

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHLIN

*Este exemplar corresponde a versão final da tese de doutorado defendida pelo aluno Momotaro Imaizumi e aprovada pela Comissão Julgadora.*  
*10/9/92*  
*Bernardo Laks*

CÁLCULO DE DINÂMICA MOLECULAR EM METAIS E LIGAS

COM O USO DA TEORIA DO PSEUDO-POTENCIAL

AUTOR: MOMOTARO IMAIZUMI

ORIENTADOR : BERNARDO LAKS.

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin",  
para obtenção do título de doutor em ciências.

UNICAMP -Campinas

Este trabalho teve apoio da Capes (Coordenação de  
Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)

"In Memorium"

Ao meu pai, Tetsuo Imaizumi

À minha mãe

Iku Okabe

Às minhas irmãs Maria Tereza e Ruth

Ao meu cunhado Klauss

À , minha sobrinha Ayalla

Aos meus amigos Alexius, Flávio, Cristina, Neide

e Elizabeth.

Agradeço ao meu orientador Prof.Dr. Bernardo Laks pelo apoio e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos coordenadores da Pós Graduação, Prof. Dr. José P. G. Ramos, Prof. Dr. Bernardo Laks e Prof. Dr. Amir O. Caldeira pelo apoio dado no desenvolvimento deste trabalho.

## Agradecimentos

-Ao Prof.Dr.Madan M.Shukla pelas discussões e sugestões ao presente trabalho.

-Ao Prof.Dr.Giomal A.Antonio, chefe do Depto de Fisica da Unesp de Bauru, pelo apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

-Aos colegas e funcionários do depto de Fisica da Unesp de Bauru pelo incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

-Aos colegas, professores e funcionários da Unicamp que direta e indiretamente me apoiaram no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Aplicamos o método de cálculo da dinâmica molecular em metais alcalinos como lítio e em ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

O potencial de pares de interação dos íons metálicos é calculado através da teoria do pseudo-potencial.

As variações estruturais que ocorrem tanto no sistema puro como nas ligas, o potencial cristalino e a pressão determinados à temperatura de 0 K podem ser calculados pela combinação do método de pseudo-potencial e de dinâmica molecular.



## ABSTRACT

The molecular dynamics technique has been used in the study of metals lithium and sodium and their binary alloys.

The pairwise interaction potencial was evaluated on basis of pseudopotential formalism. The molecular dynamics together with pseudopotential was utilized to derive informations about the structural changes in the alloys system.

## Índice

### I-Introdução

### II-Fundamentos teóricos

II-1-1 Método do pseudo-potencial

II-1-2-Energia dos elétrons de condução.

II-1-3-Aproximação local

II-1-4-Efeito da blindagem

II-1-5-Escolha do modelo de pseudo-potencial.

II-1-6-Potencial de pares íons-íons.

### II-2-Dinâmica Molecular

II-2-1-Equação de movimento.

II-2-2-Conservação do momento e da energia.

II-2-3-Condição de contorno e tamanho do sistema.

II-2-4-Propriedades termodinâmicas.

### III-Cálculo do potencial de pares íon-íon.

#### III-1-Lítio

III-1-1-Escolha do modelo de pseudo-potencial.

III-1-2-Pseudo-potencial local. Análise no espaço real. Determinação dos parâmetros.

III-1-3-Fator de forma elétron-íon. Análise do efeito da blindagem.

III-1-4-Cálculo do potencial efetivo de pares de íons

III-2-Ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

IV-Cálculo de dinâmica molecular em sistemas puros e ligas.

IV-1-Sistemas de Unidades.

IV-2-Configuração inicial.

IV-3-Condições iniciais e de contorno.

IV-4-Parâmetro de controle do cálculo de dinâmica molecular.

IV-5-Resultados

IV-5-1-Sistema puro

IV-5-2-Ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

V-Cálculo da Energia total do sistema.

VI-Discussão dos resultados

VII-Conclusão.

Bibliografia.

## 1-0 Introdução

O pseudo-potencial é usado com sucesso para estudar metais alcalinos como sódio e lítio e sua ligas, pois inclui os efeitos dos elétrons de condução no cálculo do potencial de interação entre pares de íons.

A dinâmica molecular é um dos métodos usados para estudar o comportamento clássico de sistemas de muitos corpos.

A aplicação dos dois métodos, combinados a metais e ligas, fornece resultados importantes para calcular as propriedades macroscópicas deste sistema.

Neste trabalho propomos modelos de pseudo-potencial de pares de íons para sistemas puros, lítio e sódio, e ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

No capítulo II discutimos os conceitos básicos para a determinação do potencial de pares de íons destes sistemas e a aplicação dos cálculos de dinâmica molecular.

No capítulo III calculamos o potencial de pares de íons para o sistema puro lítio e para as ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

No capítulo IV aplicamos o método da dinâmica molecular ao lítio e as ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

No capítulo V calculamos a energia total do lítio e das ligas incluindo nestes cálculos os termos dependentes do volume e para encerrar, no capítulo VI, discutimos o procedimento para a determinação da equação de estados destes sistemas.

## II-0 Fundamentos teóricos.

Neste capítulo introduzimos os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento dos métodos do pseudo-potencial e da dinâmica molecular, que serão usados na determinação das propriedades termodinâmicas do lítio e das ligas do tipo  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ . Na secção II-1 apresentamos o método do pseudo-potencial e determinamos uma expressão para a interação efetiva total de pares ion-ion. Na secção II-2 apresentamos o método da dinâmica molecular para a solução das equações de movimento dos íons do sistema puro, lítio e sódio das ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

### II-1-0 método do pseudo-potencial.

Aplicamos o método de pseudo-potencial em sistemas metálicos formados principalmente por metais alcalinos e suas ligas. Os metais que formam este sistema são supostos formados por íons e elétrons de condução. Os íons são formados por núcleos e elétrons de caroço. Nestes metais consideramos que os elétrons de condução têm um comportamento próximo ao do gás de elétrons livres<sup>1,2</sup> e consideramos também a ausência de sobreposição entre caroços adjacentes e a igualdade dos estados eletrônicos dos caroços com os estados eletrônicos dos átomos livres correspondentes<sup>1,3</sup>.

Discutiremos neste capítulo o cálculo do potencial efetivo de pares de íons, onde são incluídos os efeitos do comportamento dos elétrons de condução. No cálculo do potencial efetivo de pares determinamos as energias dos elétrons de condução pelo pseudo-potencial o qual é reestruturado em função da interação efetiva íon-íon e incluímos também os efeitos da aproximação local, da blindagem eletrônica.

## II-1-2-) Energia dos elétrons de condução

A equação de movimento dos íons é descrita pelo Hamiltoniano, dado por:

$$H = H_I + H_e \quad (1)$$

Onde:

$H_I$  representa o Hamiltoniano dos íons.

$H_e$  representa o Hamiltoniano dos elétrons.

E escrevemos:

$$H_I = T_I + V_I$$

Com

$$T_I = \sum_{l=1}^N \left[ \frac{-\hbar^2}{2M_l} \right] \nabla_l^2$$

$$V_I = \sum_{l=1}^N \sum_{k>l} V_l(\vec{R}_l - \vec{R}_k)$$

$T_I$  representa a energia cinética dos íons.

$V_I$  o potencial de interação entre os íons.

$M_I$  representa a massa do íon

$N$  representa o número de íons do sistema.

E

$$H_e = T_e + V_e + V_{I-e}$$

Com

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2$$

$$V_e = \sum_{i,j>i}^{N_e} V_e(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

$$V_{I-e} = \sum_i^{N_e} \sum_j^N V_{I-e}(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$$

$T_e$  representa a energia cinética dos elétrons.

$V_e, V_{I-e}$  representam os potenciais de interações

elétrons-elétrons e elétrons-íons.

$m$  representa a massa do elétron

$N_e$  representa o número de elétrons.

Para este sistema metálico a equação de

Schrödinger independente do tempo é :

$$H \psi = E \psi \quad (2)$$

Onde  $H$  e  $E$  representam o Hamiltoniano e a Energia Total

respectivamente.

Na solução da equação (2) introduzimos a aproximação

adiabática<sup>3-6</sup>, que permite escrever a função de onda  $\psi$  da equação (2), na forma :

$$\psi = \psi_I \cdot \psi_e \quad (3)$$

Onde  $\psi_I$  e  $\psi_e$  são as funções de ondas dos íons e elétrons respectivamente. Então reescrevendo a equação (2), onde desprezamos os termos que envolvem as derivadas de  $\psi_e$  da energia cinética dos íons por serem muito pequenos, temos :

$$(H_I + E_e) \psi_I = E \psi_I \quad (4)$$

Onde  $E_e$  representa a energia dos elétrons de condução.  
 $E$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (5)$$

Que representa a equação de Schrödinger para os elétrons de condução.

Adotando a aproximação de um elétron<sup>3-6</sup> onde o Hamiltoniano do elétron é escrito por:

$$H_e = T_e + V(\vec{r}) \quad (6)$$

Então a equação (5) pode ser reescrita por:

$$H_e \psi_e = (T_e + V(\vec{r})) \psi_e = E_e \psi_e \quad (7)$$

Entretanto, para os elétrons de caroço reescrevemos a equação (6), na forma dada por:

$$H_e \psi_{\alpha,j} = (T_e + V(\vec{r})) \psi_{\alpha,j} = E_{\alpha,j} \psi_{\alpha,j} \quad (8)$$



Onde o índice  $\alpha$  representa os estados de elétrons de caroço e  $j$  os estados iônicos com os íons centrado em  $\vec{R}_j$ .

Escrevemos a função de onda do elétron em uma base de funções que sejam ortogonais aos estados de caroço, por exemplo, as ondas planas ortogonalizadas<sup>1</sup>. Estas ondas ortogonalizadas podem ser obtidas das ondas planas normalizadas<sup>1,6</sup> as quais são expressas por:

$$|\vec{k}\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Por outro lado, escrevemos o auto-estado de caroço do íon centrado na posição  $\vec{R}_j$  por:

$$|\alpha, j\rangle \equiv \psi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Onde:

$$\langle \alpha, j | \vec{k} \rangle = \Omega^{-1/2} \int d\vec{r} \psi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_j) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

E

$$\langle \alpha, j | \alpha', j' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'}$$

Então escrevemos agora as funções bases como sendo:

$$OPW_k = (1-P) |\vec{k}\rangle$$

Onde o operador  $P$  é definido por:

$$P = \sum_j |\alpha, j\rangle \langle \alpha, j| \quad (9)$$

O operador de projeção  $P$  projeta qualquer função de

onda no estado de caroço<sup>1</sup>.

Escrevemos a função de onda dos elétrons de condução como uma combinação das ondas planas ortogonalizadas. Então:

$$\psi_e = (1-P) \sum_k a_k |\vec{k}\rangle \quad (10)$$

Onde  $a_k$  representa os coeficientes da expansão de  $\psi_e$ .

Introduzimos a pseudo-função de onda fazendo:

$$\phi = \sum_k a_k |\vec{k}\rangle \quad (11)$$

Tal que:

$$\psi_e = (1-P)\phi \quad (12)$$

Como  $\phi$  é uma expansão da função de onda dos elétrons de condução, então fora do caroço  $\phi = \psi_e$ . Logo:

$$T_e(1-P)\phi + V(\vec{r})(1-P)\phi = E_e(1-P)\phi$$

$$T_e\phi + V(\vec{r}) - [T_e + V(\vec{r})]P\phi + E_e P\phi = E_e\phi$$

Ou

$$T_e\phi + W\phi = E_e\phi \quad (13)$$

Onde o operador pseudo-potencial  $W$  é definido por:

$$W = V(\vec{r}) - [T_e + V(\vec{r})]P + E_e P$$

Usando:

$$[T_e + V(\vec{r})]P = \sum_{\alpha,j} E_{\alpha,j} |\alpha,j\rangle\langle\alpha,j|$$

Obtemos:

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{\alpha,j} (E_e - E_{\alpha,j}) |\alpha,j\rangle\langle\alpha,j| \quad (14)$$

O operador pseudo-potencial definido pela equação (14) apresenta algumas propriedades importantes<sup>6</sup>, como:

a-) Carácter não local. Este carácter ocorre quando o pseudo-potencial for dependente das posições e dos estados dos ions.

b-) A não unicidade da forma, que gera a não unicidade das pseudo-funções de ondas, permitindo a adição de um número arbitrário de estados de caroço a estas pseudo-funções sem alterar a solução da equação (5).

c-) O pseudo-potencial é muito pequeno, podendo ser tratado pela teoria da perturbação, pois no calculo da energia total do eletrón de condução pela teoria da perturbação, os elementos de matrizes que contem o pseudo-potencial são muito pequenos.

Então escrevemos a energia dos elétrons num estado  $k$  com a expansão até a segunda ordem<sup>6</sup>, pela expressão:

$$E_k = \varepsilon_k + \langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle + \sum_q \frac{\langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \quad (15)$$

Onde

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (16)$$

$\varepsilon_k$  representa a energia do elétron livre.

De maneira análoga expandimos a pseudo-função de onda, até a primeira ordem, e escrevemos esta pseudo-função por:

$$\phi_k = |\vec{k}\rangle + \sum_q a_{qk} |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad (17)$$

Onde

$$a_{qk} = \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \quad \text{para } q \neq 0 \quad (18)$$

$$a_{0k}^* + a_{0k} = \langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle \quad \text{para } q=0 \quad (19)$$

Então a energia total dos elétrons de condução pode ser calculada por:

$$E_e = \sum_k n_k \epsilon_k \quad (20)$$

Onde  $n_k$  representa o número de ocupação dos elétrons.

Então:

$$n_k = \begin{cases} 1, & \text{se o estado for ocupado} \\ 0, & \text{se estado for vazio} \end{cases}$$

Este resultado permite o cálculo da energia total dos elétrons de condução para o sistema metálico .

II-1-2-) Reestruturação do cálculo do pseudo-potencial em função da interação efetiva ion-ion.

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)} \omega(\vec{r} - \vec{r}_j) d^3r$$

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)} d^3r$$

A expressão acima contém termos que dependem da posição relativa dos íons e termos que dependem da estrutura do sistema. Então reagrupamos estes termos em:

$$\text{Fator de estrutura } S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (24)$$

E fator de forma :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \omega(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (25)$$

Onde  $\Omega_0 = \Omega/N$  é o volume atômico.

Então, escrevemos o elemento de matriz da equação

(15) por:

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(\vec{q}) \langle \vec{k} + \vec{q} | \omega | \vec{k} \rangle$$

E a energia total dos elétrons de condução pode ser escrita por:

$$E_k = \varepsilon_k + S(0) \langle \vec{k} | \omega | \vec{k} \rangle + \sum_q \frac{S^*(q) \cdot S(q) \langle \vec{k} | \omega | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | \omega | \vec{k} \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \quad (26)$$

Onde

$$S(0) = \frac{1}{N} \sum_1^N 1 = 1$$

As energias do elétron livre no estado fundamental formam uma superfície de Fermi esférica de raio  $K_F$  dado por:

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right)^{1/3} \quad (27)$$

Onde  $K_F$  é o vetor de onda de Fermi.

A presença do pseudo-potencial pode, entretanto, quebrar esta simetria. Como na aproximação de segunda ordem são desprezados os efeitos dos termos de ordem superior<sup>1,2</sup>, conclui-se que a modificação na simetria não exerce influência no cálculo da energia dos elétrons. Então a energia dos elétrons por íon é dada por:

$$N^{-1}E_\sigma = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} E_k = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} E(\vec{k}) d^3k \quad (28)$$

Para calcular a energia dos elétrons por íon na expressão (28) devemos calcular as três contribuições de  $E_k$  expressas na equação (26). Nos cálculos destas contribuições são incluídos os efeitos do spin<sup>1</sup> através do fator 2 em cada termo da equação (26). O primeiro termo é escrito por:

$$\frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \varepsilon_k d^3k = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k = \frac{3}{5} Z \varepsilon_F \quad (29)$$

Onde  $\varepsilon_F$  representa energia do elétron e  $Z$  a valência do metal.

O segundo termo é expresso por:

$$\frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \langle \vec{k} | \omega | \vec{k} \rangle d^3k = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} d^3k \frac{\int_0^{k_F} \langle \vec{k} | \omega | \vec{k} \rangle d^3k}{\int_0^{k_F} d^3k} =$$

$$= \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 \overline{\langle \vec{k} | \omega | \vec{k} \rangle} = Z \overline{\langle \vec{k} | \omega | \vec{k} \rangle} \quad (30)$$

As expressões (29) e (30) são dependentes apenas do volume do sistema e representam a energia do elétron livre.<sup>1</sup>

Com a troca da ordem entre os sinais de somatória e de integral, escrevemos o terceiro por:

$$\sum_q S^*(q) S(q) \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} d^3k \frac{\langle \vec{k} | \omega | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | \omega | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)}$$

Onde escrevemos:

$$F(q) = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} d^3k \frac{\langle \vec{k} | \omega | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | \omega | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)} \quad (31)$$

$F(q)$  representa o fator característico da energia.

