso de máquinas com sistema operacional GNU/Linux, devido a rapidez de execução dos programas ATOM e SIESTA. A obtenção do arquivo de coordenadas, geração e testes dos pseudopotenciais foram realizados em uma máquina com processador Intel Core i5-7200U CPU @ 2,50GHz. Os cálculos de população eletrônica com uso do SIESTA, foram realizados em uma máquina com processador Intel Core i7-8700U CPU @ 3,20GHz, disponibilizada pelo Laboratório de Modelagem Computacional do INFI/UFMS.

5.1 Geração dos Pseudopotenciais

A segunda parte da realização dos cálculos de estrutura eletrônica se trata da obtenção dos pseudopotenciais de cada elemento químico do sistema: Cério, Níquel e Germânio. Foi utilizado o programa ATOM, que precisa de um arquivo de entrada no formato apresentado na Figura 6.

```

1   pe                -- Ce PP generation with psr functional
2       tm2
3   Ce  psr
4   0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
5   11  4
6   6  0  2.000  0.000
7   6  1  0.000  0.000
8   5  2  1.000  0.000
9   4  3  1.000  0.000
10  3.59000  4.17000  3.09000  3.33000  0.01000  -1.00000 small core charge
11
12 #234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890 Ruler
13

```

Figura 6 – Exemplo de arquivo de entrada para gerar o pseudopotencial.

A primeira linha deste arquivo de entrada, apresenta o código do cálculo a ser realizado (pe neste exemplo significa geração de pseudopotencial com a correção não linear do artigo (32), que é necessária para descrever propriedades eletrônicas de sistemas magnéticos, além de melhorar a transferabilidade de sistemas magnéticos e não magnéticos) e o nome da rotina separados por espaço.

A segunda linha descreve como é computado derivadas logarítmicas, onde tm2 significa que é usado o método de Troullier-Martins (33). A terceira linha apresenta o

símbolo atômico e o tipo de funcional usado (psr é um cálculo relativístico com o funcional PBEsol de 2008 (34, 35)). Na quarta linha, coloca-se parâmetros para representar “átomos” de número atômico fracionário, ou zeros para ignorar o caso fracionário.

Já na quinta linha o número de orbitais core e de valência respectivamente. Nas linhas abaixo, os orbitais de valência para a configuração de referência, descritos como número quântico principal, número quântico de momento angular e ocupação eletrônica dos orbitais.

Após a descrição dos orbitais de valência, devesse colocar a quais distâncias r_s , r_p , r_d e r_f , do núcleo (em bohrs) as pseudofunções de onda devem concordar com as funções de onda reais do sistema, para os orbitais s, p, d, e f respectivamente. Os últimos dois campos da linha representam a que distância r_0 a densidade de carga parcial do core é igual a verdadeira densidade de carga, como no método apresentado por Louie, Froyen e Cohen (32).

Devido ao número de testes tanto na geração dos pseudopotenciais quanto na parte final sobre os cálculos de estrutura eletrônica, decidiu-se utilizar da linguagem de programação Shell script para armazenar todas as informações sobre os testes e seus parâmetros necessários. Assim, obtém-se maior versatilidade com relação a máquina usada nos testes, além de uma diminuição do tempo de manutenção dos processos de teste, e também facilita reproduções futuras dos mesmos. Foram gastos em torno de trezentas horas para escrever os scripts relativos a todo o processo.

Vários pseudopotenciais foram gerados, utilizando a aproximação generalizada de gradiente GGA, com os funcionais BLYP (36), PBE (21), revPBE(37), RPBE (38), PBEsol, e WC (39). Com o intuito de diminuir o erro nos autovalores das pseudofunções de onda (nos testes de transferabilidade), foram utilizadas várias distâncias de convergência das pseudofunções de onda com as funções de onda de todos os orbitais. Dentre as distâncias testadas destacaram-se dois grupos, no grupo 1 as distâncias usadas foram obtidas do banco de dados do site do SIESTA (28). E o grupo 2 foi obtido analisando os testes de transferabilidade (tabela 1).

Tabela 1 – Distâncias de convergência das pseudofunções de onda com as funções de onda de todos os orbitais. Comparando as distâncias dos orbitais s, p, d, e f de ambos grupos de teste.

	r_s (bohr)	r_p (bohr)	r_d (bohr)	r_f (bohr)
Ni grupo 1	2,73	2,41	2,18	2,18
Ce grupo 1	3,59	4,17	3,09	3,33
Ni grupo 2	2,00	2,00	2,00	2,00
Ce grupo 2	3,75	3,75	2,80	2,00

A tabela 1 não apresenta informações comparativas para o Germânio, pois, os erros

nos autovalores do grupo 1 foram muito baixos e aceitos diretamente para a próxima etapa de testes. Nos testes de transferabilidade ambos os grupos respeitam os itens 2 e 3 do teste (descritos na seção 4). A respeito do item 1, o grupo 2 apresentou os menores erros nos autovalores (como, por exemplo, é apresentado na tabela 2 com o uso do funcional PBEsol). Porém, verificou-se em cálculos simples com o SIESTA que a consistência dos resultados é muito melhor no grupo 1, ao comparar no mesmo grupo resultados de vários funcionais distintos (esse tipo de cálculo é descrito com mais detalhes na seção 5.2).

Tabela 2 – Desvio médio nos autovalores em relação a todas as configurações eletrônicas dos testes de transferabilidade, ao utilizar o funcional de troca e correlação PBEsol. Considerando 1Ry como 13,6eV

	Desvio médio dos autovalores (mRy)
Ni grupo 1	736,8
Ce grupo 1	34,3
Ni grupo 2	521,9
Ce grupo 2	23,2
Ge	0,56

A partir dessa discussão e de resultados satisfatórios no teste sobre os parâmetros de rede, decidiu-se utilizar o grupo 1. Após discussão com os colaboradores do trabalho, foi decidido utilizar além dos funcionais de troca e correlação do tipo GGA, os de Van der Waals: (VDW) DRSSL (23), LMKLL (41), KBM (42), C09 (43) e BH (44).

Tabela 3 – Valores previstos para o parâmetro de rede da estrutura cristalina do Níquel na unidade de medida Angstrom. Valores com erros relativos absolutos bons estão em negrito.

Funcionais	Parâmetro de rede previsto (erro relativo absoluto)
BLYP	3,5964(2,288%)
PBE	3,5382(0,631%)
revPBE	3,5674(1,462%)
RPBE	3,5739(1,647%)
PBEsol	3,5067(0,265%)
WC	3,5076(0,239%)
LMKLL	3,6961(5,122%)
DRSSL	3,6946(5,080%)
BH	3,5982(2,338%)
KBM	3,6093(2,654%)
C09	3,5174(0,040%)

Tabela 4 – Valores previstos para o parâmetro de rede da estrutura cristalina do Germânio na unidade de medida Angstrom. Valores com erros relativos absolutos bons estão em negrito.

Funcionais	Parâmetro de rede previsto (erro relativo absoluto)
BLYP	5,7463(1,668%)
PBE	5,0759(10,192%)
revPBE	5,4688(3,241%)
RPBE	5,8497(3,497%)
PBEsol	5,6537(0,030%)
WC	5,6569(0,086%)
LMKLL	5,6537(6,536%)
DRSLL	5,4688(14,110%)
BH	5,7463(1,736%)
KBM	5,8497(1,821%)
C09	5,0759(0,186%)

Como pode ser visto nas tabelas 3 e 4, os pseudopotenciais com os funcionais PBEsol e WC para a aproximação GGA e o funcional de Van der Waals C09, apresentaram ótimos resultados. Assim, com o método de geração dos pseudopotenciais utilizado nesse trabalho, pode-se confiar nos resultados adquiridos dos cálculos com esses três funcionais. Uma descrição detalhada de como gerar e testar os Pseudopotenciais é apresentada no apêndice (seção 7).

5.2 Populações Eletrônicas

Com os devidos arquivos de pseudopotencial para cada átomo do sistema, as coordenadas dos átomos na célula unitária, e os parâmetros de rede, tem-se os requisitos necessários para determinar a população eletrônica de cada elemento do sistema, utilizando as ferramentas do SIESTA. Para mais detalhes sobre o cálculo, ver apêndice 7.3.

Como a liga metálica $CeNi_9Ge_4$ é fortemente correlacionada, decidiu-se calcular a população eletrônica do Cério em várias temperaturas distintas. Inicialmente foi escolhido cinco temperaturas baseadas na curva de calor específico da Figura 1, para verificar se existe uma mudança significativa dos resultados. Antes do primeiro pico (0.1K), na região do primeiro pico (5.0K), na região entre picos (10.0K), na região do segundo pico (55.0K) e ao final do gráfico (100.0K).

Especificamente para determinar a população do Cério nessa liga metálica após todas as verificações anteriormente descritas, foram realizados quinze cálculos totalizando cerca de quatorze horas. Como resultado, não apresentou nenhuma mudança significativa das populações para as distintas temperaturas (para o mesmo funcional). Na tabela 5, são apresentadas as populações do Cério na liga $CeNi_9Ge_4$ pelos métodos de Hirshfeld e Voronoi (27).

Tabela 5 – Carga total (número de elétrons de valência) do átomo de Cério, pelos métodos de Hirshfeld e Voronoi.

Funcional	Carga de Hirshfeld	Carga de Voronoi
PBEsol(2008)	+1,093	+1,588
WC(2006)	+1,096	+1,591
C09(2010)	+1,064	+1,562

Como pode ser observado, os resultados do cálculo pelo método de Hirshfeld concordam com a previsão proposta pela análise dos graus de liberdade e as regras de Hund. Uma possível causa da discrepância em torno de 0,5 nas cargas de Voronoi e Hirshfeld, seria a diferença de tamanhos nas células de ambos métodos. Como o átomo de Cério é central a estrutura, a célula de Voronoi pode estar ligeiramente menor que a de Hirshfeld. Desta forma, a célula de Voronoi encapsula uma densidade eletrônica menor e assim o método calcula uma maior diferença entre as densidades fictícia e real.

6 Conclusão

Em 2006, Scheidt et al., publicaram resultados experimentais do calor específico eletrônico da liga $Ce_{0,5}La_{0,5}Ni_9Ge_4$. Constatamos que é possível obter o número de graus de liberdade e que este valor é distinto do número de graus de liberdade do modelo proposto por Scheidt neste artigo.

Analisando os dados e modelo publicados por Scheidt et al. em 2006, chegamos a uma conclusão. A intensidade do pico Schottky do modelo, baseado na mecânica estatística, é menor do que o experimental (ambos aparecendo na mesma região de temperatura) e isso leva a concluir que a valência do Ce tem mais de seis estados quânticos (como proposto no modelo de Scheidt). Os graus de liberdade do sistema obtidos através dos dados experimentais do calor específico são pelo menos 10, mais de 6, como apresentado no modelo de impureza (Ce^{3+}) de Scheidt.

A configuração eletrônica do estado fundamental do Ce é $[Xe]4f^15d^16s^2$ para um átomo gasoso neutro. É possível obter um nível com 10 estados, se considerarmos que, no composto $Ce_{0,5}La_{0,5}Ni_9Ge_4$, o átomo de cério é um íon Ce^{1+} com configuração eletrônica $[Xe]4f^3$. As regras de Hund para esse estado estipulam que $J = 9/2$ e representa um sistema degenerado de 10 estados quânticos.

Nós também usamos o pacote computacional SIESTA para uma abordagem DFT sobre esta questão. Pseudopotenciais de conservação de norma foram gerados e testados com a estrutura cristalina do Níquel e Germânio puros, com ótimos resultados usando três funcionais de troca e correlação: PBEsol, WC e C09. Após calcular a população eletrônica do átomo de Ce no composto $CeNi_9Ge_4$, os resultados concordam, como previsto, com a análise dos graus de liberdade e das regras de Hund indicando que a população eletrônica de valência da impureza deve ser Ce^{1+} .

Vislumbramos como trabalho futuro a confirmação dessa interpretação, através do cálculo da densidade de estados nos orbitais de valência do Ce. Este procedimento pode ser realizado também pelo pacote SIESTA.

7 Apêndice

Este apêndice foi escrito com o intuito de explicar como reproduzir os cálculos deste trabalho, para leitores interessados porém não familiarizados com os programas SIESTA e ATOM.

Para realização desses cálculos pode-se usar a versão acadêmica do SIESTA que é de fácil instalação e possui uma versão do ATOM junto de seu pacote. Para a instalação do mesmo são necessárias algumas bibliotecas básicas, então digite no terminal os comandos:

1. `sudo apt-get update && sudo apt-get install build-essential`
2. `sudo apt-get install gfortran`
3. `sudo apt-get install openmpi-common openmpi-bin libopenmpi-dev libblacs-mpi-dev \libnetcdf-dev netcdf-bin libnetcdf-dev libscalapack-mpi-dev \libblas-dev liblapack-dev`

Em seguida basta baixar o arquivo e configurá-lo com os comandos:

1. `wget https://departments.icmab.es/leem/siesta/CodeAccess/Code/siesta-3.2-pl-5.tgz`
2. `tar -zxvf siesta-3.2-pl-5.tgz && cd siesta-3.2-pl-5/Obj`
3. `sh ../Src/obj_setup.sh && ../Src/configure && make`

Assim, o programa SIESTA será instalado no diretório Obj e os pacotes ATOM podem ser encontrados no diretório Pseudo. Para instalar uma versão mais atualizada do SIESTA, basta seguir o mesmo processo até o comando `sh../Src/obj_setup.sh`, então crie um arquivo `arch.make` (que pode se mostrar um desafio para quem não está familiarizado) e execute o comando `make`. Felizmente, é possível instalar facilmente qualquer versão do SIESTA até a lançada no mês de Novembro de 2018 com os passos descritos a seguir.