O terceiro termo é chamado de energia de estrutura de banda,  $E_{bs}$  e, é escrito por:

$$E_{bs} = \sum_q S^*(q) S(q) F(q) \quad (32)$$

Na expressão (32) a energia de estrutura de banda  $E_{bs}$  apresenta a dependência do volume do sistema através do termo  $F(q)$ , enquanto os detalhes estruturais são fornecidos pelo fator estrutura  $S(q)$ . Entretanto, a energia de estrutura de banda é importante quando calculamos as interações que incluem mudanças nas posições dos ions a volume constante como nas interações

efetivas ou indiretas. Então escrevemos  $E_{bs}$  por:

$$E_{bs} = \sum_q S^*(q) \cdot S(q) \cdot F(q) = \sum_q \frac{1}{N^2} F(q) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-iq(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

Como :

$$\sum_{i=j}^N e^{-iq(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = \sum_{i=j=1}^N 1 = N$$

Então :

$$E_{bs} = \sum_q \frac{1}{N^2} F(q) \left( N + \sum_{i,j} e^{-iq(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right)$$

Ou

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} V_{ind}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) + \frac{1}{N} \sum_q F(q) \quad (33)$$

Definimos:

$$V_{ind}(\vec{r}) = \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{-iq \cdot \vec{r}} \quad (34)$$

Ou

$$V_{ind}(\vec{r}) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi q^2 dq \quad (35)$$

A expressão (35) representa a interação de força central de dois corpos para íons, podendo ser diretamente adicionado as outras interações iônicas na integração de seus movimentos.



A aproximação local é obtida pela parametrização do pseudo-potencial  $\omega(\vec{r})$ , procurando obter um potencial próximo ao real. Com esta aproximação desprezamos os aspectos não locais de  $\omega$ . Logo :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | \omega(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int \omega(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r = \omega_q \quad (36)$$

Nesta aproximação a função de onda real e a pseudo-função de onda são iguais. Expandindo a função de onda em primeira ordem, escrevemos:

$$\psi_k = |\vec{k}\rangle + \sum_q a_{qk} |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad (37)$$

E o fator característico  $F(q)$  da expressão (31) é calculado por:

$$F(q) = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} |\omega_q|^2 \frac{2m}{\hbar^2} \int \frac{d^3k}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2}$$

Calculando a integral na esfera de Fermi<sup>2</sup>, obtemos:

$$\int \frac{d^3k}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} = \frac{-\pi^2 k_F^2 \hbar^2 x^2}{me^2} (\varepsilon_\theta(q) - 1) \quad (38)$$

Onde

$$\varepsilon_\theta(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) \quad (39)$$

$$\chi(q) = - \frac{me^2 k_F}{\hbar^2 \pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (40)$$

Com

$$x = \frac{q}{2k_F}$$

E escrevemos o fator característico por:

$$F(q) = \frac{\Omega_o q^2}{4\pi e^2} |\omega_q|^2 (1 - \epsilon_o(q)) \quad (41)$$

$\epsilon_o(q)$  é a função dielétrica de Hartree para o gás de elétrons.

Construimos o pseudo-potencial na forma<sup>2</sup>:

$$W = W_B + W_S + W_{xc} \quad (42)$$

Onde  $W_B$  representa o potencial do íon isolado, (potencial de interação entre os elétrons e os núcleos).

$W_S$  representa o potencial de blindagem, (potencial de interação coulombiana entre os caroços e os elétrons de condução).

$W_{xc}$  é o potencial que inclui os efeitos de correlação e troca entre os elétrons de caroço e condução.

## II-1-4-) Efeitos da blindagem.

O efeito de blindagem é um dos mais importantes da interação entre elétrons. A presença do efeito de blindagem dos potenciais reais pode ser bastante complexa. A aproximação adiabática em metais permite o uso da blindagem de elétrons livres com bastante sucesso. Consideramos na aproximação adiabática que os elétrons de condução estão sujeitos a um potencial eletrostático total  $W$ . O potencial de blindagem dos elétrons de condução  $W_s$  é devido a uma densidade de carga dos elétrons  $\rho(r)$ , podendo ser calculado com o uso da equação de Poisson<sup>2,4</sup>. Então:

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi e \rho(r) \quad (43)$$

Onde:

$$W_s(r) = e\phi(r)$$

$\rho(r)$  é a densidade de elétrons.

Então :

$$\nabla^2 W(r) = -4\pi e^2 \rho(r)$$

Expandindo  $W(r)$  e  $\rho(r)$  em série de Fourier temos:

$$W(r) = \sum_q W_{sq} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\rho(r) = \sum_q \rho_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

Então:

$$W_{sq} = \left[ \frac{4\pi e^2}{q^2} \right] \rho_q \quad (44)$$

E a densidade de carga é dada por:

$$\rho(r) = \sum_k n_k \psi_k^* \cdot \psi_k \quad (45)$$

E

$$\psi_k^* \cdot \psi_k = \Omega^{-1} \left[ 1 + \sum_q (a_{-qk}^* + a_{qk}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right] \quad (46)$$

Logo,  $\rho_q$  é dada por:

$$\rho_0 = \Omega^{-1} \sum_k n_k = \Omega^{-1} N Z = \Omega_0^{-1} Z \quad \text{para } q=0$$

$$\rho_q = 2\Omega^{-1} \sum_k n_k a_{qk} \quad \text{para } q \neq 0 \quad (47)$$

Substituindo o valor de  $a_{qk}$ , expressões (18) e (19)

temos:

$$\rho_q = 2\Omega^{-1} \sum_k n_k \frac{W_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} = \frac{mW_q}{\hbar^2 \pi^3} \int \frac{d^3 k}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} \quad (48)$$

Calculando a expressão (48) obtemos:

$$\rho_q = \frac{q^2 W_q}{4\pi e^2} [1 - \varepsilon_e(q)] \quad (49)$$

Substituindo (49) em (44), obtemos:

$$W_{sq} = W_q [1 - \epsilon_e(q)] \quad (50)$$

$$W_q = W_{Bq} + W_{sq}$$

Os efeitos de correlação e troca foram omitidos e serão adicionado posteriormente.

Logo:

$$W_q = W_{Bq} / \epsilon_e(q) \quad (51)$$

Onde  $W_q$  é o potencial blindado pelos elétrons de condução.

A função dielétrica do gás de elétrons livres<sup>4</sup> é escrita por :

$$\epsilon_e(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q)$$

onde:

$$\chi(q) = - \frac{e^2 m k_F}{\hbar^2 \pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right]$$

$$x = \frac{q}{2k_F}$$

E incluímos os efeitos de curto alcance<sup>7</sup> dado por :

$$G(q) = a_0 \frac{q^2}{(q^2 + a_1)}$$

Onde  $a_0$  e  $a_1$  são parâmetros determinados pela regra de compressão do gás de eletron.

$G(q)$  representa a ação do campo local.

Então escrevemos a função dielétrica por:

$$\epsilon_e(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) (1 - G(q))$$

## II-1-5-) Escolha do modelo de pseudo-potencial.

A escolha do pseudo-potencial depende da natureza do sistema em estudo. O modelo de pseudo-potencial mais simples é o modelo de Ashcroft ou modelo de caroço vazio. Neste modelo o potencial total é um potencial de natureza coulombiana na região externa ao caroço e é igual a zero na região interna. Entretanto, na maioria dos metais esse modelo simples apresenta dificuldades de utilização, pois não ocorre o cancelamento da pseudo-ação no interior do caroço<sup>8</sup> (Teorema do Cancelamento).

Outros modelos de pseudo-potenciais, de natureza local ou não local, foram desenvolvidos. A seleção do modelo de pseudo-potencial depende do sistema metálico e da natureza do problema que se pretende estudar.

Na secção anterior foi omitido o efeito da correlação e troca dos elétrons de condução com os elétrons de caroço, mas estes efeitos devem ser incluídos e dependem também da natureza do sistema metálico.

## II-1-6-) Potencial de pares íons-íons.

Escrevemos o potencial de pares de íons que será usado nos cálculos de dinâmica molecular para sistema compostos pelo lítio e ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

Este potencial é escrito na forma geral por:

$$\phi(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} + V_{\text{ind}}(r) \quad (52)$$

O primeiro termo da expressão (52) representa o potencial coulombiano dos íons.

O segundo termo representa um potencial indutivo e inclui os efeitos dos elétrons de condução através do pseudo-potencial. Este termo tem a forma dada por:

$$V_{\text{ind}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi q^2 dq \quad (53)$$

Onde:

$$F(q) = \frac{q^2}{4\pi} |W_{Bq}|^2 \left[ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] \quad (54)$$

$$\frac{1}{\epsilon(q)} - 1 = \frac{\frac{q^2}{4\pi} \chi(q)}{1 - \frac{q^2}{4\pi} \chi(q)(1-G(q))} \quad (55)$$

$$\chi(q) = -\frac{me^2 k_F}{h^2 x^2} \left( \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| + \frac{1}{2} \right) \quad (56)$$

$$x = \frac{q}{2k_F}$$

$$G(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + \xi k_F^2)} \quad (57)$$

$$\xi = \frac{0.916}{0.458 + 0.012r_s}$$

## II-2-) Dinâmica Molecular

Calculamos o potencial efetivo de pares de ions em um sistema metálico pela equação(51). O movimento clássico destes ions será estudado pela dinâmica molecular, cujos fundamentos são discutidos neste capítulo. Discutimos também os fundamentos dos cálculos de algumas propriedades termodinâmicas.

### II-2-1-) Equações de movimento

A equação clássica do movimento de um sistema de N partículas é dada por:



$$m \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(t) \quad (58)$$

Onde:

$i$  é o índice da partícula,  $i=1,2,\dots,N$

$\vec{r}_i$  é o vetor posição da  $i$ ésima partícula.

$m$  é a massa da partícula  $i$

$\vec{F}_i$  é a força que atua na  $i$ ésima partícula.

Em geral a força  $\vec{F}_i$  é determinada pela posição relativa da partícula  $i$  com as demais partículas. Entretanto a dinâmica do sistema é observada pela variação da posição das partículas em relação ao tempo. Escrevemos a posição da partícula  $i$ , por exemplo, na direção  $x$  do sistema cartesiano<sup>9</sup> por:

$$x_i(t+\Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_{xi}(t)}{m} (\Delta t)^2 \quad (59)$$

$$v_i(t+\Delta t) = v_i(t) + \frac{F_{xi}(t)}{m} \Delta t \quad (60)$$

Onde:

$$\frac{d^2 x_i(t)}{dt^2} = \frac{dv_i(t)}{dt} = \frac{F_{xi}(t)}{m} \quad (61)$$

$$F_{xi}(t) = \sum_{j=1}^N F_{xij}(t) \quad (62)$$

Entretanto, a dinâmica do sistema metálico deve obedecer os princípios da conservação do momento e da energia.

## II-2-2-) Conservação do momento e da energia

Os princípios da conservação do momento e da energia são verificados para um sistema de N partículas adaptado à dinâmica molecular, a partir da equação dada por:

$$F_{xi}(t) = m \frac{d^2 x_i(t)}{dt^2} = - \frac{\partial \phi(x_i)}{\partial x_i} \quad (63)$$

Onde  $\phi(x_i)$  representa o potencial de pares.

A conservação do momento  $P(t)$  é verificada na dinâmica molecular, se obedecer a relação:

$$p(t+\Delta t) = p(t-\Delta t)$$

Ou

$$\sum_{i=1}^N m v_i(t+\Delta t) = \sum_{i=1}^N m v_i(t-\Delta t)$$

Escrevendo o momento da partícula i no instante  $t-\Delta t$  e no instante  $t+\Delta t$  e usando a terceira lei de Newton, temos:

$$\sum_{i=1}^N m v_i(t+\Delta t) = \sum_{i=1}^N m \left[ v_i(t) + \Delta t \frac{F_{xi}(t)}{m} \right]$$

E

$$\sum_{i=1}^N m v_i(t-\Delta t) = \sum_{i=1}^N m \left[ v_i(t) - \Delta t \frac{F_{xi}(t)}{m} \right]$$

Onde

$$\sum_{i=1}^N F_{xi} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N F_{xij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N (F_{xij} + F_{xji})$$

Como

$$F_{xij} = -F_{xji} \quad \text{pela terceira lei de Newton.}$$

Então:

$$\sum_{i=1}^N mv_i(t+\Delta t) = \sum_{i=1}^N mv_i(t-\Delta t)$$

Ou

$$p(t+\Delta t) = p(t-\Delta t) \quad (84)$$

Que demonstra a conservação do momento.

A energia total do sistema é escrita por:

$$E_T = E_c + E_p$$

Onde:

$E_c$  representa a energia cinética

$E_p$  representa a energia potencial.

Então a variação da energia potencial do sistema entre os instantes  $t+\Delta t$  e  $t-\Delta t$  é dada por:

$$\Delta E_p = E_p(t+\Delta t) - E_p(t-\Delta t) = \sum_{i=1}^N \left( \phi_i(t+\Delta t) - \phi_i(t-\Delta t) \right)$$

Onde  $\phi_i$  representa a energia potencial da partícula  $i$  e é definida por:

$$\phi_i(t) = \sum_{j=1}^N \phi_{ij}(t)$$

E

$$\phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|)$$

Expandindo  $\phi_i(t+\Delta t)$  e  $\phi_i(t-\Delta t)$  na série de

Taylor até a segunda ordem, obtemos:

$$\phi_i(t+\Delta t) = \phi_i(t) + \Delta t \frac{d\phi_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\phi_i(t)}{dt^2}$$

E

$$\phi_i(t-\Delta t) = \phi_i(t) - \Delta t \frac{d\phi_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\phi_i(t)}{dt^2}$$

Então :

$$\Delta E_p = \sum_{i=1}^N 2\Delta t \frac{d\phi_i(t)}{dt}$$

E como

$$\frac{d\phi_i(t)}{dt} = \frac{d\phi_i(t)}{dx} \frac{dx}{dt} = -F_{xi}(t) v_i(t)$$

Escrevemos :

$$\Delta E_p = \sum_{i=1}^N (-2 \Delta t F_{xi}(t) v_i(t))$$

A variação da energia cinética  $\Delta E_c$  entre os instante

$t+\Delta t$  e  $t-\Delta t$  é dada por:

$$\Delta E_c = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \left[ (v_i(t+\Delta t))^2 - (v_i(t-\Delta t))^2 \right]$$

Como

$$v_i(t+\Delta t) = v_i(t) + \Delta t \frac{F_{xi}(t)}{m}$$

E

$$v_i(t-\Delta t) = v_i(t) - \Delta t \frac{F_{xi}(t)}{m}$$

Então:

$$\Delta E_c = \sum_{i=1}^N (2 \Delta t F_{xi}(t) v_i(t))$$

Logo:

$$\Delta E_T = \Delta E_c + \Delta E_p = \sum_{i=1}^N \left[ 2 \Delta t F_{xi}(t) v_i(t) - 2 \Delta t F_{xi}(t) v_i(t) \right] = 0$$

Que demonstra a conservação da energia no sistema.

## II-2-3-0 Condições de contorno e tamanho do sistema

O cálculo de dinâmica molecular de um sistema de  $N$  partículas idênticas que se interagem, fornece informações que permitem calcular as propriedades físicas macroscópicas dos metais e das ligas. Como o sistema com  $N$  partículas é limitado pois  $N \ll 10^{24}$ , é necessário que os efeitos de tamanho sejam minimizados pela escolha adequada das condições de contorno. A condição de contorno adequada para este tipo de problema é a periódica, onde o sistema de  $N$  partículas é repetido periodicamente no espaço, reproduzindo o sistema infinito.

Na figura 1 temos como exemplo sistemas bidimensionais simplificados com  $N=3$ , onde são aplicadas as condições de contorno periódicas. Cada sistema constitui uma caixa computacional de dimensões  $L \times L$ , onde cada partícula interage com a partícula vizinha se estiverem dentro de uma região definida por um raio igual a  $R_{MAX}$ . Esse raio  $R_{MAX}$  define o intervalo de ação do potencial para uma partícula. Caso a distância das partículas seja maior que  $R_{MAX}$ , cada partícula em questão poderá interagir com a imagem da partícula vizinha mais próxima<sup>10</sup>.

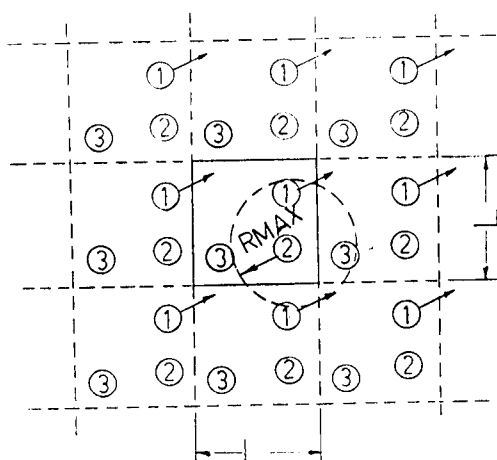


Figura-1-Sistema bidimensional com  $N=3$  numa caixa computacional  $L \times L$  com condições de contorno periódicas, onde  $R_{MAX}$  representa o intervalo de ação do potencial.

#### II-2-4-3) Propriedades Termodinâmicas

O procedimento adequado dos cálculos de dinâmica molecular para determinar as propriedades macroscópicas de um sistema de  $N$  partículas em equilíbrio, é a determinação das propriedades médias em relação ao tempo<sup>11</sup>. Nos cálculos de dinâmica molecular, o número  $N$  de partículas, o volume  $\Omega$  e a energia total  $E$  do sistema de partículas permanecem constantes.

Logo o sistema metálico, nestas condições forma um ensemble microcanônico. Podemos ainda adicionar a invariância do momento linear  $\vec{p}$  ao sistema, tornando-o com  $N, \Omega, E, p$  constantes<sup>11</sup>.

Então este sistema, pode ser considerado quase ergódico, ou seja, os estados no espaço de fase são mutuamente acessíveis<sup>12</sup> com igual probabilidade, de modo que todo comportamento temporal do sistema tem médias estatísticas equivalentes.

Para determinar uma propriedade deste sistema de partículas, calcula-se essa propriedade várias vezes pelo método da dinâmica molecular e em seguida seu valor médio.

A energia cinética média e a energia potencial média do sistema de  $N$  partículas podem ser escritas por:

$$E_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m. (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (65)$$

E

$$\phi = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|) \quad (66)$$

Onde:

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$$

$\phi(r)$  é o potencial que descreve a interação entre os pares de partículas.

O sistema de partículas acima discutido, no equilíbrio, segue as leis da dinâmica clássica. Portanto as



condições da estatística de Maxwell-Boltzmann são obedecidas. Logo o valor médio de uma propriedade qualquer F é calculado por:

$$\bar{F} = \frac{\int F dP}{P} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-E/kT} F dq_1 \dots dp_{3n}}{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-E/kT} dq_1 dp_{3n}}$$

Onde E é a energia do sistema, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

O valor médio de P é calculado no espaço de fase de coordenadas  $q_i$  e  $p_i$ <sup>13-15</sup>.

Então calculamos a função distribuição da velocidade na direção x por:

$$\frac{d\dot{x}}{\dot{x}} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\dot{x}^2}{2 \cdot T^2}\right] \quad (67)$$

Onde:

$$\sigma = \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$$

Analogamente calculamos as funções distribuições das velocidades nas direções y e z. Esta é a distribuição de Maxwell ou normal<sup>14,15</sup>. Logo, a energia média por partícula é calculada por:

$$E_c = \frac{1}{2} (\overline{\dot{x}_i^2} + \overline{\dot{y}_i^2} + \overline{\dot{z}_i^2}) = \frac{3}{2} kT \quad (68)$$

Consideramos que o sistema não tenha nenhum movimento líquido, ou seja,  $\overline{\dot{x}_i} = \overline{\dot{y}_i} = \overline{\dot{z}_i} = 0$ , então podemos calcular apenas

flutuações sobre o movimento médio e substituindo-se  $\dot{x}_i^2$  por  $(\dot{x}_i - \bar{\dot{x}})^2$ , unificamos o cálculo da energia cinética média por partícula da dinâmica molecular com a temperatura termodinâmica do sistema. Então:

$$E_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) = \frac{3}{2} kT \quad (69)$$

No método da dinâmica molecular, o sistema na condição de equilíbrio, tem distribuição normal de velocidade de suas partículas. Esta condição pode ser verificada pelo comportamento isotrópico da temperatura termodinâmica do sistema.

Escrevemos a temperatura termodinâmica do sistema de partículas nas três direções principais (x,y,z), dada por:

$$\frac{1}{2} kT_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m\dot{x}_i^2 \quad (70)$$

Por analogia calculamos  $T_y$  e  $T_z$ .

O sistema estará em equilíbrio se  $T_x = T_y = T_z$ .

O sistema acima discutido tem volume constante, parâmetro fixo. Nesta condição calculamos as energias cinéticas e potenciais e em seguida a temperatura. Para cada passo destes cálculos obtemos um ponto da equação de estado do sistema.

### III-3) Cálculo do potencial de pares iônicos.

#### III-1-3) Lítio

O lítio é um metal que apresenta certas peculiaridades que o tornam interessante no estudo dos metais e ligas. Em particular destacamos as suas propriedades eletrônicas e termodinâmicas. Nos estudos destas propriedades, as interações devem ser descritas adequadamente, tornando importante a seleção do modelo de pseudo-potencial. Estes modelos de pseudo-potencial podem ser de natureza local ou não local. Os modelos não locais tem um caráter mais geral no contexto da teoria dos metais<sup>16-19</sup>. São mais precisos e têm aplicações mais gerais. Entretanto existem diversas dificuldades na aplicação destes modelos de pseudo-potenciais tais como, a necessidade de muitos parâmetros para descrever o caroço atômico, a incerteza dos resultados numéricos no cálculo destes parâmetros e a complexidade do formalismo de blindagem, que dificultam a aplicação destes modelos nas ligas.

Por outro lado, os modelos locais são mais simples e podem ser aplicados tanto nos metais puros como nas ligas. Devido a esta simplicidade e a condição de aplicabilidade aos metais e as ligas, estes modelos são mais adequados ao nosso problema e os discutiremos nas próximas seções.

### III-1-1-0 Escolha do modelo de pseudo-potencial.

Entre os modelos de pseudo-potenciais locais, destaca-se o modelo de Ashcroft<sup>20</sup>, que é expresso no espaço real por:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{para } (r < R_c) \\ -z/r & \text{para } (r > R_c) \end{cases} \quad (71)$$

Onde  $R_c$  representa o raio do caroço atômico e  $z$  a valência do metal.

Outro modelo de pseudo-potencial local a ser discutido é o modelo do íon pontual de Harrison<sup>1</sup>, que é uma modificação do modelo de Ashcroft<sup>20</sup> com a inclusão de um potencial repulsivo no interior do caroço atômico. Este modelo é expresso por:

$$V(r) = -z/r + \beta \delta(r) \quad (72)$$

Onde,  $\beta$  representa a rigidez do caroço e  $z$  a valência do metal.

O modelo da Ashcroft<sup>20</sup>, assim como o modelo de Harrison<sup>1</sup>, apresentam apenas um parâmetro de ajuste, o raio ou a rigidez do caroço. Entretanto, no caso do lítio, o modelo de Ashcroft<sup>20</sup>, mostrou ser não adequado para descrever os efeitos dos elétrons de condução no potencial de interação de pares de íons porque considera a pseudo-ação das funções de ondas nula no interior do caroço. Esta aproximação não apresenta bons resultados porque não espalha elétrons com momentos angulares superiores aos elétrons s. como os elétrons

p nesta região, contrariando o teorema do cancelamento<sup>8</sup>.

O modelo de Harrison<sup>1</sup> faz correção na região interna do caroço pela introdução do potencial repulsivo  $\beta\delta(r)$ . Entretanto, no caso do lítio, adotamos o modelo de pseudo-potencial de Hoshino e Young<sup>21</sup>, que é um modelo modificado do modelo de Harrison<sup>1</sup> e representado por:

$$V(r) \cong \begin{cases} -3/r & \text{para } r \text{ pequeno} \\ -1/r & \text{para } r \text{ grande} \end{cases} \quad (73)$$

Este modelo, no caso do lítio, mostrou-se ser mais adequado pois na região interna do caroço, a pseudo-ação afeta apenas os elétrons de caroço s enquanto que os elétrons com momento angulares maiores como os elétrons p, são espalhados pelo potencial total. Isto torna o modelo coerente ao teorema do cancelamento<sup>8</sup>, corrigindo o modelo de Ashcroft nesta região. Na região externa do caroço, tanto este modelo como o de Ashcroft apresentam o mesmo comportamento.

No caso do sódio, o modelo de Ashcroft<sup>20</sup> é adequado porque os elétrons que possuem momentos angulares superiores aos elétrons s são os elétrons d, onde as pseudo-funções de onda que descrevem estes elétrons são irrelevantes, não contrariando o teorema do cancelamento<sup>8</sup>.

O espalhamento dos elétrons p no interior do caroço do lítio é conseguido pela inclusão ao potencial total de um potencial repulsivo  $\delta$ , aplicado no centro do átomo.

Utilizamos neste trabalho uma variante ao modelo de Ashcroft proposto por Hoshino e Young<sup>21</sup> que discutiremos a

seguir.

III-1-2-0) Pseudo-potencial local .Análise no espaço real.Determinação dos parâmetros.

O modelo de pseudo-potencial proposto ao lítio é composto por três componentes:

$$W(r)=W_H(r)+W_{xc}(r)+W_{ort}(r) \quad (74)$$

Onde, o primeiro termo da expressão (74),  $W_H(r)$ , representa o potencial de Hartree.Este potencial é devido as cargas do núcleo e aos elétrons de caroço e é expresso por:

$$W_H(\vec{r}) = \frac{-3}{r} + 2 \cdot \int \frac{\psi_{1s}^2(r)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (75)$$

Na expressão (75), o primeiro termo, representa um potencial de natureza coulombiana e,o segundo termo representa um potencial devido a um campo eletrostático de Hartree.

Neste modelo ,as orbitais dos eletrons 1s dos caroços atômicos são as expressas pelo modelo de Slater<sup>22</sup>:

$$\psi_{1s}(r) = \left( \frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \exp(-\alpha r) \quad (76)$$

Onde,para o lítio, $\alpha=2.69$

Substituindo (76) em (75) obtemos a expressão

analítica para o potencial de Hartree:

$$W_H(\vec{r}) = \frac{-1}{r} - \left[ \frac{2}{r} + 2\alpha \right] \cdot \exp(-2\alpha \cdot r) \quad (77)$$

O segundo termo,  $W_{xc}(\vec{r})$ , da expressão (74) representa o potencial de correlação e troca dos elétrons de caroço e valência. Este potencial é calculado na aproximação da funcional da densidade<sup>23-26</sup>, por:

$$W_{xc}(\vec{r}) = - \left[ \frac{1}{\pi \alpha_0 r_s} \right] \cdot \beta_0(r_s) \quad (78)$$

Onde:

$$\beta_0(r_s) = 1 + A \cdot r_s \cdot \ln \left[ 1 + \frac{B}{r_s} \right] \quad (79)$$

E  $r_s$  é o raio atômico.

Com parâmetros<sup>21</sup> dados por:

$$\alpha_0 = \left[ \frac{4}{9\pi} \right]^{1/3} = 0.52016$$

$$A = 0.5450$$

$$B = 11.400$$

O potencial de correlação e troca pode ser escrito na forma<sup>21</sup>:

$$W_{xc}(r) = W_x(r) + W_c(r) \quad (80)$$

Onde:

$$W_x(r) = -\Gamma \cdot \exp(-\gamma \cdot r) \quad (81)$$

$$W_c(r) = - \left( \frac{A}{\pi \alpha_0} \right) \cdot \ln \left( 1 + C \cdot \exp(-\gamma \cdot r) \right) \quad (82)$$

Com:

$$\Gamma = \left( \frac{6}{\pi^2} \right)^{1/3} \cdot \alpha = 2.2770$$

$$\gamma = \frac{2 \cdot \alpha}{3} = 1.792$$

$$C = \left( \frac{2 \cdot \alpha}{(3)^{1/3}} \right) \cdot B = 3.73B = 42.522$$

O terceiro termo da expressão (74),  $W_{ort}(r)$ , representa o potencial repulsivo. Este potencial ortogonaliza as funções de onda dos elétrons de valência com as orbitais dos elétrons de caroço 1s. Então:

$$W_{ort}(\vec{r}) = \beta \cdot \delta(\vec{r}) \quad (83)$$

Onde  $\beta$  é um parâmetro livre.

Calculamos a transformada de Fourier dos componentes do pseudo-potencial. A transformada de Fourier do primeiro termo é:

$$W_H(q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \, W_H(r) e^{-i\vec{r} \cdot \vec{q}} \quad (84)$$

Logo obtemos:

$$W_H(q) = - \left( \frac{4\pi}{q^2} \right) \cdot \left\{ 3 - \frac{2 \cdot (2\alpha)^4}{[(2\alpha)^2 + q^2]^2} \right\} \quad (85)$$

Analogamente, obtemos:



$$W_x(q) = \frac{-8\pi\Gamma \gamma}{(q^2 + \gamma^2)^2} \quad (86)$$

Entretanto,  $W_c(q)$  não é calculado diretamente pela transformada de Fourier, mas pela relação<sup>21</sup>:

$$W_c(q)/W_x(q) = D \cdot \exp(-\lambda \cdot q^2) \quad (87)$$

A expressão (87) tem mostrado bons resultados para o intervalo  $0 \leq q \leq 2.50$ .

Com:

$$D = 0.3170$$

$$\lambda = 0.3546$$

O terceiro termo do pseudo-potencial é expresso por:

$$W_{ort}(q) = \beta \quad (88)$$

Combinando as expressões (85), (86), (87) e (88) obtemos:

$$W(q) = \frac{-4\pi}{q^2} \left\{ 3 - 2 \frac{(2\alpha)^4}{[(2\alpha)^2 + q^2]^2} \right\} - \frac{8\pi\Gamma\gamma}{(q^2 + \gamma^2)^2} \left[ 1 + D \cdot \exp(-\lambda q^2) \right] + \beta \quad (89)$$

A expressão (89) representa o pseudo-potencial do lítio.

III-1-3-)Fator de forma eletron-ion. Analise do efeito da blindagem.

Na teoria do pseudo-potencial de metais e ligas, é fundamental considerar os efeitos da blindagem dos elétrons de condução<sup>4</sup>. Então, o fator de forma ou potencial de blindagem é definido por:

$$v(q) = W(q) / \epsilon_{\theta}(q) \quad (90)$$

$\epsilon_{\theta}(q)$  representa a função dielétrica do gas de elétron uniforme e definida por:

$$\epsilon_{\theta}(q) = 1 - \left[ \frac{4\pi}{q^2} \right] \chi(q) \cdot (1 - G(q)) \quad (91)$$

Onde:

$$\chi(q) = - \frac{q_F}{\pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (92)$$

Onde  $\chi(q)$  representa a função dielétrica de Lindhard<sup>4</sup>.

O comportamento desta função é mostrada na figura 2.

Na expressão (92),  $q_F$  representa o vetor de onda de

Fermi dada por:

$$q_F = \left[ \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right]^{1/3} \quad (93)$$

Onde,  $\Omega_0$  é o volume atômico, dado por:

$$\Omega_0 = \frac{4}{3} \pi r_s^3$$

E

$$x = \frac{q}{2q_F}$$

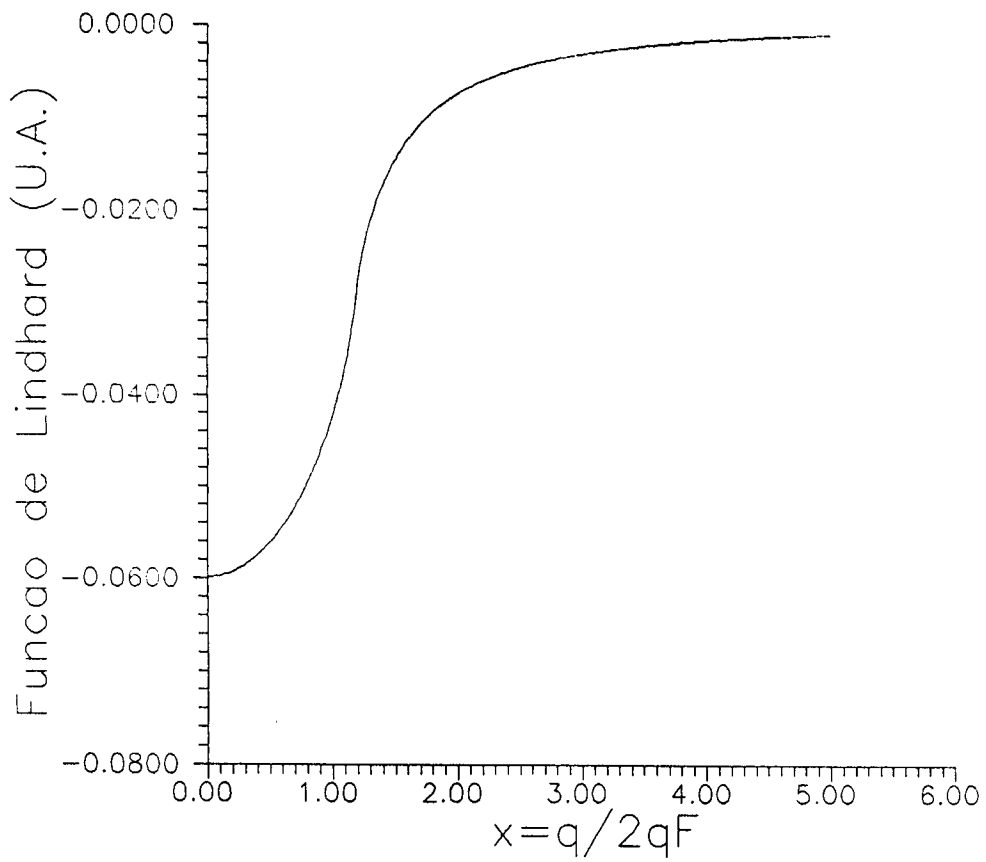


Figura-2-) Comportamento da função dielétrica de Lindhard para o lítio em função de  $x=q/(2q_F)$ .

Na expressão (91),  $G(q)$  representa a correção do campo local e que inclui os efeitos de curto alcance na função dielétrica do gás de elétron livre. A função é escrita na forma:

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{(q^2 + \xi q_F^2)} \quad (94)$$

O parâmetro  $\xi$  é calculado analiticamente no limite de grandes comprimentos de ondas<sup>27,28</sup>, ou  $q \rightarrow 0$ . O seu valor é obtido da expressão:

$$\xi = \frac{0.916}{(0.458 + 0.012r_s)} \quad (95)$$

O comportamento da função  $G(q)$  é apresentado na figura-3, em função do vetor de onda  $q$ .