1. Baixe a versão acadêmica do SIESTA e copie os seguintes arquivos para a pasta fonte da versão X desejada:
 - a) `cp siesta-3.2-pl-5/Src/arch.make.in siesta-X/Src/`
 - b) `cp siesta-3.2-pl-5/Src/config.guess siesta-X/Src/`
 - c) `cp siesta-3.2-pl-5/Src/config.sub siesta-X/Src/`
 - d) `cp siesta-3.2-pl-5/Src/configure siesta-X/Src/`

- e) `cp siesta-3.2-pl-5/Src/configure.ac siesta-X/Src/`
 - f) `cp -r siesta-3.2-pl-5/Src/Confis/ siesta-X/Src/`
2. Execute os comandos de configuração como feito na instalação da versão acadêmica com uma ligeira mudança para as versões de 2018, indicadas por (*):
- a) `cd siesta-X/Obj`
 - b) `sh ../Src/obj_setup.sh`
 - c) (*) `sed 's/COMP_LIBS=dc_lapack.a/COMP_LIBS=libsiestaLAPACK.a/g'`
`arch.make > arch.inout`
 - d) (*) `cp arch.inout arch.make && rm arch.inout`
 - e) `make`

Notando que nessas versões mais atualizadas que a acadêmica, os pacotes ATOM devem ser baixados e instalados separadamente. Segue abaixo um exemplo de instalação do ATOM:

1. `wget https://departments.icmab.es/leem/siesta/Pseudopotentials/Code/atom-4.2.7-100.tgz`
2. `tar -zxvf atom-4.2.7-100.tgz`
3. `rm atom-4.2.7-100.tgz && cd atom-4.2.7-100`
4. Crie um arquivo `arch.make` baseado nas bibliotecas `libgridxc` e `xmlf90`, como o exemplo a seguir:
 - a) `ARCH=macosx-gfortran`
 - b) `XMLF90_ROOT = xmlf90 - 1.5.0/Gfortran`
 - c) `GRIDXC_ROOT = libgridxc - 0.8.4/Gfortran`
 - d) `include $(XMLF90_ROOT)/xmlf90.mk`
 - e) `include $(GRIDXC_ROOT)/gridxc.mk`
 - f) `FC = gfortran`
 - g) `FFLAGS = -O2`
 - h) `FFLAGS_DEBUG = -O0 - g - fbacktrace`
 - i) `LDFLAGS =`
 - j) `RANLIB = echo`
 - k) `.F.o:`
 - l) `$(FC) -c $(FFLAGS) $(INCFLAGS) $(FPPFLAGS) $<`

- m) .f.o:
- n) \$(FC) -c \$(FFLAGS) \$(INCFLAGS) \$<
- o) .F90.o:
- p) \$(FC) -c \$(FFLAGS) \$(INCFLAGS) \$(FPPFLAGS) \$<
- q) .f90.o:
- r) \$(FC) -c \$(FFLAGS) \$(INCFLAGS) \$<

5. No arquivo arch.make use tabulação nas linhas l, n, p e r.

6. Instale libgridxc:

- a) wget <https://launchpad.net/libgridxc/trunk/0.8/+download/libgridxc-0.8.4.tgz>
- b) tar -zxvf libgridxc-0.8.4.tgz
- c) cd libgridxc-0.8.4
- d) mkdir Gfortran
- e) cp extra/fortran.mk Gfortran/fortran.mk
- f) cd Gfortran
- g) sh ../src/config.sh
- h) make clean
- i) make
- j) cd ../../

7. Instale xmlf90:

- a) wget <https://launchpad.net/xmlf90/trunk/1.5/+download/xmlf90-1.5.0.tgz>
- b) tar -zxvf xmlf90-1.5.0.tgz
- c) cd xmlf90-1.5.0
- d) mkdir Gfortran
- e) cp Sys/gfortran.make Gfortran/fortran.mk
- f) cd Gfortran
- g) sh ../config.sh
- h) make
- i) cd ../../

8. Retorne ao diretório com o arquivo arch.make e execute o comando make.

7.1 Geração do Pseudopotencial

Para gerar pseudopotenciais usando o programa ATOM deve-se colocar os parâmetros necessários no formato da Figura 6. Reescrevendo este arquivo em Shell script e substituindo os parâmetros por variáveis da linguagem de programação, possibilita a criação dos arquivos de entrada com facilidade. Caso seja de interesse do leitor não apenas testar o programa mas também trabalhar com ele, é recomendável criar um script que organize os dados, pois qualquer espaçamento errado pode levar a falha do programa. Um exemplo de como isto pode ser feito é apresentado a seguir na Figura 7.

```

55 else
56     echo "   $pgpe                -- $atomo PP generation with $XC functional" > "$atomo"
57     echo "       tm2" >> "$atomo"-"$XC".inp
58     echo "   $atomo $XC" >> "$atomo"-"$XC".inp
59     echo "       0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000" >> "$atomo"-"$XC".i
60     echo "   $core $valencia" >> "$atomo"-"$XC".inp
61     echo "Descreva os orbitais de valencia na sequencia: n(1) l(1) occ(1) n(2) l(2) occ(2)"
62     echo "#include <stdio.h>\nint main(){" > lixo.c
63     echo "\tfor(int i=0; i<$valencia; ++i)\n\t{\n\t\tint n, l; float occ;" >> lixo.c
64     echo "\t\tscanf(\"%d%d%f\", &n, &l, &occ);" >> lixo.c
65     printf "\t\t%s\n" "printf(\"    %d    %d    %.3f    0.000\n\", n, l, occ);" >> lixo.
66     echo "\t}\n\treturn 0;\n}" >> lixo.c
67     gcc lixo.c -o lixo -Wall -ansi -pedantic -std=c99
68     ./lixo >> "$atomo"-"$XC".inp
69     echo "Descreva os cutoff em Bohrs na ordem: rcut(s) rcut(p) rcut(d) rcut(f)"
70     echo "#include <stdio.h>\nint main(){" > lixo2.c
71     echo "\tfloat rs, rp, rd, rf;\n\tscanf(\"%f%f%f%f\", &rs, &rp, &rd, &rf);" >> lixo2.c
72     printf "\t\t%s\n" "printf(\"    %.5f    %.5f    %.5f    %.5f    0.01000    -1.00000 small core"
73     echo "}" >> lixo2.c
74     gcc lixo2.c -o lixo2 -Wall -ansi -pedantic -std=c99
75     ./lixo2 >> "$atomo"-"$XC".inp
76     echo "\n#234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890 Ruler\n" >>
77     rm lixo lixo.c lixo2.c lixo2
78     rm -r "$atomo"-"$XC"/
79     mkdir "$atomo"-"$XC" && mv "$atomo"-"$XC".inp "$atomo"-"$XC"/ && cd "$atomo"-"$XC"/
80     $ATOMBIN/pg.sh "$atomo"-"$XC".inp
81     ls
82 fi

```

Figura 7 – Script para organizar os parâmetros de entrada na geração de pseudopotencial no ATOM.