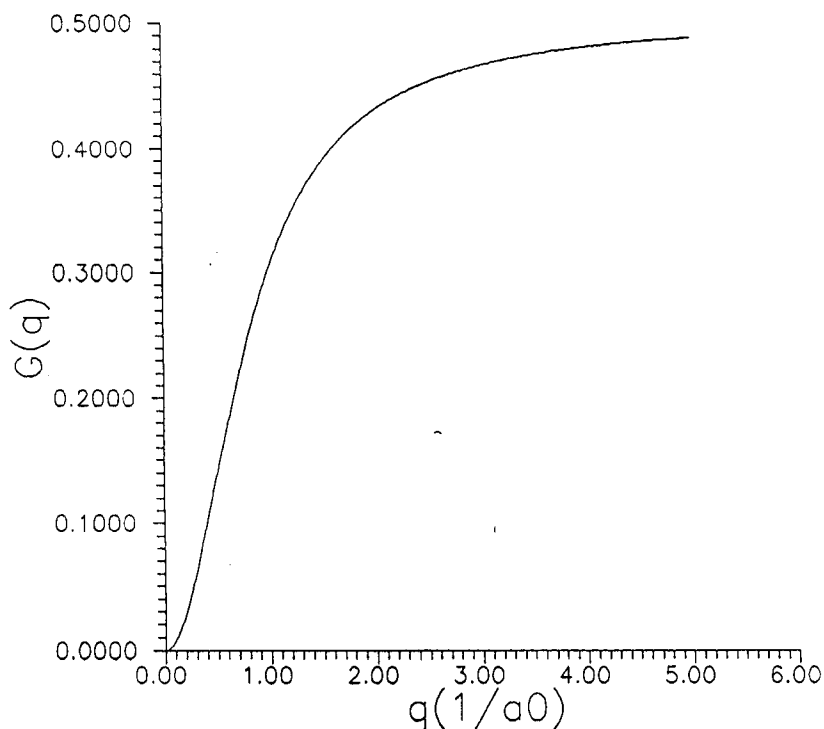


Figura-3- Representação da função  $G(q)$  em função do vetor de onda  $q$ .

Na expressão (90), observamos a dependência do fator de forma,  $v(q)$  com  $\beta$ . A figura-4 mostra o comportamento do fator de forma  $v(q)$  para diferentes valores de  $\beta$ , fornecendo deste modo o valor de  $\beta$  adequado ao lítio.

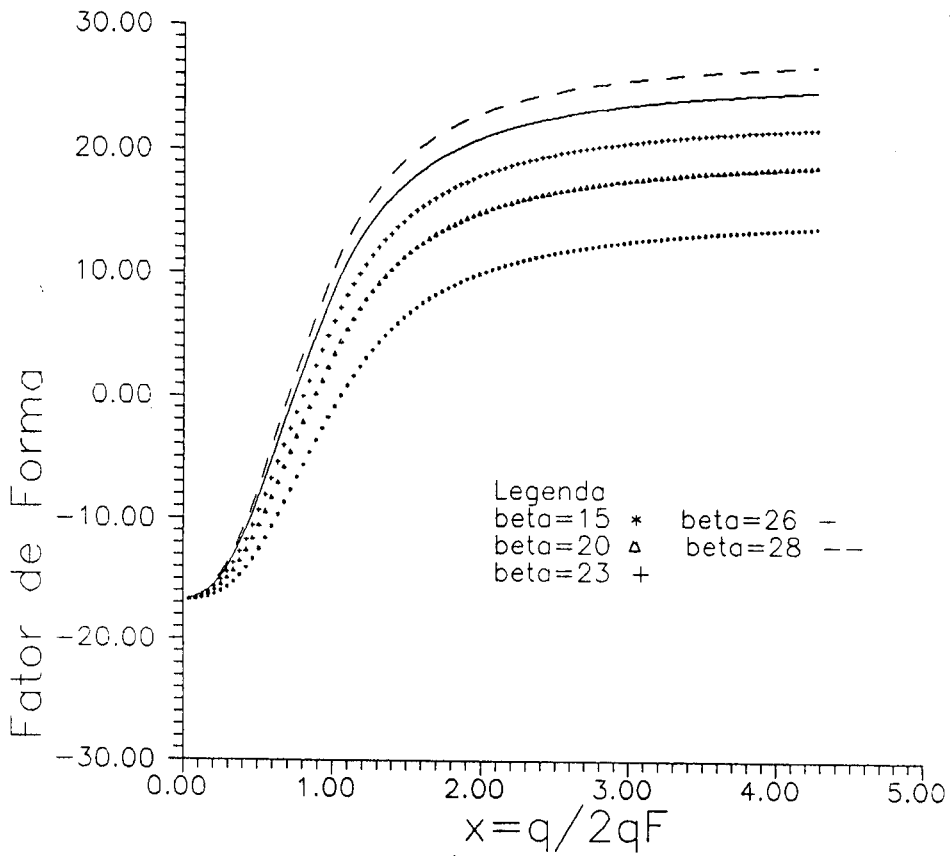


Figura-4-Fator de forma em função de  $x=q/2q_F$ , para  $\beta=15, 20, 23, 26, 28$ .

Com base em dados experimentais da resistividade elétrica, o valor mais adequado de  $\beta$  ocorre quando o potencial de blindagem se anula para  $q=1.60q_F$ . Então da figura-4, obtemos  $\beta=0.4$ , o valor mais adequado para o lítio.

### III-1-4-) Cálculo do potencial efetivo de pares ion-ion.

O potencial efetivo de pares é calculado pela expressão:

$$\phi(r) = \frac{1}{r} + \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} 4\pi q^2 dq \quad (96)$$

Onde:

$$F(q) = \frac{q^2}{4\pi} \left[ \frac{1}{\varepsilon(q)} - 1 \right] W(q)^2 \quad (97)$$

$$\frac{1}{\varepsilon(q)} = 1 + \frac{\left[ \frac{4\pi}{q^2} \right] \chi(q)}{1 - \left[ \frac{4\pi}{q^2} \right] (1-G(q)) \chi(q)} \quad (98)$$

$\chi(q)$  e  $G(q)$  são dadas pelas expressões (92) e (94) respectivamente.

Para o lítio temos:

$$\xi = 1.84$$

$$q_F = 0.590 \left( \frac{1}{a_0} \right)$$

$$r_s = 3.25 a_0$$

Onde:

$$a_0 = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Na figura-5 apresentamos o comportamento da função dielétrica em função do vetor de onda  $q$ . Observamos que para valores grandes de  $q$ , a função dielétrica tende para zero. Então, para os valores grandes de  $q$  a integral da expressão (96) converge rapidamente.

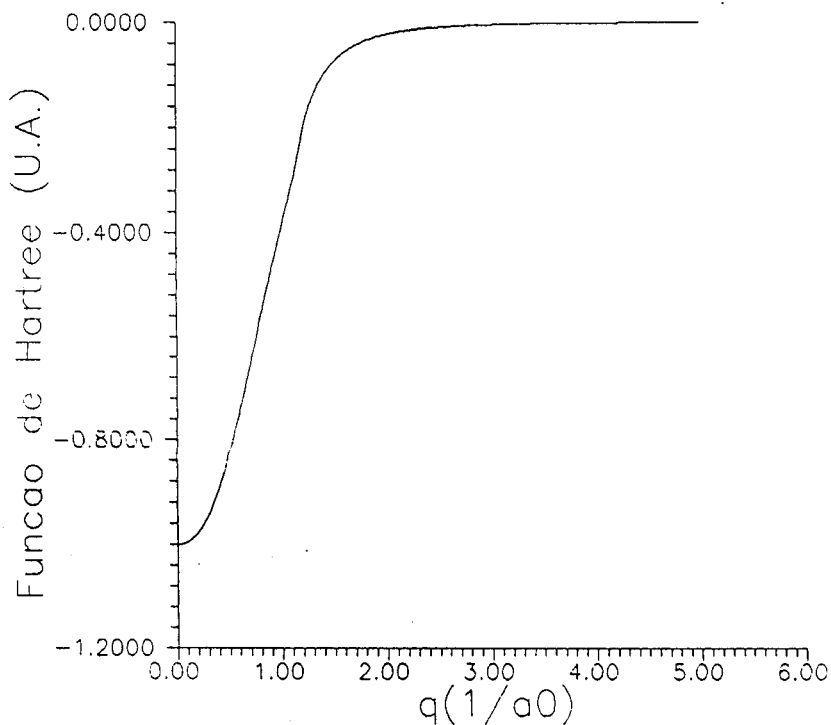


Figura-5-) Representa o comportamento da Função dielétrica  $1/\epsilon(q)$  em função de  $q$ .

O potencial efetivo de pares dos ions de litio, em função da distância é representado na figura 6.

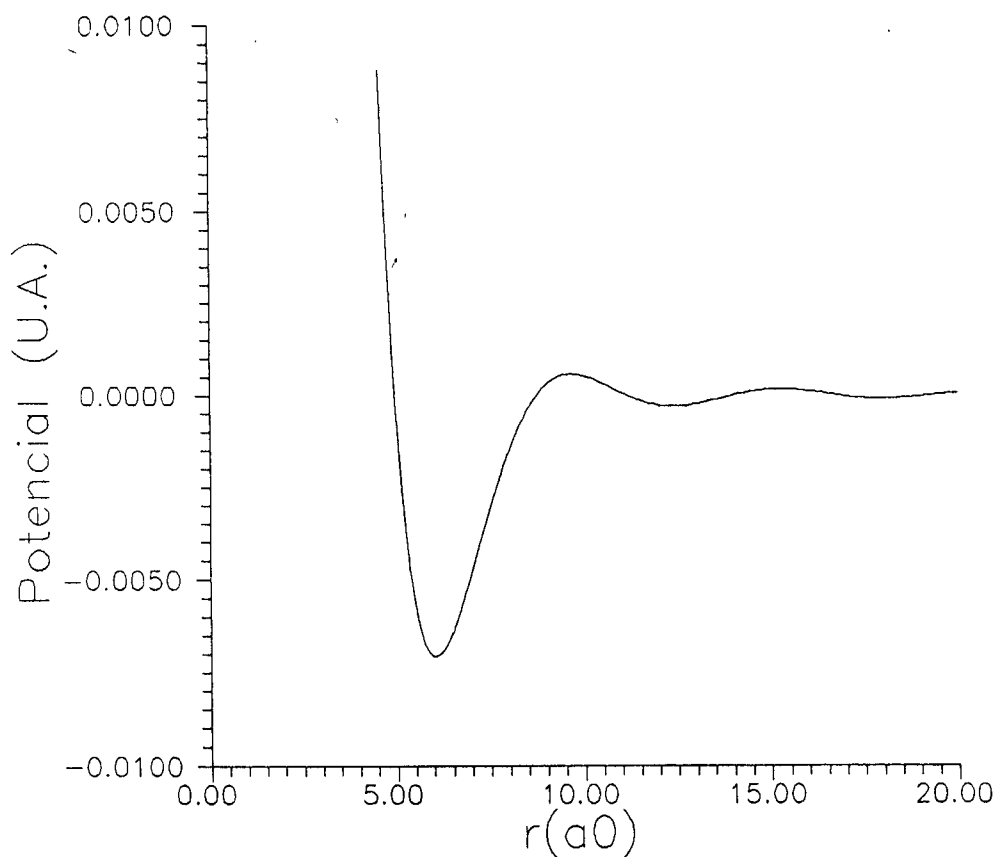


Figura -6-)Potencial efetivo de pares ions do litio.

Na figura 6, observamos que o mínimo do potencial ocorre na distância igual ao parâmetro de rede do lítio. Observamos também a não simetria na forma do potencial que produz os efeitos anarmônicos.



A força entre os pares de íons é calculada pela relação:

$$\vec{F}_r(\vec{r}) = -\nabla\phi(\vec{r})$$

( 99 )

A força em função da distância entre os pares de íons no lítio é mostrada na figura 7.

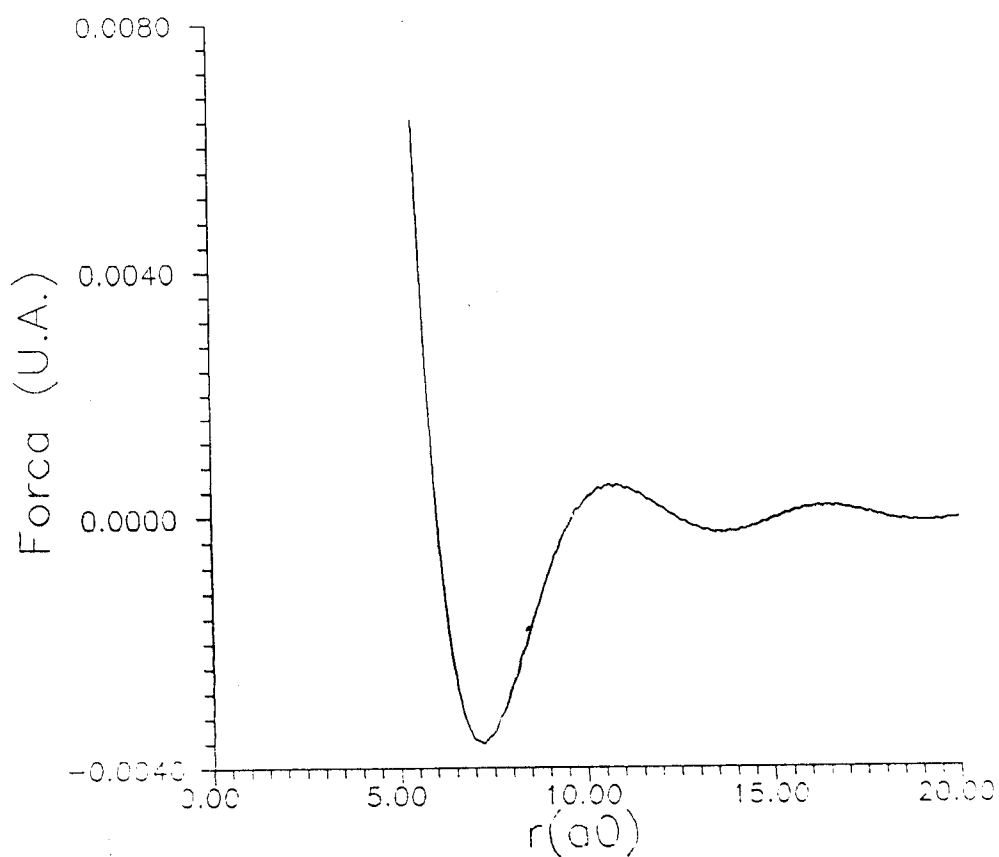


Figura-7-)Forças entre pares de íons do lítio.

### III-2-) Liga de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

No cálculo do potencial efetivo de pares de íons na liga  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, bcc, adotamos a aproximação do cristal virtual, onde o parâmetro de rede da liga é calculado pela expressão :

$$a = (1-x)a_{\text{Li}} + xa_{\text{Na}} \quad (100)$$

x representa a concentração da liga, e  $a_{\text{Li}} = 6.60a_0$ ,  $a_{\text{Na}} = 8.00a_0$  representam os parâmetros de rede do lítio e sódio respectivamente..

Os demais parâmetros necessários para o cálculo do potencial efetivo de pares de íons nestas ligas de concentrações  $x=0.25$  e  $x=0.39$  estão indicados na tabela 1.

Tabela-1- Valores dos parâmetros usados nos cálculos dos potenciais de pares das ligas.

x	a	$\Omega_0$	$r_s$	$q_F$	$\xi$
%	( $a_0$ )	( $a_0^3$ )	( $a_0$ )	( $1/a_0$ )	
25	6.95	168	3.42	0.561	1.84
39	7.15	182	3.52	0.545	1.83

Onde, " a " representa o parâmetro de rede,  $\Omega_0$  o volume atômico,  $r_s$  o raio atômico,  $q_F$  o vetor de onda de Fermi e  $\xi$  o parâmetro de ajuste do campo local.

Os potenciais de pares de íons das ligas de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  são calculados pela expressão (96), onde o fator característico  $F(q)$  é calculado pela expressão (97) modificada por:

$$F(q) = \frac{1}{4\pi} \left[ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] W_i(q) W_j(q) \quad (101)$$

Onde o índice  $i$  corresponde ao lítio e  $j$  ao sódio.

Representamos o pseudo-potencial do sódio pelo modelo de Ashcroft<sup>20,29</sup> na forma :

$$W_j(q) = - \frac{4\pi}{q^2} \cos(q \cdot R_c) \quad (102)$$

Com:

$$R_c = 1.67 \text{ a}_0$$

Entretanto, nas ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  ocorrem três tipos de interações ,entre os pares  $\text{Li-Li}$ ,  $\text{Li-Na}$  e  $\text{Na-Na}$ . Estes potenciais e as forças entre estes pares, para liga com a concentração  $x=0.25$  são mostradas nas figuras 8 e 9 respectivamente..

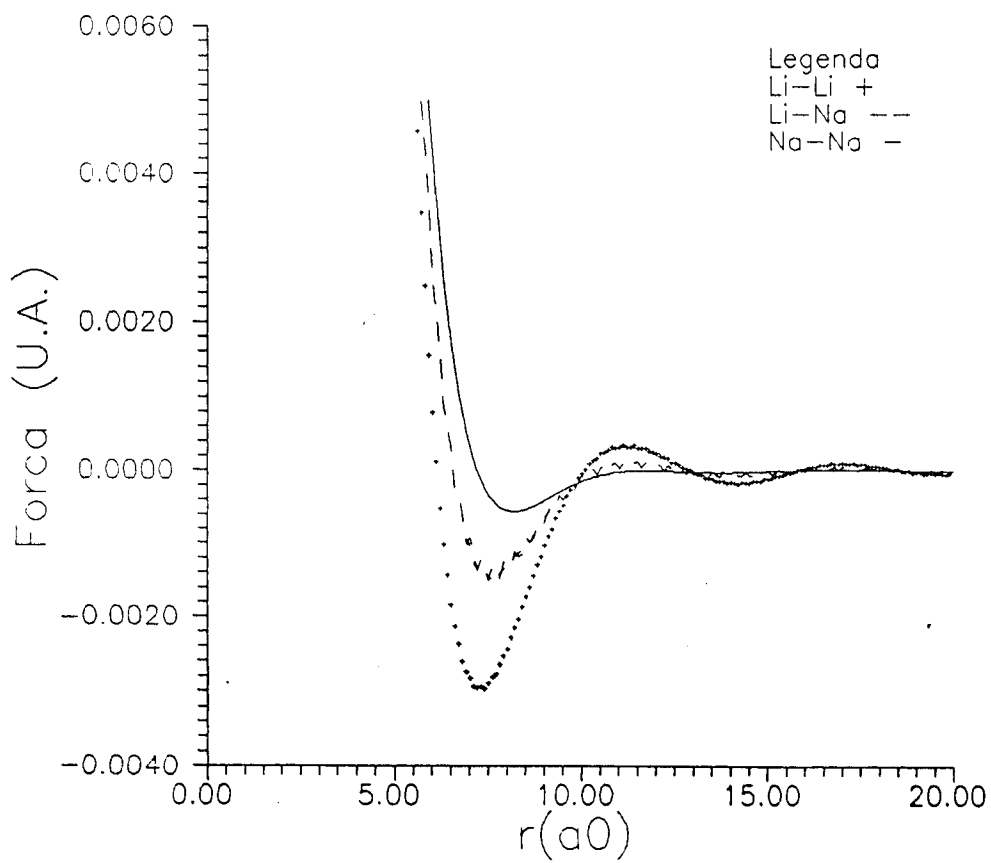


Figura-9-Força entre pares de íons de

Li-Li, Li-Na, Na-Na, liga de  $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}$ .

#### IV-→Cálculo de dinâmica molecular em sistema puro e em

ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ .

No capítulo III foi calculado o potencial e a força entre os pares de íons no sistema puro,lítio e nas ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ . Estes resultados são usados neste capítulo nos cálculos de dinâmica molecular para estes sistemas metálicos.

No desenvolvimento dos cálculos de dinâmica molecular precisamos adotar um sistema de unidades e estabelecer as condições iniciais e de contorno,de acordo com o problema proposto,fixando a configuração inicial do sistema metálico de acordo com suas propriedades físicas.

##### IV-1-→ Sistema de unidades

Adotamos o sistema atômico de unidades,definindo a unidade de energia  $E_0$ ,de distância  $X_0$ ,e de massa  $M_0$  por:

$$E_0 = e^2/a_0 = 2 \text{ Rydberg} = 27.21118 \text{ eV} = 4.359420 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

$$X_0 = a_0 = h^2/me^2 = \text{raio de Bohr} = 0.529167 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.529167 \text{ \AA}$$

$$M_0 = \text{massa molecular do lítio} = 6.939 \text{ g/mol} = 11.52172 \times 10^{-24} \text{ g}.$$

Destas 3 unidades tiram-se as unidades de tempo  $t_0$  e de velocidade  $v_0$  :

Logo:

$$t_0 = X_0 \cdot \left( \frac{M_0}{E_0} \right)^{1/2} = 2.72 \times 10^{-15} \text{ s} \quad (138)$$

$$v_0 = \frac{X_0}{t_0} = 1.944 \text{ cm}/\mu\text{s} \quad (139)$$

A pressão é expressa em (u.a)/a<sub>0</sub><sup>3</sup>, a temperatura em graus

Kelvin (K) e constante de Boltzmann k tem o valor expresso por:

$$k = 3.16680 \times 10^{-6} \text{ (u.a)}/\text{K} = 6.33359 \times 10^{-6} \text{ (ryd)}/\text{K}.$$

#### IV-2-) Configuração Inicial.

O cálculo de dinâmica molecular pressupõe que as partículas sejam distribuídas de modo que suas posições e velocidades iniciais sejam conhecidas. No caso de sistema puro, de lítio ou de sódio, escolhe-se como posição inicial as posições de equilíbrio do sistema, ou seja, as partículas são distribuídas inicialmente nas posições de rede cristalina de corpo centrado (bcc). Nos casos das ligas Li<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub> adota-se uma configuração inicial em que os íons metálicos se distribuem aleatoriamente nas posições da rede cristalina, mesmo que as partículas não estejam nas posições de equilíbrio. Na figura 11 mostramos um exemplo de distribuição.

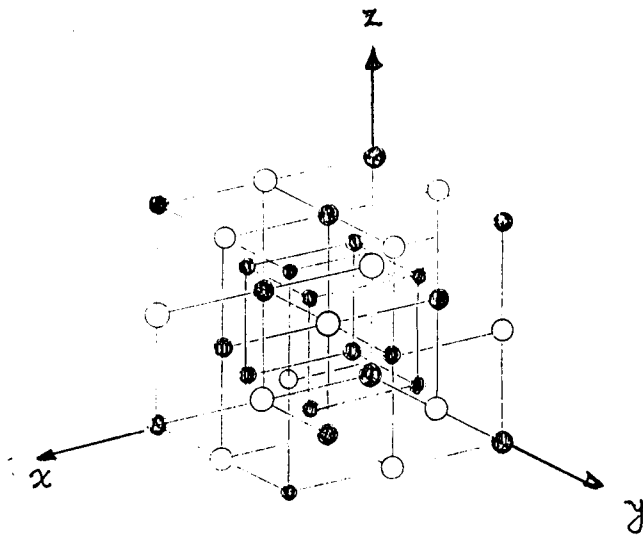


Figura 11- Posições dos átomos num cristal cúbico de corpo centrado (bcc).

#### IV-3-3) Condições iniciais e de contorno.

Na solução do sistema de equações diferenciais, expressões (90) e (91), estabelecemos:

#### IV-3-1) Posição inicial das partículas no sistema

metálico.

Consideramos a posição inicial das partículas nos sistemas puros como sendo aquela que estas partículas ocupam na rede cristalina na situação de equilíbrio. Entretanto, nas ligas, a ocupação dos pontos na rede cristalina pelas espécies distintas lítio e sódio é feita aleatoriamente. Mostramos na tabela 2 a posição dos sítios de rede cristalina em função do parâmetro de rede "a".

Tabela-2-) Posição dos sítios de uma cristal bcc.

Partícula	x	y	z
1	0	0	0
2	$(1/2)a$	$(1/2)a$	$(1/2)a$
3	a	0	0
4	0	a	0
5	0	0	a
6	a	a	0
7	a	0	a
8	0	a	a
9	a	a	a



#### IV-3-2) Velocidade inicial das partículas.

As velocidades iniciais das partículas do sistema metálico são distribuídas aleatoriamente, através de uma distribuição normal. Desejamos com isto que a velocidade de translação do centro de massa do sistema seja nula para garantir a conservação do momento das partículas. Estas partículas são normalizadas pela temperatura inicial através da expressão:

$$E_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = 2. \left( \frac{3}{2} kT \right) \quad (140)$$

No sistema puro, a energia cinética inicial é da ordem do dobro porque as partículas inicialmente se encontram em equilíbrio. Então, no instante inicial, a energia total inicial é somente a energia cinética e o processo dinâmico se desenvolve pela transferência de parte da energia cinética para energia potencial, fazendo com que forças internas atuem entre os pares de partículas deste sistema. O sistema evolui temporalmente até atingir novamente uma outra situação de equilíbrio.

#### IV-3-3) Condição de contorno

No cálculo de dinâmica molecular adotou-se as condições de contorno periódicas para estender as propriedades físicas de um sistema finito a um sistema infinito, de modo a reproduzir melhor o sólido.

#### IV-4-) Parâmetros de controle do cálculo da dinâmica molecular .

Os parâmetros de controle usados no cálculos de dinâmica molecular são:

##### IV-4-1) Intervalo de tempo de cada ciclo, $\Delta t$

O intervalo de tempo  $\Delta t$  de cada ciclo deve ser o menor possível de modo que as forças que atuam nas partículas sejam suficientemente pequenas para impedir que estas fujam da região limitado pelo tamanho do sistema. Dentro dessas condições, adotamos para o sistema puro lítio e para as ligas,  $\Delta t = 0.05 T_0$  para 2000 ciclos de tempo.

#### IV-4-2) Intervalo de atuação do potencial de pares.

O potencial de interação entre pares de partículas é de longo alcance sendo necessário determinar um corte no mesmo. Este corte é feito a uma distância que chamamos de intervalo de atuação do potencial, ou  $R_{Max}$ . Estabeleceu-se que  $R_{Max}$  é, no nosso caso, próxima a  $15.00 a_0$ , que foi obtido da análise das figuras 6,7,8 e 9.

#### IV-4-3) Tamanho do sistema.

Para o sistema puro e para as ligas adotamos uma caixa computacional cúbica de lado  $a$  igual  $8.a$ , onde " $a$ " é o parâmetro de rede, contendo 1024 partículas ou 512 celas unitárias.

#### IV-5-) Resultados dos cálculos da dinâmica molecular.

##### IV-5-1-) Sistema puro, lítio.

Os resultados dos cálculos de dinâmica molecular para o sistema puro, lítio, nas temperaturas de 50K e 300K, com um volume atômico de  $144 a_0^3$  são mostrados nas figuras 12,13,14,15,16 e

17, que registram o comportamento temporal das energias cinética, potencial e total.

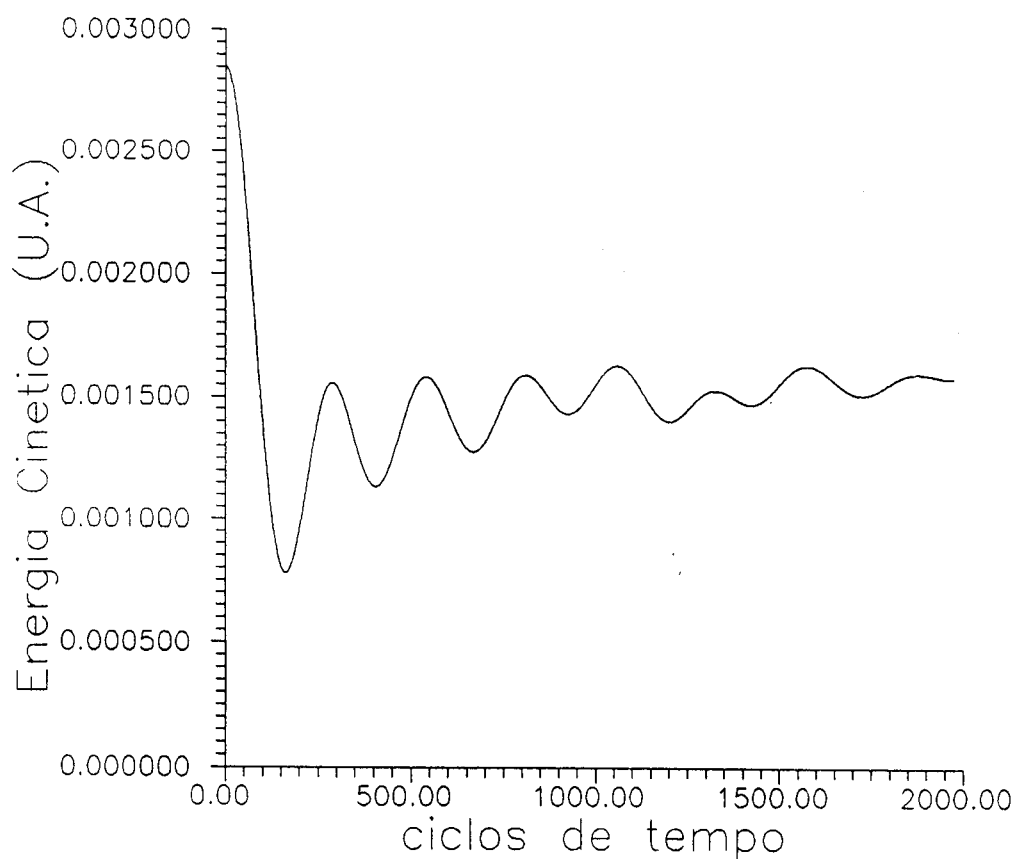


Figura-12-)Comportamento temporal da energia cinetica do sistema puro,lítio a 300K.

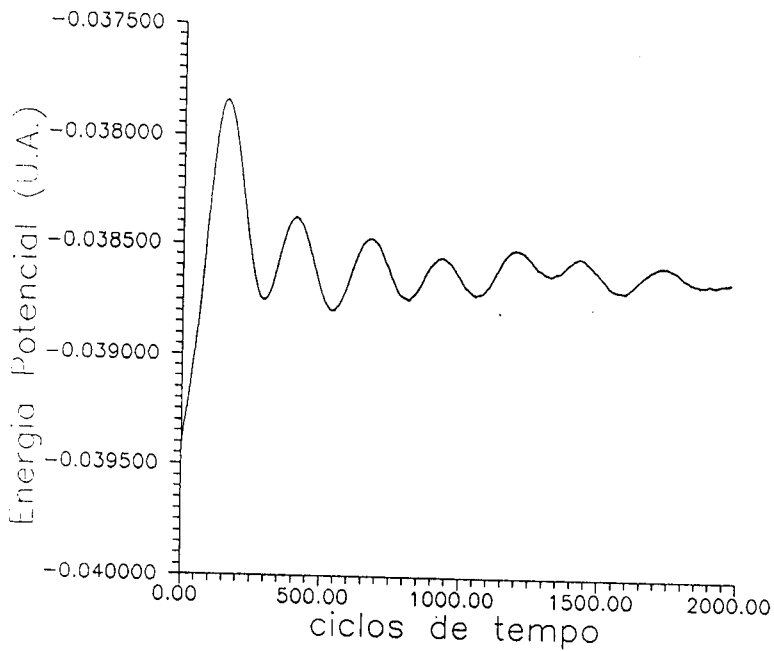


Figura-13- ) Comportamento temporal da energia potencial do

sistema puro, lítio a 300K.

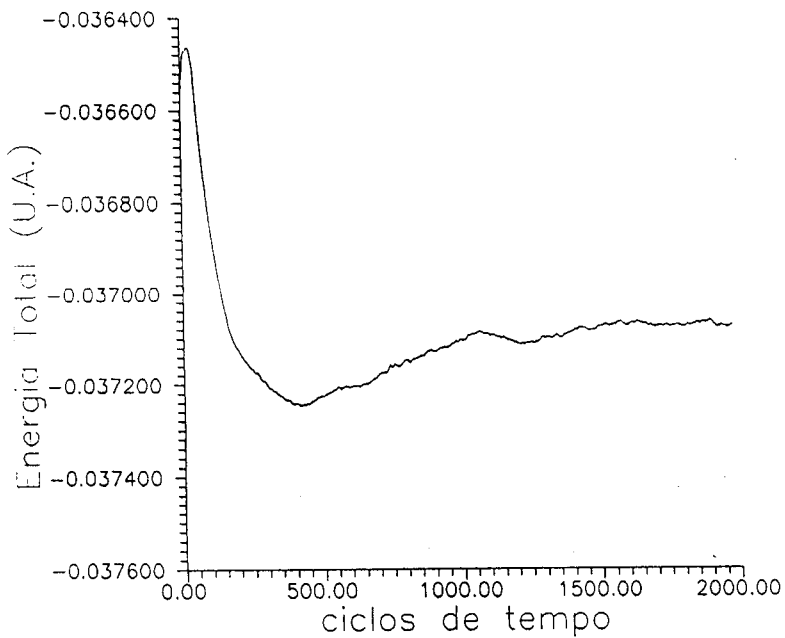


Figura-14- ) Comportamento temporal da energia total do

sistema puro, lítio a 300K.

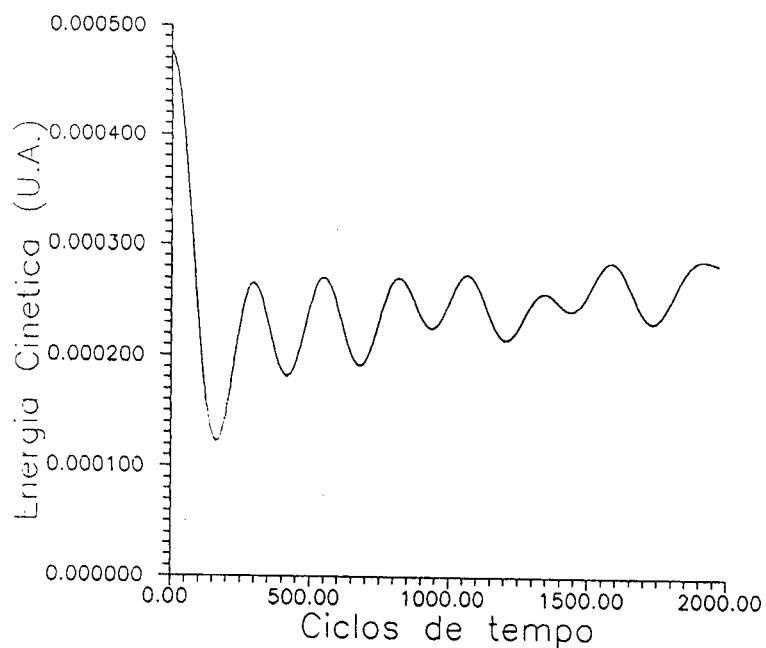


Figura-15-)Comportamento temporal da energia cinética do sistema puro,lítio a 50K.