A única parte especial desse script são das linhas 62 a 68, que descrevem os orbitais de valência. Esta parte deve ser escrita de forma a preencher corretamente para qualquer átomo, ou seja, o número de orbitais não está definido. Esta parte foi escrita em linguagem C, devido a facilidade em escrever laços com essa linguagem. A linha 68 junta o que foi feito em C com o arquivo final gerado pelo script.

Este script gera apenas a estrutura para formar o arquivo a ser lido pelos pacotes do ATOM. Usando-o possibilita a geração automática de entradas. Entretanto, para tal é imprescindível um arquivo que carrega todas as informações necessárias. O script gerador da Figura 16 constrói as entradas, passando as informações do Cério, Níquel e Germânio para o script da Figura 7.

Ao executar a linha 80 do script, é gerado o pseudopotencial em três formatos distintos, e um diretório que contém arquivos relacionados ao pseudopotencial. Neste

diretório, no arquivo de saída “OUT”, pode-se comparar os autovalores de energia da função de onda de valência real (cálculo com todos os orbitais), com os da pseudofunção de onda. Esta é uma informação bem relevante, pois como descrito na seção 2.6, os autovalores dos estados de valência reais são iguais aos autovalores das pseudofunções de onda.

Como são utilizados métodos numéricos, os autovalores das pseudofunções apresentam certo erro, que se for pequeno pode ser desconsiderado. Neste apêndice será descrito também este processo utilizando como exemplo o átomo Germânio com os funcionais de troca e correlação PBEsol.

Na Figura 8, é apresentado os autovalores das funções de onda dos orbitais de valência s, p, d, e f. A Figura 8-A, representa o cálculo das funções de onda a partir de todos os elétrons (sigla AE do inglês All-Electron). Enquanto que a Figura 8-B, mostra os orbitais das pseudofunções de onda (sigla PS de pseudofunção). A primeira coluna de cada figura descreve o orbital (número quântico principal n e número quântico de momento angular l). A segunda coluna apresenta os estados de spin up e down, e a terceira a ocupação eletrônica correspondente a primeira e a segunda coluna.

Não foi definido nos arquivos de entrada a distribuição eletrônica com relação aos spins. Porém, como os funcionais da aproximação GGA requerem esta informação, os pacotes ATOM distribuíram baseado nos parâmetros default.

Pela quarta coluna das Figuras 8-A e 8-B é possível observar que a diferença nos autovalores surge na quinta casa decimal (neste exemplo), considerando que o programa utiliza as unidades de Rydberg ($1Ry \approx 13.6eV$).

(A) Orbitais de valência, cálculo AE - Ge				(B) Orbitais de valência, cálculo PS - Ge			
nl	spin	Ocupação	Autovalor	nl	spin	Ocupação	Autovalor
4s	0.5	2.0000	-0.86126039	4s	0.5	2.0000	-0.86125568
4p	-0.5	0.6667	-0.29593251	4p	-0.5	0.6667	-0.29591424
4p	0.5	1.3333	-0.28206271	4p	0.5	1.3333	-0.28204537
4d	-0.5	0.0000	0.00000000	4d	-0.5	0.0000	0.00000000
4d	0.5	0.0000	0.00000000	4d	0.5	0.0000	0.00000000
4f	-0.5	0.0000	0.00000000	4f	-0.5	0.0000	0.00000000
4f	0.5	0.0000	0.00000000	4f	0.5	0.0000	0.00000000

Figura 8 – Comparação dos autovalores das funções de onda reais e das pseudofunções de onda, do elemento Germânio.

Nesse diretório também pode-se observar o comportamento da densidade eletrônica (Figura 9), determinada a partir das funções de onda de todos os orbitais e das pseudofunções de onda. E por fim, o formato dos pseudopotenciais referentes aos orbitais s, p, d e f separadamente, (ver Figura 10). Nesses gráficos observa-se que a partir da maior distância

de convergência usada para as pseudofunções dos orbitais s, p, d e f, as densidades AE e PS convergem e os pseudopotenciais assumem comportamento do potencial Coulombiano.

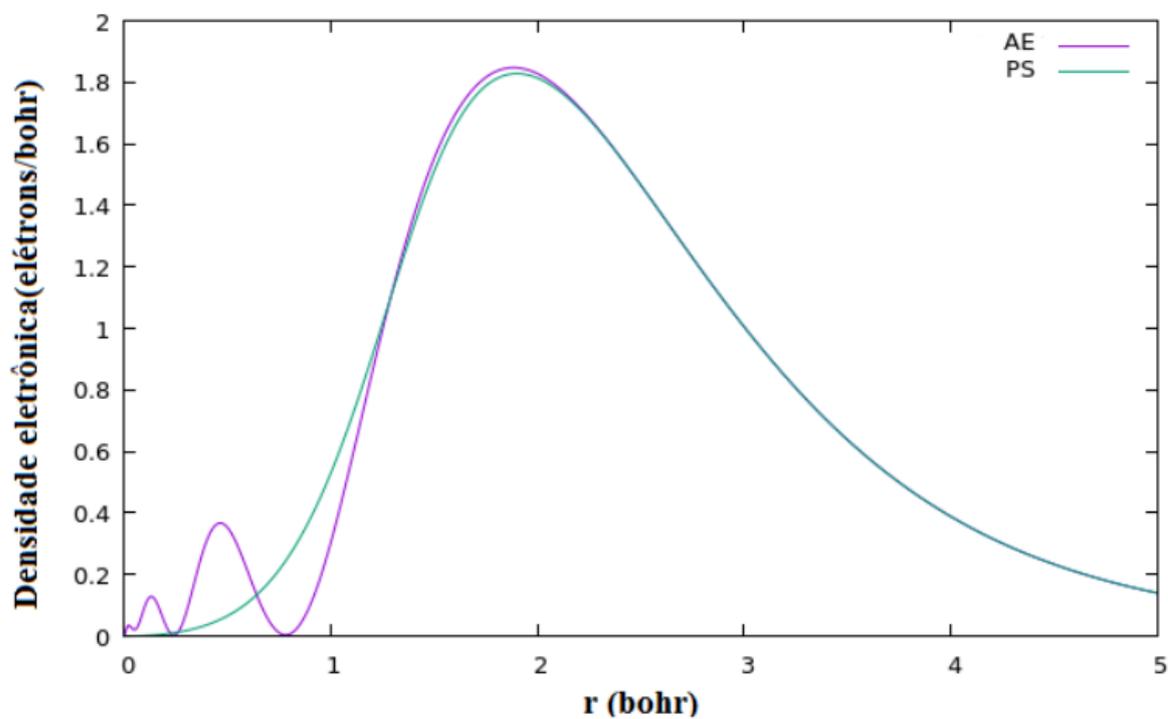


Figura 9 – Comparação das densidades eletrônicas de valência, geradas a partir das funções de onda AE e a das pseudofunções de onda PS, relativos ao Germânio.