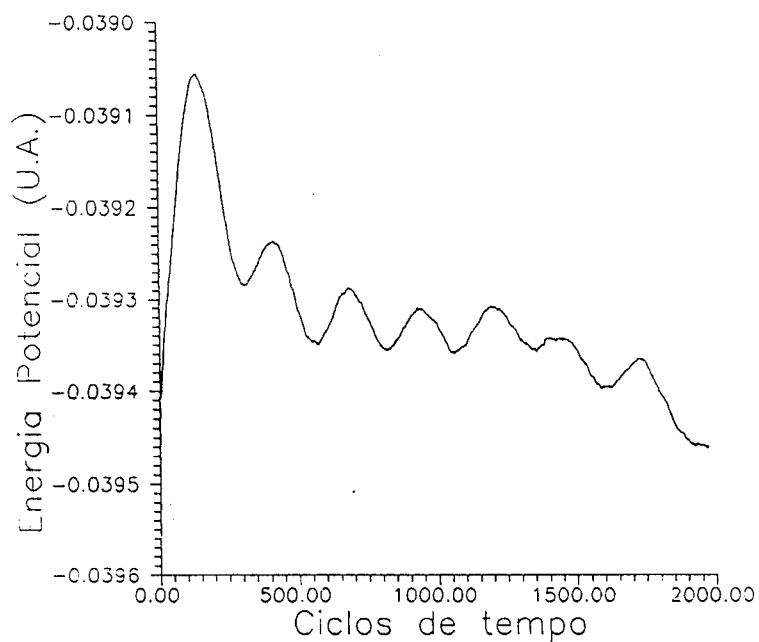


Figura-16-)Comportamento temporal da energia potencial do sistema puro,lítio a 50K.

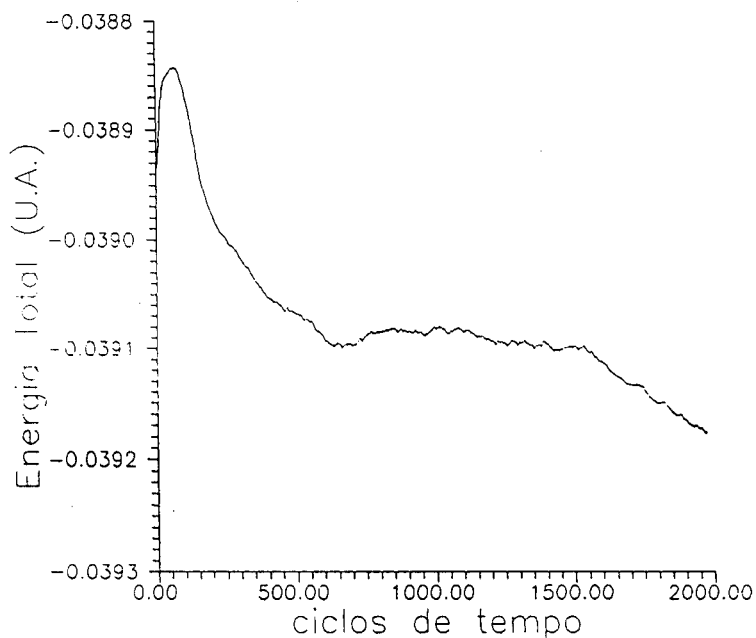


Figura-17-Comportamento temporal da energia total do sistema puro,lítio a 50K.

Nas figuras 12 ,13,15 e 16,observamos a transferência inicial da energia cinética para a energia potencial e,que durante a evolução do processo dinâmico, os picos da energia cinética correspondem aos vales de energia potencial e vice-versa,sendo que a soma destas energias fornece a energia total que apresenta tendência de saturação quando na situação de equilíbrio dinâmico.

Uma forma de verificar a evolução dinâmica do sistema é pela observação das modificações que ocorrem nas posições das particulas em diferentes instantes,mostradas nas figuras 18,19 e 20.

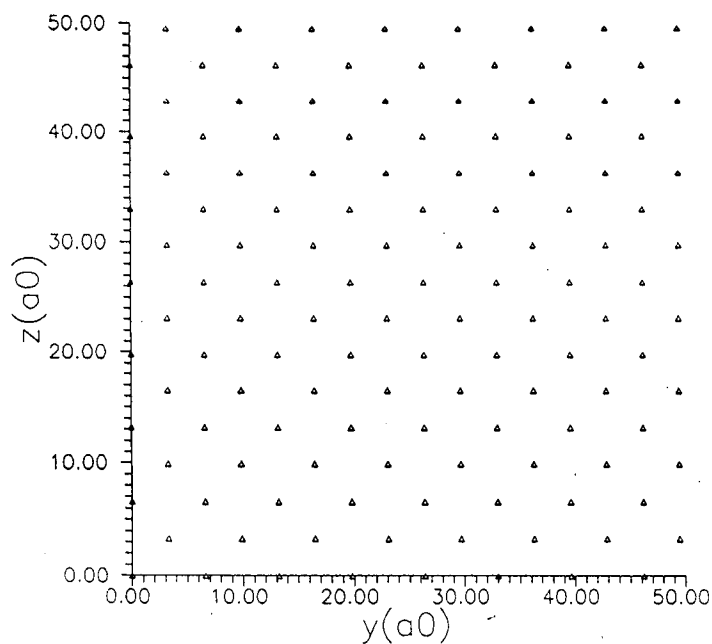


Figura-18-)Posições dos átomos de lítio no sistema puro, no instante inicial.

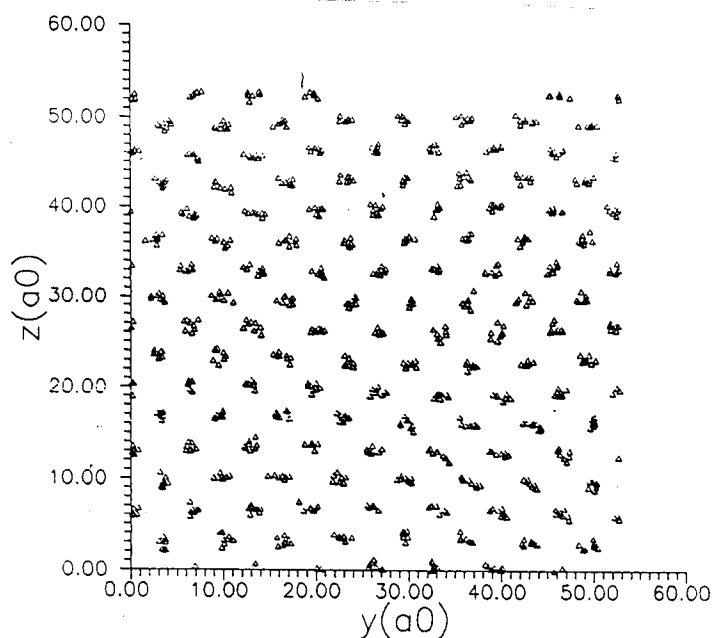


Figura-19-)Posição dos átomos de lítio no sistema puro após 2000 ciclos de tempo a 300K.



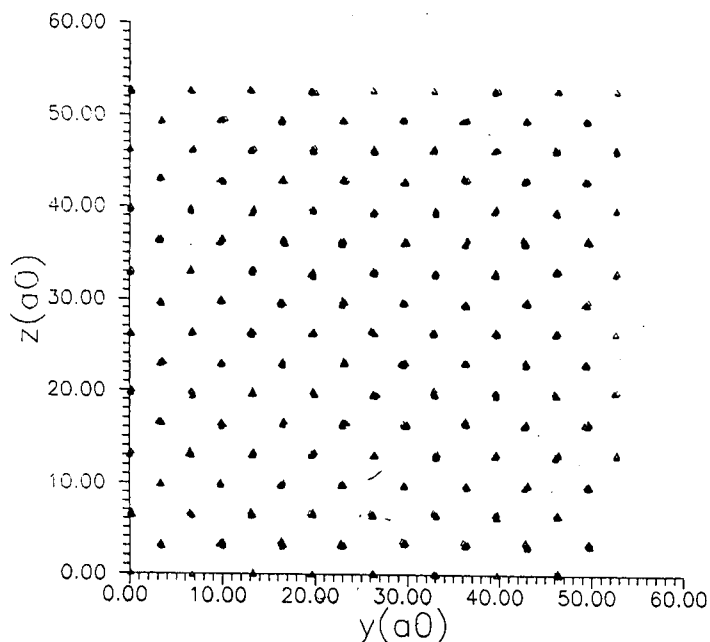


Figura-20- > Posição dos átomos de lítio no sistema puro  
2000 ciclos de tempo a 50K.

As figuras 18,19 e 20 são as projeções das posições dos átomos do lítio no plano yz, no instante inicial e após 2000 ciclos nas temperaturas de 300K e 50K. Estas figuras representam a fotografia do sistema congelado na situação acima citadas. Observamos dispersões das partículas em torno de suas posições de equilíbrio e que elas são mais intensas a 300K.

Na figura 21 mostramos o movimento de um átomo de lítio, que foi escolhido aleatoriamente, na direção x em função do tempo, na figura 22 mostramos a projeção da trajetória deste átomo no plano xy e na figura 23 mostramos a trajetória do mesmo átomo em 3 dimensões. Nas 3 figuras, o sistema se encontra a 300K.

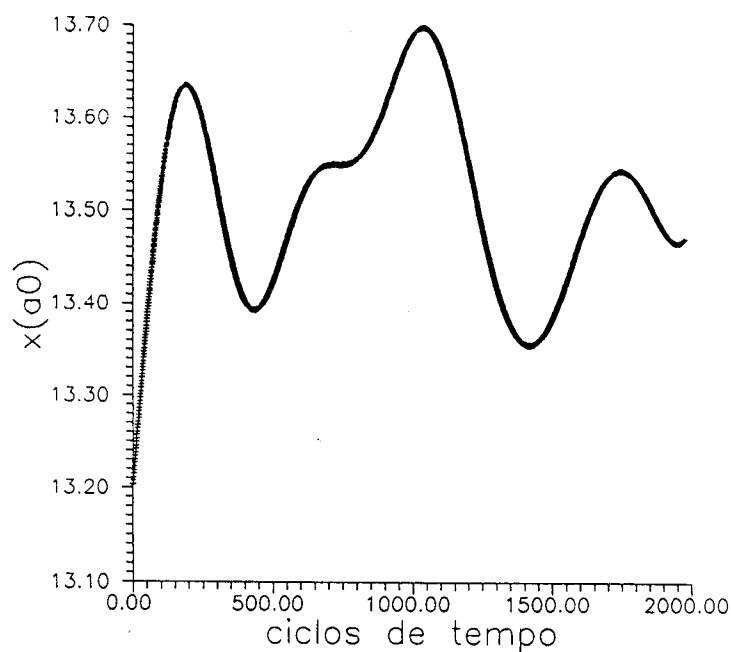


Figura-21- Movimento de um átomo de lítio na direção  $x$  a 300K, no sistema puro.

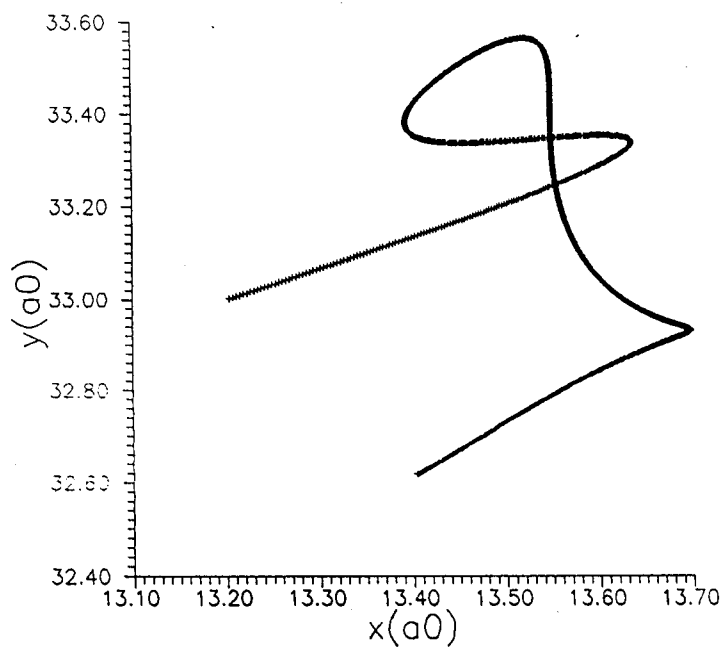


Figura-22- Projeção da trajetória do átomo de lítio no plano  $xy$ , no sistema puro a 300K.

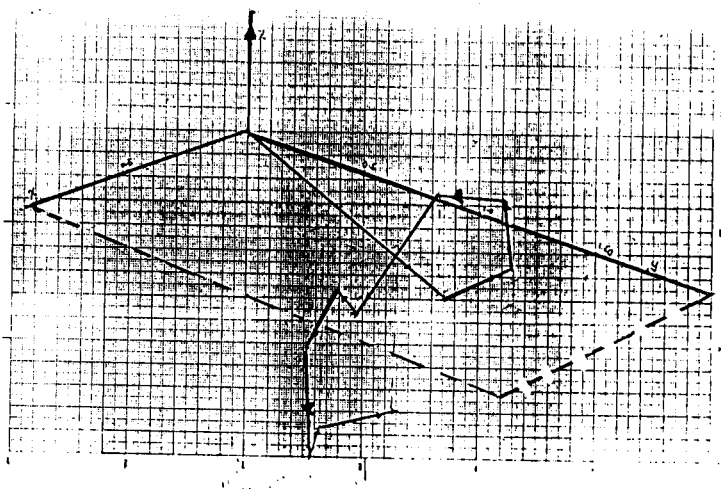


Figura-23-)Trajetória em 3 dimensões do átomo de lítio no sistema puro a 300K.

Na figura 21 observamos os efeitos anarmônicos do potencial de pares no movimento do átomo de lítio. As figuras 22 e 23 ilustram a trajetória do átomo de lítio, no sistema puro a 300K.

Outra maneira de verificar as variações estruturais que ocorrem em nosso sistema de partículas durante o processo dinâmico a diferentes temperaturas é através da função radial de pares. Esta função determina a distribuição média de partículas em relação a uma partícula de referência e é expressa por:

$$FRP = 4\pi r^2 \rho(r)$$

( 141 )

Onde  $\rho(r)$  representa a densidade de partículas a distancia  $r$  de uma partícula de referência.

Nas figuras 24 e 25 são mostradas as funções radiais de pares do sistema puro a 50K e 300K.

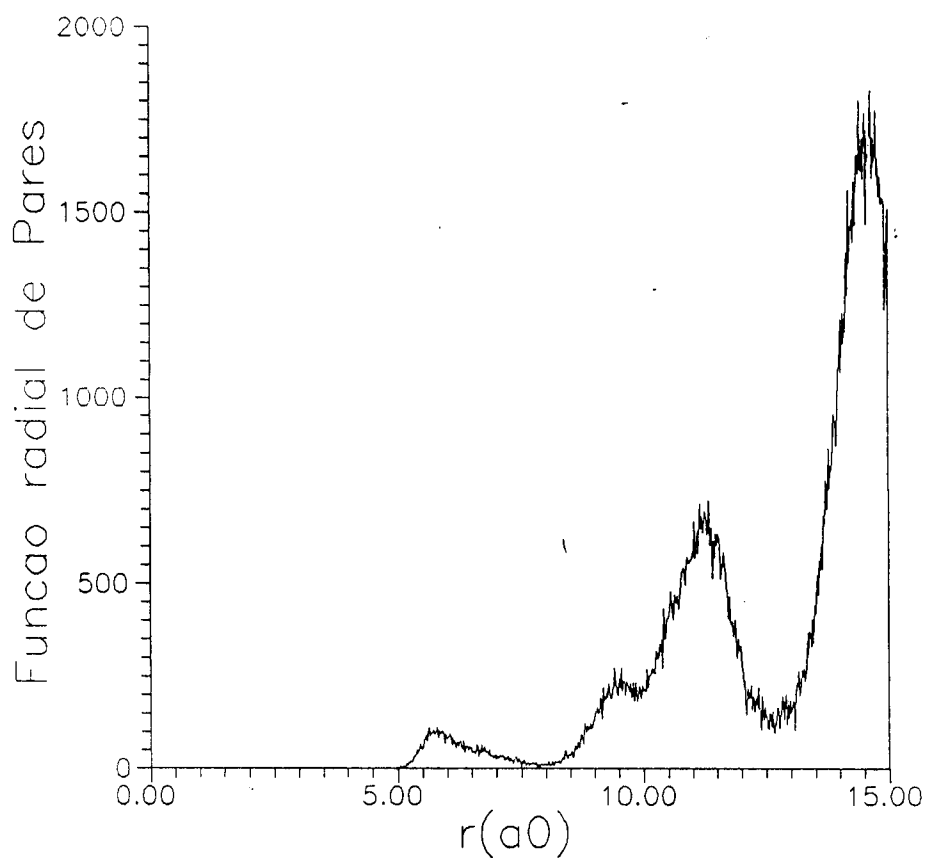


Figura-24-)>Função radial de pares para o sistema puro a 300K.