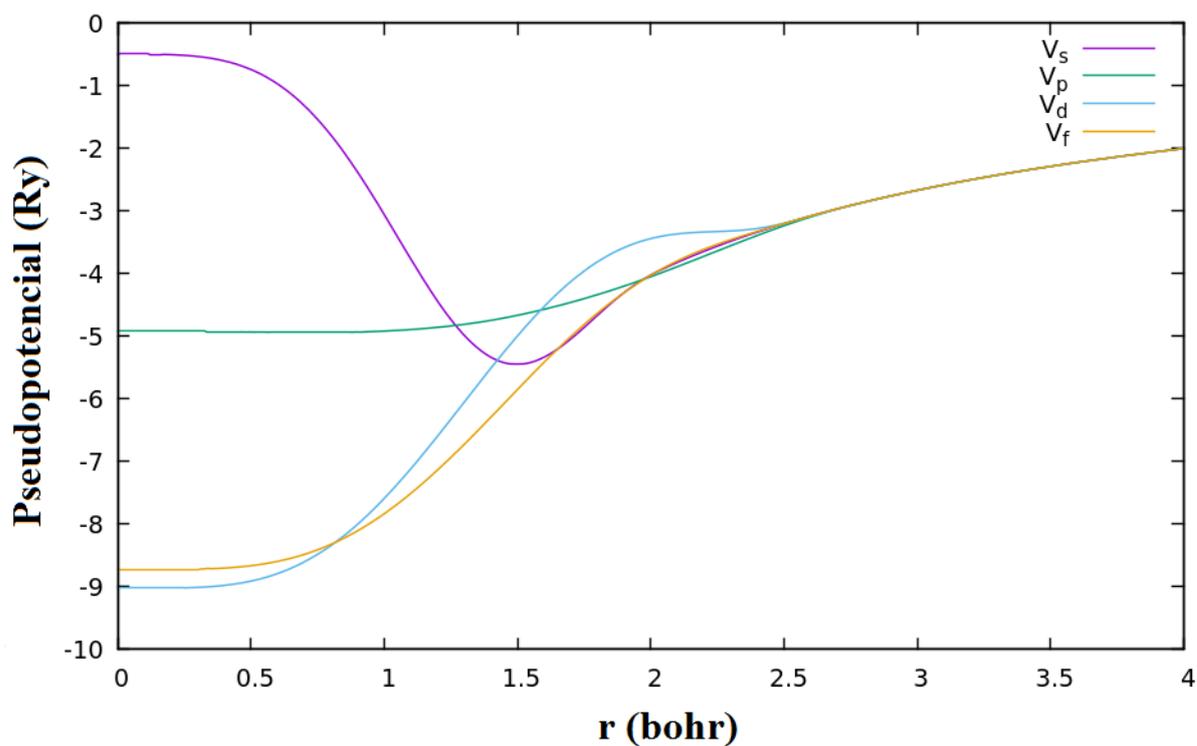


Figura 10 – Pseudopotenciais dos orbitais s, p, d e f relativos ao Germânio.

Como descrito na seção 2.6, é preciso testar a transferabilidade do pseudopotencial a outros ambientes químicos. Para isto, deve-se testar várias configurações e analisar o quanto as propriedades variam com relação a configuração de referência (usada para gerar o pseudopotencial).

Por conseguinte, a Figura 11, mostra o formato pedido pelos pacotes do ATOM e como este teste é bem específico para um pseudopotencial, apenas se mantém interessante escrever o script caso seja necessário gerar e testar os pseudopotenciais para vários funcionais de troca e correlação.

```

--      -      -      - - - - -      - - - - -
33      4      1      0.000      0.000
34      4      2      2.000      0.000
35      4      3      0.000      0.000
36      ae                                Test -- 4s0 4p4 4d0 4f0
37      Ge      psr
38      0.000
39      6      4
40      4      0      0.000      0.000
41      4      1      4.000      0.000
42      4      2      0.000      0.000
43      4      3      0.000      0.000
44      #
45      # Pseudopotential test
46      #
47      pt                                Test -- GS 4s2 4p2 4d0 4f0
48      Ge      psr
49      0.000
50      6      4
51      4      0      2.000      0.000
52      4      1      2.000      0.000
53      4      2      0.000      0.000
54      4      3      0.000      0.000
55      pt                                Test -- 4s2 4p1 4d0 4f1
56      Ge      psr
57      0.000
58      6      4
59      4      0      2.000      0.000
60      4      1      1.000      0.000
61      4      2      0.000      0.000
62      4      3      1.000      0.000
63      pt                                Test -- 4s2 4p0 4d0 4f2
64      Ge      psr
65      0.000
66      6      4
67      4      0      2.000      0.000
68      4      1      0.000      0.000
69      4      2      0.000      0.000
70      4      3      2.000      0.000
71      pt                                Test -- 4s2 4p0 4d2 4f0
72      Ge      psr
73      0.000
74      6      4
75      4      0      2.000      0.000
76      4      1      0.000      0.000
77      4      2      2.000      0.000
78      4      3      0.000      0.000
79      pt                                Test -- 4s0 4p4 4d0 4f0
80      Ge      psr

```

Figura 11 – Exemplo de entrada dos testes de transferabilidade no ATOM.

A Figura 12 mostra uma ideia para testar a transferabilidade de vários pseudopotenciais gerados com funcionais distintos. Nas linhas não mostradas na imagem, é utilizado linguagem C para gerar os arquivos de entrada em loop pois apenas uma variável é modificada (autor do funcional). Após a execução deste programa todos os arquivos estão unidos, então para possibilitar a separação correta é escrito uma chave com um contador no final de cada linha. Ao final de cada iteração é escrito uma das entradas e o contador chave é incrementado para distinguir os arquivos.

Na linha 284 do script é utilizado o comando “grep” para separar arquivos com

chaves distintas. Em seguida, com o comando “sed” edita os arquivos para remover as respectivas chaves. Por fim, o comando “for” da linha 306, executa os arquivos baseado na ordem que foi implementado os funcionais, utilizando os pseudopotenciais previamente gerados com o programa do ATOM “pt.sh” na linha 339.

```

277 #arquivo com as chaves em formato txt
278 ./chaves > teste.txt
279 rm test.c chaves
280
281 #uso do grep para separar os arquivos de chaves distintas
282 for cont in 1 2 3 4 5 6
283 do
284     grep "chave$cont" teste.txt > test-"$cont".txt
285 done
286 rm teste.txt
287 #uso do sed para remover as chaves
288 sed 's/chave1//g' test-1.txt > tst-1.in
289 sed 's/chave2//g' test-2.txt > tst-2.in
290 sed 's/chave3//g' test-3.txt > tst-3.in
291 sed 's/chave4//g' test-4.txt > tst-4.in
292 sed 's/chave5//g' test-5.txt > tst-5.in
293 sed 's/chave6//g' test-6.txt > tst-6.in
294
295 for cont in 1 2 3 4 5 6
296 do
297     rm test-"$cont".txt
298 done
299
300 #seguindo os nomes dos diretorios criados na geracao de PP
301 elemento=Ge
302 cd pp_$elemento
303 rm -r tst_pp/
304 mkdir tst_pp && cd tst_pp
305
306 for cont in 1 2 3 4 5 6
307 do
308     if test "$cont" = "1"
309     then
310         XCS=WC
311         xca=wcr
312     fi
313     if test "$cont" = "2"
314     then
315         XCS=revPBE
316         xca=rvr
317     fi
318     if test "$cont" = "3"
319     then
320         XCS=PBE
321         xca=pbr
322     fi
323     if test "$cont" = "4"
324     then
325         XCS=PBESol
326         xca=psr
327     fi
328     if test "$cont" = "5"
329     then
330         XCS=RPBE
331         xca=rpr
332     fi
333     if test "$cont" = "6"
334     then
335         XCS=BLYP
336         xca=blr
337     fi
338
339     $atombin/pt.sh ../../tst-$cont.in ../$elemento-$xca/$elemento-$xca.vps
340     rm ../../tst-"$cont".in
341     echo "\n\t\t#####"
342     echo "\t\t# Testando o Pseudopotencial do $elemento com $XCS #"
343     echo "\t\t\t#####\n"
344     grep '&d' tst-$cont.in-$elemento-$xca/OUT > $XCS-$elemento-grepout.txt && cat -n
345 done

```

Figura 12 – Breve trecho do script para testar a transferabilidade dos pseudopotenciais.

O diretório gerado da execução do programa, possui arquivos comparativos, referentes as funções de onda AE e as pseudofunções de onda PT (a sigla mudou para diferenciar a geração PS do teste PT). Neste diretório pode-se analisar as funções de onda (Figura 13), densidade de carga, e os desvios nos autovalores entre as configurações testadas e a de referência.

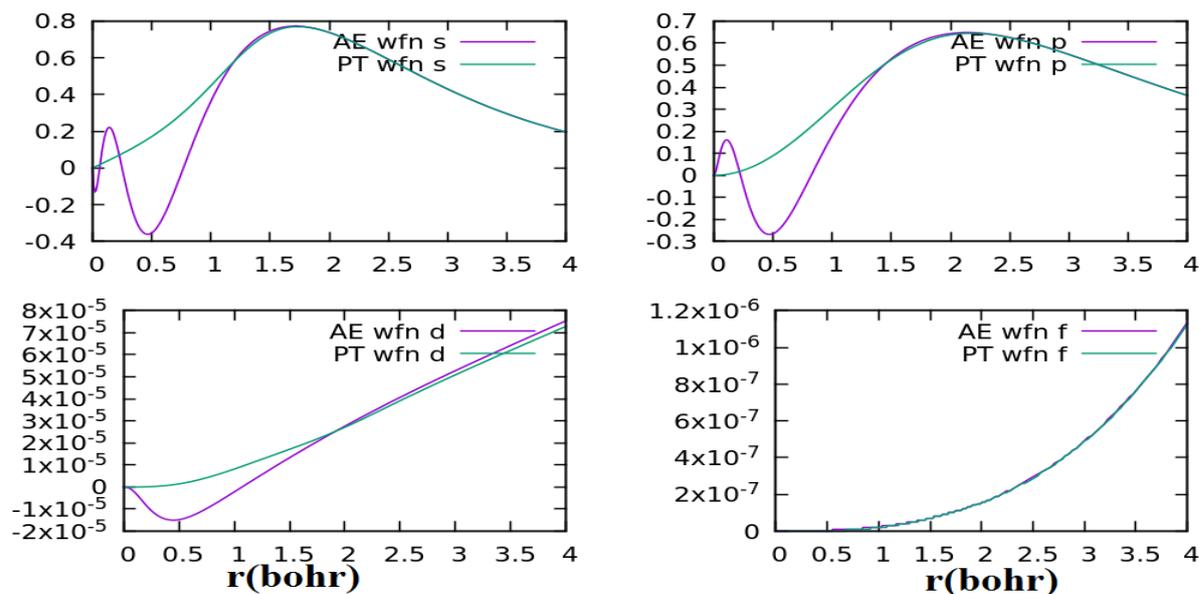


Figura 13 – Comparação das pseudofunções de onda (PT) com as funções baseadas em todos os orbitais (AE), em média para todas as configurações de teste, como função do raio atômico.

Um critério usado para testar se o pseudopotencial mantém suas propriedades em vários sistemas distintos, seria verificar se os desvios nos autovalores em média está próximo de 1mRyd para uma grande quantidade de configurações. Mas para verificar se o mesmo é “bom”, deve-se realizar cálculos de estado sólido que permitam comparações com dados experimentais. Um teste bastante utilizado compara os parâmetros de rede, e este será apresentado na seção seguinte do Apêndice.

7.2 Parâmetro de Rede Calculado a Partir do Pseudopotencial

Para determinar o parâmetro de rede usando pseudopotenciais discutimos um método manual e laborioso além de um método rápido. No procedimento laborioso, basta realizar um cálculo simples com o SIESTA e o resultado desejado é a energia total do sistema. É realizado o mesmo cálculo para diversos valores do parâmetro de rede, próximos do valor experimental, que pode ser encontrado em literatura específica como no artigo (40).

Para calcular as energias totais para vários parâmetros de rede, basta criar esse arquivo de entrada em alguma linguagem de programação, trocar o parâmetro por uma variável e usar um laço cujos valores da variável mudam dentro do intervalo $[c - d, c + d]$. Com “c” o valor experimental do parâmetro de rede e “d” um alcance qualquer.

Como um erro acima de 2% é considerado ruim, pode-se assumir que $d = 0.05 * c$ e de uma iteração a outra a diferença de parâmetros seja, por exemplo, $0.01 * c$. Podendo

diminuir o incremento caso o algoritmo que determina o ponto mínimo precise de mais pontos.

Após, a execução dos arquivos para todos os parâmetros (e guardar as informações de saída em arquivos do tipo out."constante-de-rede".txt), pode-se criar uma tabela com o comando de terminal:

- `grep "Total =" out.*.txt > Ge-levse.dat`

Se nesta tabela o comportamento dos dados não é parabólico e o alcance "d" é maior que 5% de "c", então o erro é considerado grande e deve-se gerar outro pseudopotencial.

Pode-se, grosseiramente, aceitar o valor previsto pelo procedimento como o parâmetro de rede com o mínimo de energia da tabela. E se o valor possui erro relativo menor que 2%, pelo critério usado o pseudopotencial é então satisfatório. Para uma maior precisão do resultado, pode-se realizar uma interpolação, i.e., gerar uma função que representa os dados e logo determinar o ponto mínimo da função. Uma maneira fácil de criar tal função é utilizando Python, que já possui bibliotecas sobre interpolações de dados.

O método rápido consiste em realizar uma otimização geométrica da estrutura usando um parâmetro de rede qualquer (próximo ao valor obtido experimentalmente para agilizar) e comparar o parâmetro de rede final da otimização com o valor experimental.