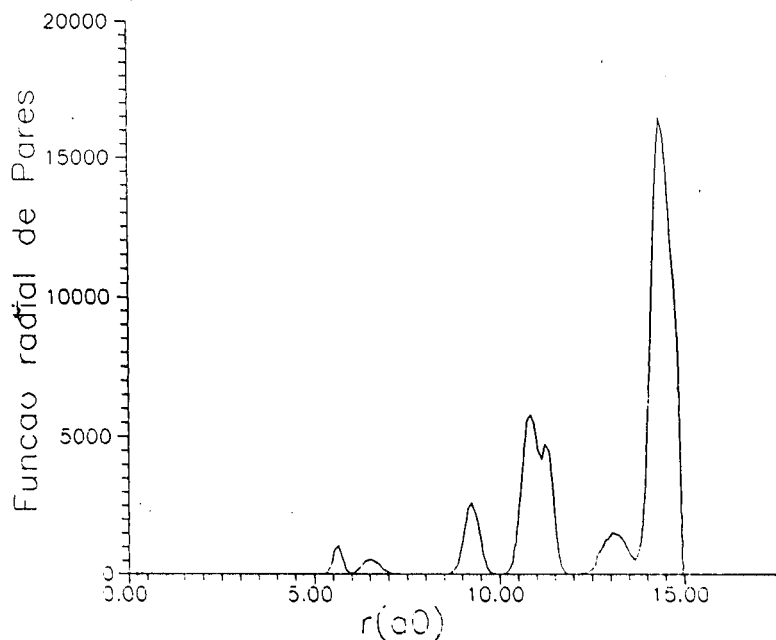


Figura-25- Função radial de pares para o sistema puro a 50K.

#### IV-5-2) Liga de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

O mesmo procedimento de cálculo foi adotado nas ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  a 300K e 50K. Tomamos duas ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  e  $x=0.39$ . Os resultados do cálculo da dinâmica molecular da liga com  $x=0.25$  são mostrados nas figuras 26,27,28,29,30 e 31, onde estão registrados o comportamento temporal da energia cinética potencial e total para estas ligas.

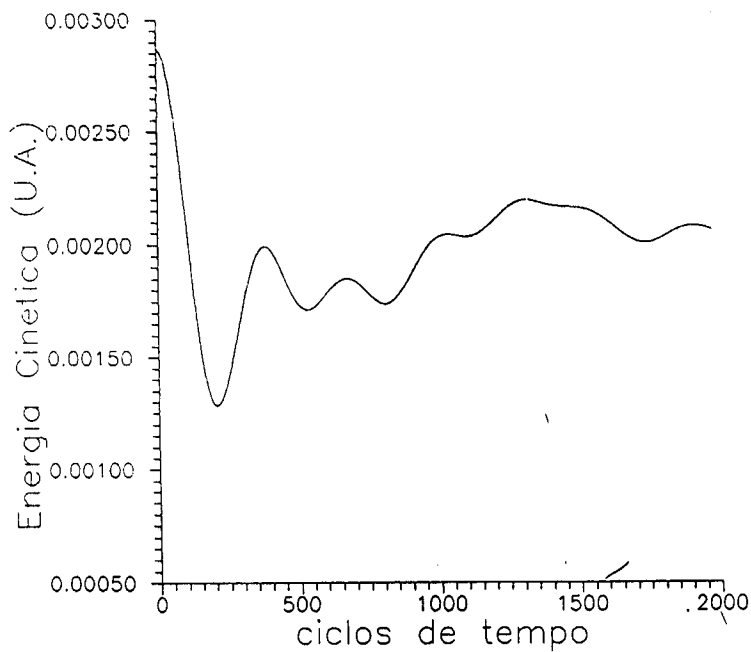


Figura-26-Comportamento temporal da energia cinetica da

liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ ,  $x=0.25$ , a 300K.

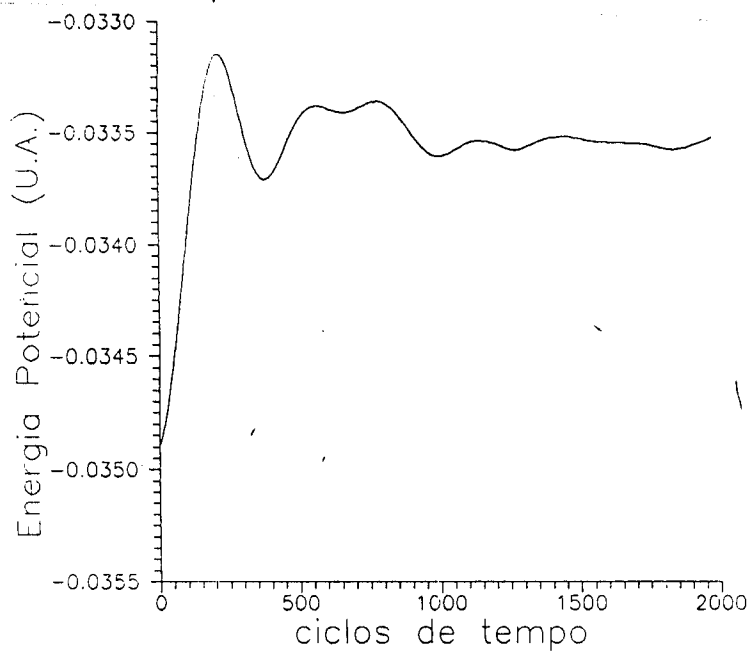


Figura-27-Comportamento temporal da energia potencial

da liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 300K.

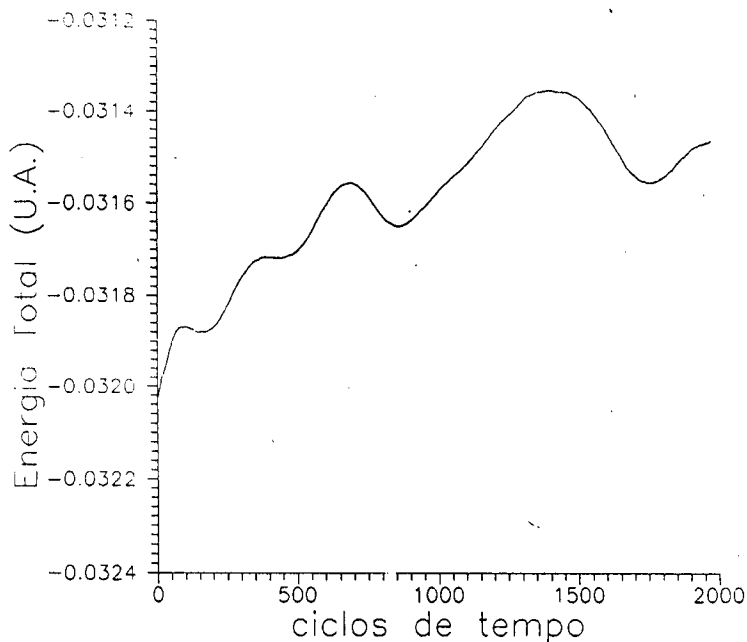


Figura-28- > Comportamento temporal da energia total da liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 300K.

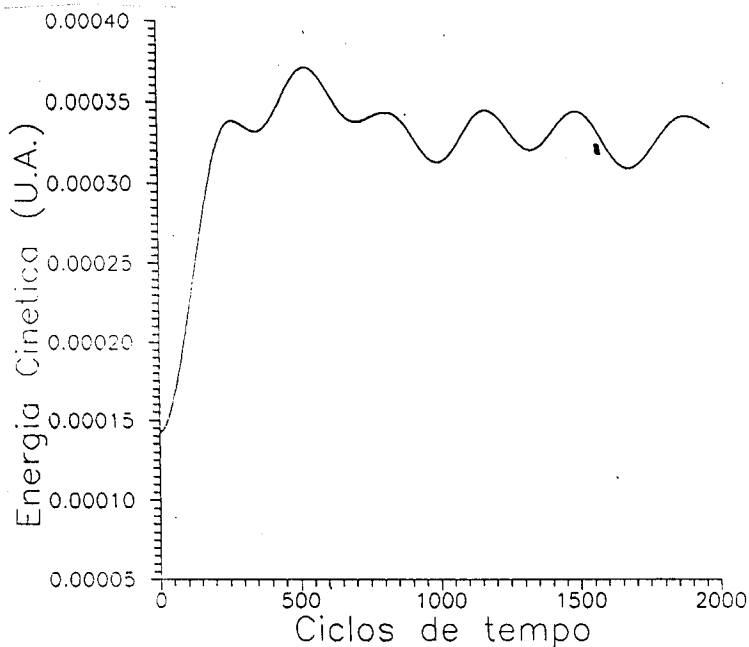


Figura-29- > Comportamento temporal da energia cinética para liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 50K.

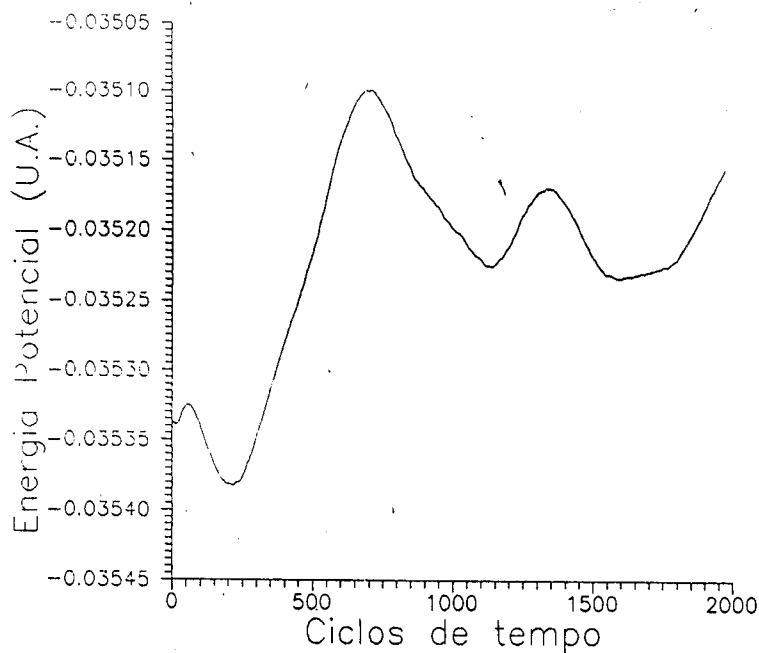


Figura-30-Comportamento temporal da energia potencial da liga  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 50K.

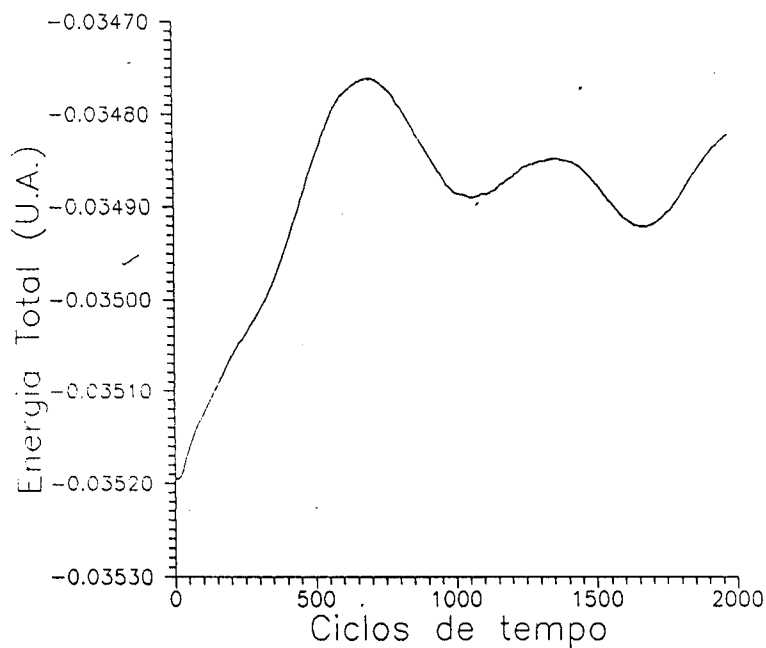


Figura-31-Comportamento temporal da energia total da liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 50K.



Nas figuras 29 e 30 observamos que, no processo inicial da dinâmica das ligas, não ocorre a transferência de parte da energia cinética para a energia potencial a baixa temperatura, como no sistema puro. Isto pode ser explicado a partir da distribuição aleatória inicial dos átomos nos sítios da rede cristalina das ligas. Esta aleatoriedade na ocupação dos sítios pelos átomos leva o sistema a um estado de não equilíbrio no instante inicial, onde existe força resultante não nula que atua em qualquer átomo. Para evitar este processo partimos de velocidades que produzem energia cinética equivalente a uma temperatura bem inferior a temperatura desejada, equilibrando a energia potencial inicial existente no sistema. Entretanto, nas altas temperaturas, o comportamento da liga é análogo ao do sistema puro. Como exemplo, apresentamos o comportamento da liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  para  $x=0.25$  a 700K nas figuras 32, 33 e 34.

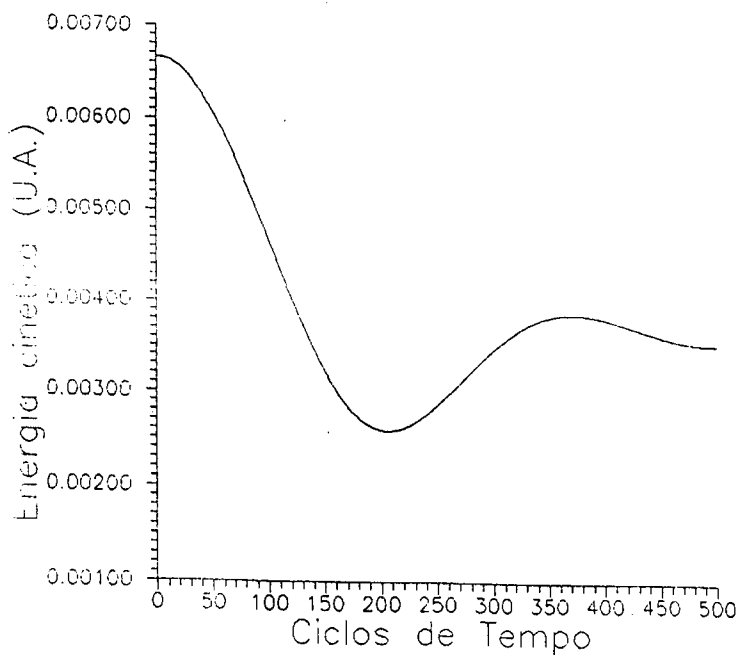


Figura-32-Comportamento temporal da energia cinetica da liga  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 700K.

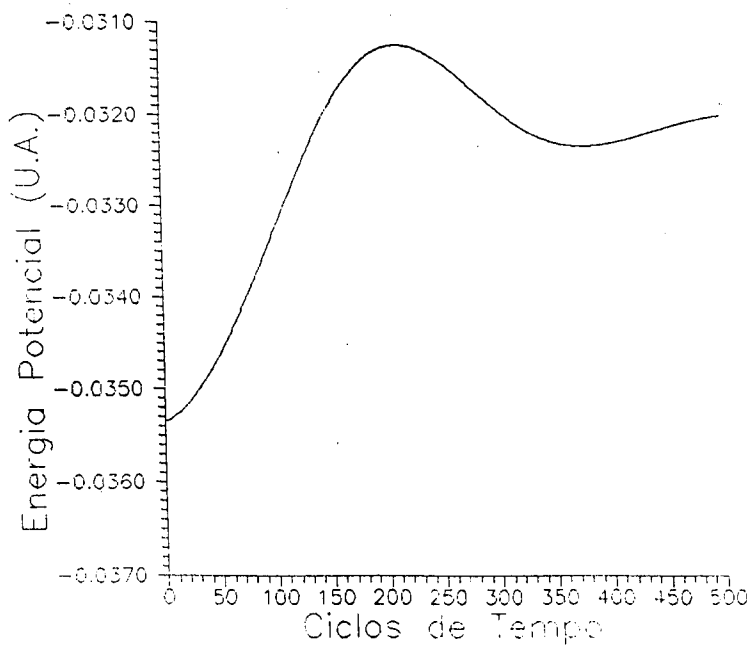


Figura-33-Comportamento temporal da energia total da liga  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 700K.