Como no método laborioso, é preciso criar o arquivo FDF (flexible data format) que é o tipo de arquivo de entrada aceito pelo SIESTA, possuindo apenas algumas informações básicas como a estrutura cristalina, os átomos da estrutura e o funcional de troca e correlação que será utilizado, além das informações sobre a otimização geométrica.

```

1 SystemName           Bulk Ge
2 SystemLabel          Ge
3 NumberOfSpecies     1
4 NumberOfAtoms       2
5 %block ChemicalSpeciesLabel
6   1 32 Ge
7 %endblock ChemicalSpeciesLabel
8 XC.functional        GGA
9 XC.authors           PBEsol
10
11 PAO.BasisType        nodes
12 MaxSCFIterations    100
13 MD.TypeOfRun        CG
14 MD.VariableCell      .true.
15 MD.NumCGsteps       30000
16 MD.MaxCGDispl       0.6 Ang
17 LatticeConstant     5.1 Ang
18 %block LatticeVectors
19   0.00 0.50 0.50
20   0.50 0.00 0.50
21   0.50 0.50 0.00
22 %endblock LatticeVectors
23 AtomicCoordinatesFormat ScaledByLatticeVectors
24 %block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
25   0.00 0.00 0.00 1
26   0.25 0.25 0.25 1
27 %endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
28 %block kgrid_Monkhorst_Pack
29   4 0 0 0.5
30   0 4 0 0.5
31   0 0 4 0.5
32 %endblock kgrid_Monkhorst_Pack

```

Figura 14 – Arquivo FDF de entrada para o pacote SIESTA.

Nas linhas 12 a 16 da Figura 14 é descrito parâmetros sobre a otimização geométrica da estrutura. Em seguida são escritos as informações da estrutura cristalina: constante de rede, vetores de rede (que nesse caso definem a estrutura cúbica de face centrada) e a base para a célula unitária.

Após o cálculo terminar, no diretório de execução será gerado um arquivo de estrutura final com a legenda determinada na entrada (nesse caso Ge.STRUCT_OUT). Nesse arquivo é descrito em sequência os vetores de rede com o módulo das componentes já calculados em relação ao parâmetro de rede previsto, seguidos dos átomos da estrutura base e suas respectivas coordenadas. Pode-se, então obter o parâmetro de rede da média dos parâmetros obtidos de cada componente dos vetores de rede.

Como nesse caso da estrutura cúbica de face centrada, as componentes são zero ou 0,5 vezes o parâmetro de rede, basta multiplicar por dois as componentes não diagonais e calcular a média entre elas. Por fim, calcula-se o módulo do erro relativo e verifica se o mesmo é satisfatório ou não.

7.3 Determinação da População Eletrônica

A Figura 15, mostra um trecho do script que foi utilizado para executar esta parte do cálculo. Mais especificamente, os parâmetros definidos no arquivo FDF de entrada do SIESTA.

```

10 read funcional
11 echo "Qual temperatura?"
12 read temperatura
13 #####
14 # sobre sistema
15 #####
16 echo "SystemName\t\tCerio Niquel Germanio\SystemLabel\t\tCeNiGe" > CeNi
17 echo "NumberOfSpecies\t\t3\nNumberOfAtoms\t\t56" >> CeNiGe.fdf
18 #####
19 # legenda dos elementos no input
20 #####
21 echo "\n%block ChemicalSpeciesLabel\n 1 58 Ce\n 2 28 Ni\n 3 32 Ge"
22 echo "%endblock ChemicalSpeciesLabel\n" >> CeNiGe.fdf
23 #####
24 # informacoes da rede
25 #####
26 echo "LatticeConstant\t\t7.956 Ang" >> CeNiGe.fdf
27 echo "%block LatticeVectors\n 1.000 0.000 0.000\n 0.000 1.000 0.000
n%endblock LatticeVectors\n" >> CeNiGe.fdf
28 #####
29 # metodos de calculo
30 #####
31 ### funcao de ocupcao, default FD
32 echo "OccupationFunction\t\tTMP" >> CeNiGe.fdf
33 ### opcao de calculo em paralelo
34 echo "BlockSize\t\t8" >> CeNiGe.fdf
35 ###
36 echo "SolutionMethod\t\ttdiagon" >> CeNiGe.fdf
37 echo "EletronicTemperature\t\t$temperatura\n" >> CeNiGe.fdf
38 echo "XC.functional\t\tGGA" >> CeNiGe.fdf
39 echo "XC.authors\t\t$funcional\n" >> CeNiGe.fdf
40 echo "PAO.BasisType\t\tnodes\n" >> CeNiGe.fdf
41 #####
42 # numero de iteracoes SCF (self consistent field)
43 #####
44 echo "MinSCFIterations\t\t3" >> CeNiGe.fdf
45 echo "MaxSCFIterations\t\t500" >> CeNiGe.fdf
46 #####
47 # populacao atomica e orbital(ver pag 77 do manual)
48 #####
49 echo "WriteVoronoiPop\t\t.true." >> CeNiGe.fdf
50 echo "WriteHirshfeldPop\t\t.true." >> CeNiGe.fdf
51 #####
52 # coordenadas
53 #####
54 echo "AtomicCoordinatesFormat Ang\n%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpe

```

Figura 15 – Breve trecho do script para gerar o arquivo de entrada do SIESTA.

Os scripts criados nesse trabalho foram escritos de maneira que, ao executar o script para determinar as populações eletrônicas, este constrói toda informação necessária para realizar o cálculo em um diretório isolado através de subrotinas, e então, executa o SIESTA. Por este motivo, na Figura 15, é apresentado como o programa escreve o arquivo FDF e não o mesmo diretamente. Assim, toda informação do trabalho é carregada pelos scripts e para utilizar outro computador basta transferir alguns poucos arquivos Shell e


```

1 #include <stdio.h>
2 #define enter printf("chave%d\n", i)
3 #define acima printf("pechave%d\nNichave%d\n", i, i)
4 #define abaixo printf("4chave%d\n5chave%d\n4 0 2.00chave%d\n4 1 0.00chave%d\n3 2 8.00chave%d\n4 3 0.00chave%d\n2.73 2.
41 2.18 2.18chave%d\n", i, i, i, i, i, i, i)
5 int main(){ int i=1; char *a, *p; a="pbr,8"; p=&a[0];
6     while( *p != '8'){
7         printf("/home/blodhor/Programas/siesta-4.1-b4/Pseudo/atom-4.2.7-100/Tutorial/Utils"); printf("chave%d\n", i); acima;
8         while(*p != ','){ printf("%c",*p); ++p;}
9         enter; ++p; abaixo; ++i;
10    }
11    return 0;
12 }
1 #include <stdio.h>
2 int main(){
3     for(int i=1; i<= 1; i++)
4         printf("grep \'chave%d\' Ni-XC.txt > Ni-%d.txt\n", i, i);
5     printf("rm Ni-XC.txt\n");
6     for(int i=1; i<= 1; i++)
7         printf("sed \'s/chave%d//g\' Ni-%d.txt > Ni-%d.in && rm Ni-%d.txt\n", i, i, i, i);
8     printf("rm -r pp_Ni && mkdir pp_Ni && cd pp_Ni\n");
9     for(int i=1; i<= 1; i++)
10        printf("sh ~/Programas/shell-script/pseudopotential/pp-gen.sh < Ni-%d.in && rm Ni-%d.in\n", i, i);
11    return 0;
12 }

```

Figura 17 – Exemplo dos arquivos em C ("*\$atom*".c e *temp.c*) criados no script da figura 16, utilizando elemento Níquel e funcional PBE.

Na Figura 18, é na linha 38 que é executado o script gerador dos pseudopotenciais descrito acima. Nas linhas 68 a 70 são copiados os pseudopotenciais para a pasta de teste. É importante ressaltar que embora seja mais fácil de distinguir os pseudopotenciais gerados de maneiras distintas com nomes distintos, para realizar cálculos o SIESTA exige que esses arquivos possuam o formato “símbolo químico”.psf. Por este motivo, os arquivos foram copiados com os nomes adequados, em seguida, das linhas 43 a 52 é criado um pequeno banco de dados sobre todos os funcionais de troca e correlação que podem ser usados tanto pelo ATOM quanto pelo SIESTA. Na linha 59, dado uma resposta sobre o calculo é executado o SIESTA sem realizar otimização geométrica (célula unitária rígida), ou nas linhas 63 e 65 com otimização.

Referências

- 1 OTT, H. Heavy electrons and non-fermi liquids, the early times. *Physica B: Condensed Matter*, v. 378-380, p. 1 – 6, 2006. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452606000032>>.
- 2 MICHOR, H. et al. Crystal structure and kondo lattice behavior of $CeNi_9Si_4$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 224428, 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.224428>>.
- 3 LOEWENHAUPT, M.; RAINFORD, B. D.; STEGLICH, F. Dynamic jahn-teller effect in a rare-earth compound: $CeAl_2$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 42, p. 1709–1712, Jun 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.42.1709>>.
- 4 KILLER, U. et al. Unusual single-ion non-fermi-liquid behavior in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 93, n. 21, p. 216404, 2004. Disponível em: <http://www.physik.uni-augsburg.de/theo3/publ/downloads/10_1103__PhysRevLett_93_216404.pdf>.
- 5 SCHEIDT, E.-W. et al. Unusual non-fermi-liquid behavior of $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ analyzed in a single impurity anderson model with crystal field effects. *Physica B*, v. 378-380, p. 154–156, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452606000639?via%3Dihub>>.
- 6 FERREIRA, J. et al. Numerical renormalization group computation of temperature dependent specific heat for a two-channel anderson model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 6, p. 1011 – 1016, 2012. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885311007207>>.
- 7 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica 2: fluídos, oscilações e ondas, calor*. 5. ed. São Paulo: Blucher, 2014. Disponível em: <<https://www.blucher.com.br/livro/detalhes/curso-de-fisica-basica-vol-2-855>>.
- 8 LANDAU, L. D. The theory of a fermi liquid. *Soviet Physics JETP*, v. 3, n. 6, p. 920–925, 1957. Disponível em: <<http://www.jetp.ac.ru/files/Landaulen.pdf>>.
- 9 ULLMO, D. et al. Mesoscopic fluctuations in the fermi-liquid regime of the kondo problem. *The European Physical Journal B*, v. 86, n. 8, p. 353, 2013. ISSN 1434-6036. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-40418-3>>.
- 10 SCHRIEFFER, J. R. What is a quasi-particle? *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, v. 74A, n. 4, p. 537–541, 1970. Disponível em: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/74A/jresv74An4p537_A1b.pdf>.
- 11 FERREIRA, J. V. B. *Modelo de Anderson de Dois Canais*. 89 p. Tese (Doutorado) — IFSC-USP, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2000. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-18102001-141739/pt-br.php>>.
- 12 YU, R. *Theoretical study of the interaction of hydrogen with metals*. Tese (Doutorado) — University Microfilms, PO Box 1764, Ann Arbor, MI 48106, Order No.90-18,997, 1989. Disponível em: <http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:23062036>.

- 13 JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 87, p. 897–923, 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.87.897>>.
- 14 SPRUCH, L. Pedagogic notes on thomas-fermi theory (and on some improvements): atoms, stars, and the stability of bulk matter. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 63, p. 151–209, 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.63.151>>.
- 15 ZOSIAK, L. *Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters*. Tese (Doutorado) — Université de Strasbourg, 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/278826279_Simulations_of_atomic_and_electronic_structure_of_realistic_Co_and_Pt_based_nanoalloy_clusters>.
- 16 NICOLAIDES, C. Hartree-fock transition theory and multi-electron transitions in atoms and molecules. *Chemical Physics Letters*, v. 101, n. 4, p. 435 – 440, 1983. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261483875095>>.
- 17 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- 18 ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Perspective on “inhomogeneous electron gas”. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 103, n. 3, p. 259–262, 2000. ISSN 1432-2234. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s002149900030>>.
- 19 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.
- 20 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>.
- 21 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- 22 VYDROV, O. A.; VOORHIS, T. V. Nonlocal van der waals density functional made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 063004, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.063004>>.
- 23 ROMÁN-PÉREZ, G.; SOLER, J. M. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 096102, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.096102>>.
- 24 SCHWERDTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, v. 12, n. 17, p. 3143–3155. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201100387>>.

- 25 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 116, p. 287–294, 1959. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>>.
- 26 HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169>>.
- 27 GUERRA, C. F. et al. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 2, p. 189–210, 2003. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.10351>>.
- 28 SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>>.
- 29 PEYKER, L. et al. Change of the effective spin degeneracy in $CeNi_{9-x}Cu_xGe_4$ due to the interplay between kondo and crystal field effects. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 93, n. 3, p. 37006, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/93/i=3/a=37006>>.
- 30 HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, n. 1, p. 17, 2012. ISSN 1758-2946. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>>.
- 31 GIACOVAZZO, C. et al. *Fundamentals of Crystallography*. 3. ed. Reino Unido: Oxford University Press, 2011. Disponível em: <<http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780199573653.001.0001/acprof-9780199573653>>.
- 32 LOUIE, S. G.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 26, p. 1738–1742, 1982. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.1738>>.
- 33 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>>.
- 34 PERDEW, J. P. et al. Erratum: Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [phys. rev. lett. 100, 136406 (2008)]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 039902, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.039902>>.
- 35 PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 136406, 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>.
- 36 MIEHLICH, B. et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters*, v. 157, n. 3, p. 200 – 206, 1989. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261489872343>>.
- 37 ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 890–890, 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.890>>.

- 38 HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdue-burke-ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 7413–7421, 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.7413>>.
- 39 WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 235116, 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.235116>>.
- 40 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 085104, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.085104>>.
- 41 LEE, K. et al. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 081101, 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.081101>>.
- 42 KLIMES, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 2, p. 022201, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=2/a=022201>>.
- 43 COOPER, V. R. Van der waals density functional: An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 161104, 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.161104>>.
- 44 BERLAND, K.; HYLDGAARD, P. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 035412, 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.035412>>.