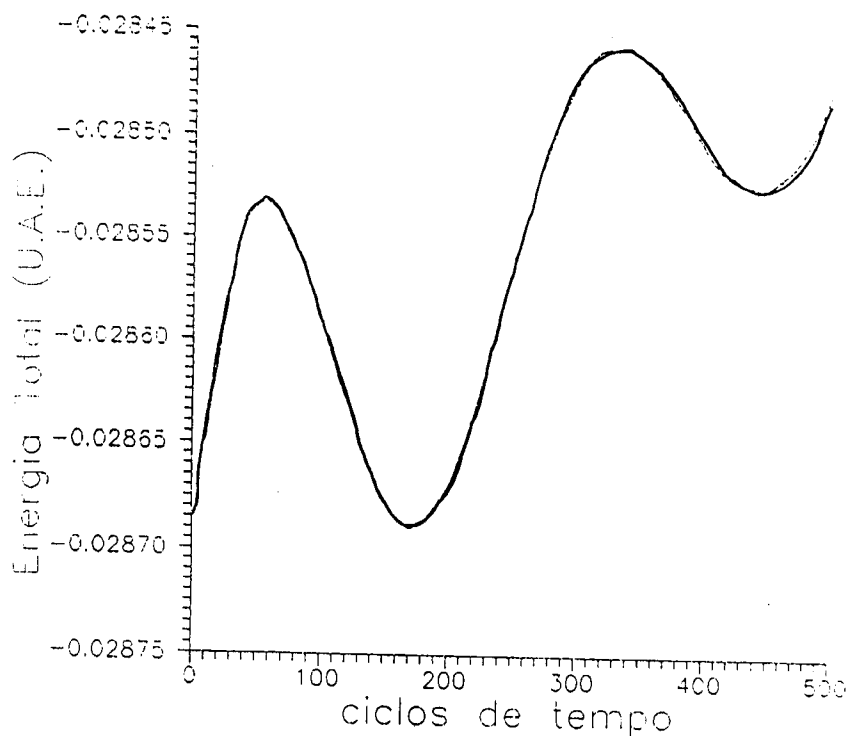


Figura-34-Comportamento temporal da energia total da liga  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 700K.

De maneira análoga ao sistema puro mostramos através das figuras 35,36,37,38,39 e 40, as modificações estruturais que ocorrem nas ligas pela mudança nas posições dos átomos de lítio e sódio. Mostramos, na figura 41, o movimento de um átomo de lítio a 300K e a sua trajetória nas figuras 42 e 43. Mostramos ainda a trajetória de um átomo de sódio na figura 44.

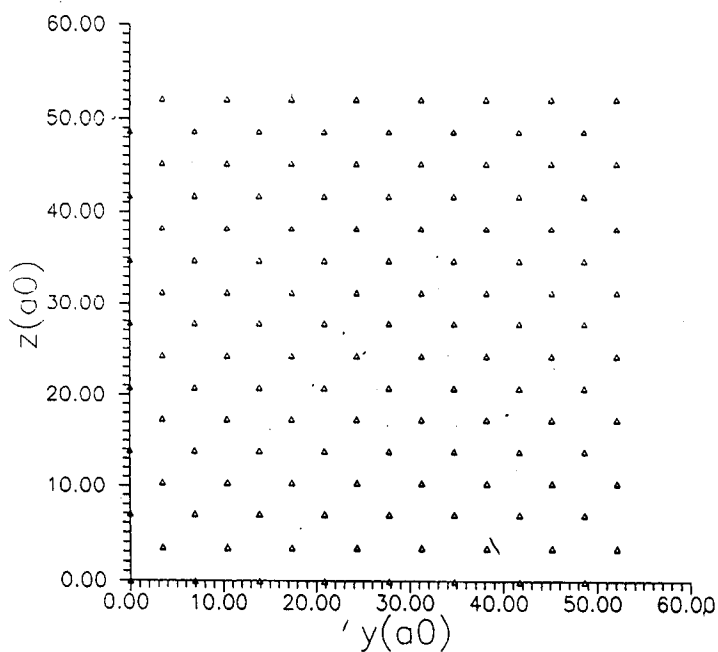


Figura-35-)>Posição dos átomos de lítio na liga de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ , instante inicial.

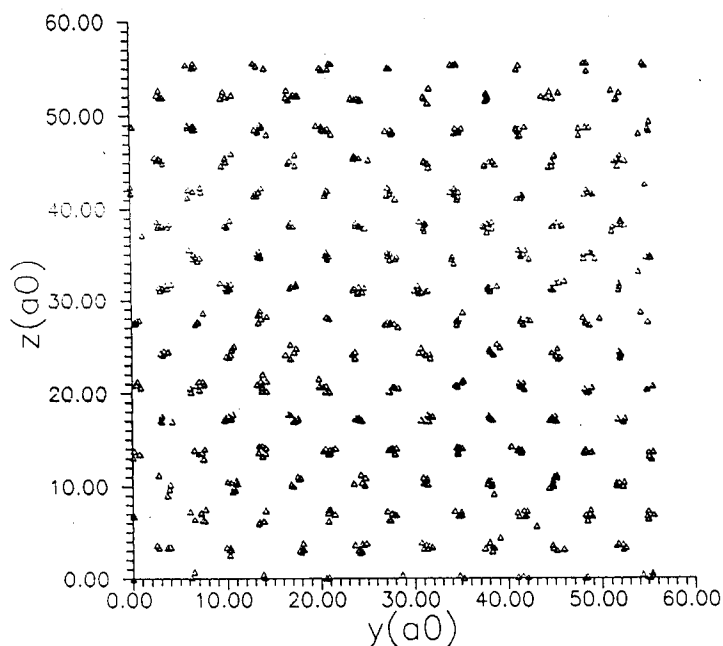


Figura-36-)>Posição dos átomos de lítio na liga de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ , após 2000 ciclos de tempo a 300K.

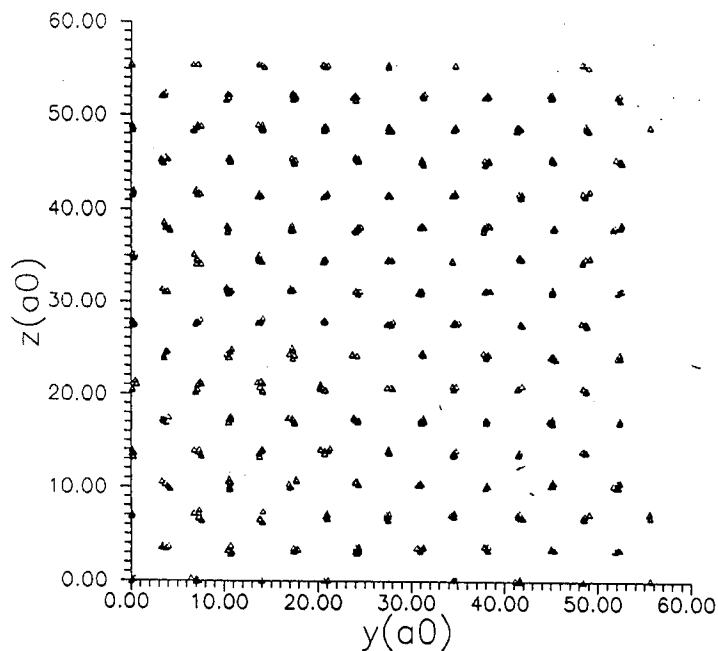


Figura-37-Posição dos átomos de lítio na liga de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ , após 2000 ciclos de tempo a 50K.

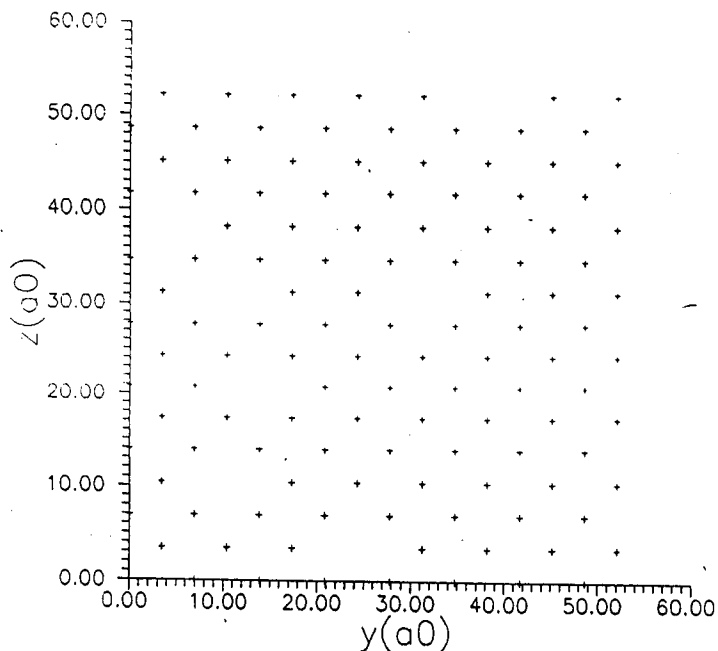


Figura-38-Posição dos átomos de sódio na liga de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ , no instante inicial.

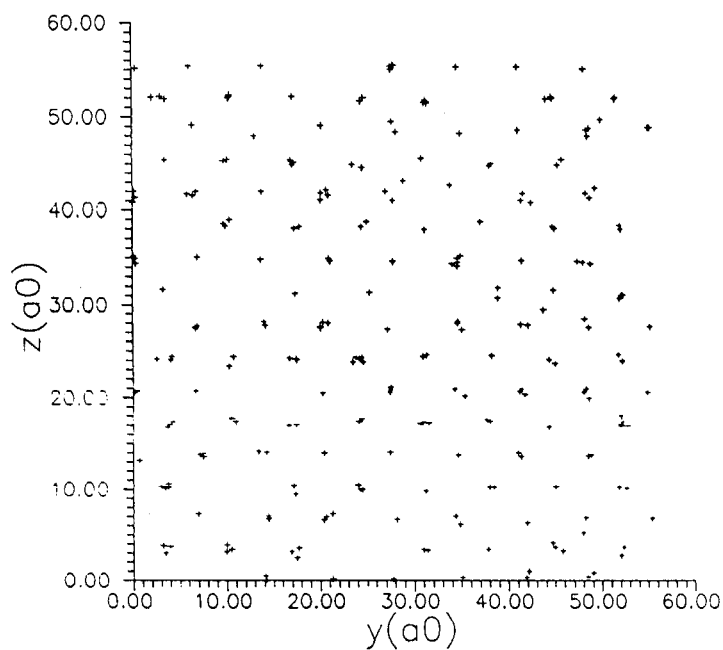


Figura-39-) Posição dos átomos de sódio na liga de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ , após 2000 ciclos de tempo a 300K.

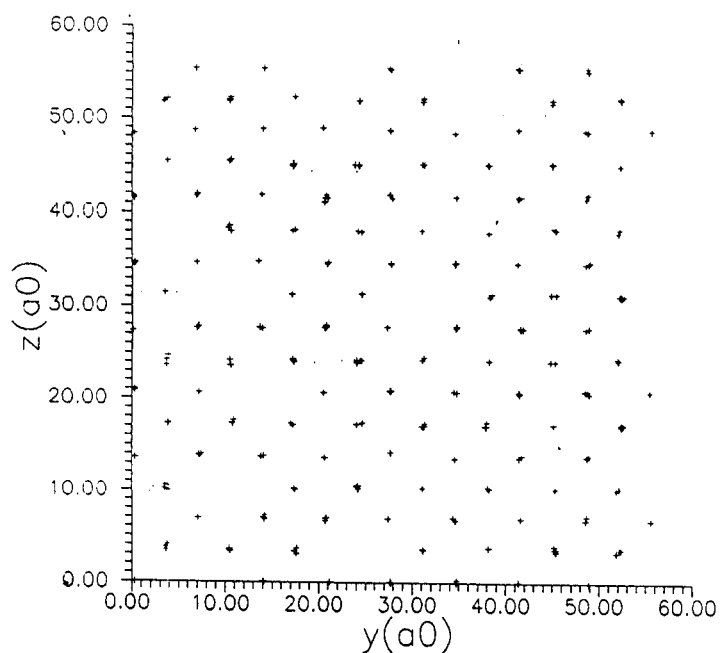


Figura-40-) Posição dos átomos de sódio na liga de

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ , após 2000 ciclos de tempo a 50K.

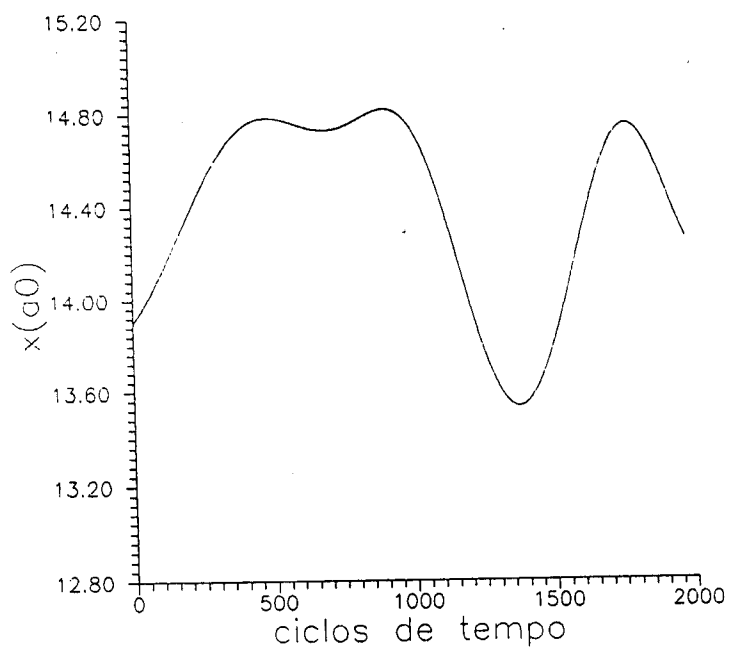


Figura-41- Movimento do átomo de lítio na direção  $x$  na

liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 300K.

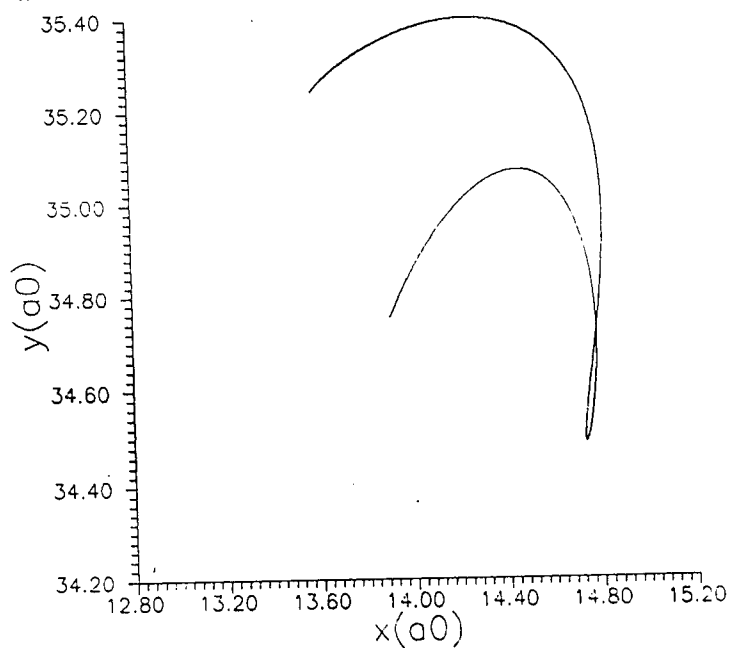


Figura-42- Trajetória do átomo de lítio no plano  $xy$  na

liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 300K.

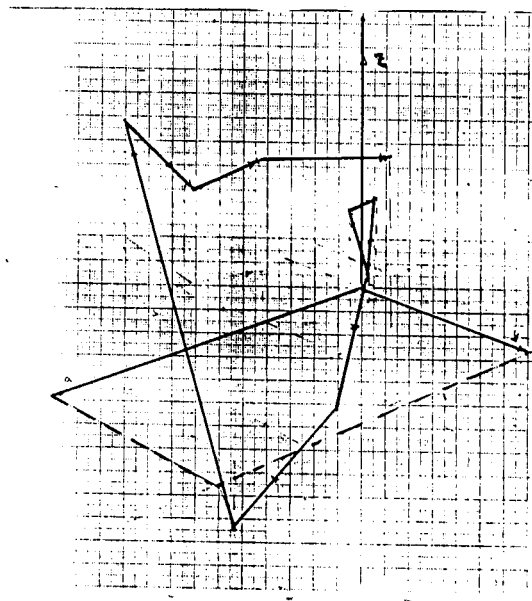


Figura-43- Trajetória do átomo de lítio na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ , em 3 dimensões a 300K.

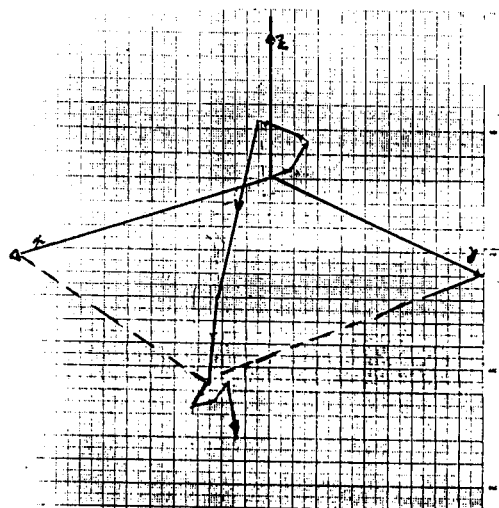


Figura-44- Trajetória do átomo de sódio na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 300K.



As figuras 35,36 e 37 representam as projeções dos átomos de lítio no plano yz, no instante inicial e após 2000 ciclos de tempo a 300K e 50K, enquanto que as figuras 38,39 e 40 as dos átomos de sódio nas mesmas temperaturas.. Observamos nesta figuras que as dispersões dos átomos de lítio e sódio em torno de suas posições são mais intensas a 300K. Na figura 41 observamos que o efeito anarmônico do potencial de pares é mais acentuado nas ligas; a figura 42 mostra a projeção da trajetória do átomo de lítio no plano xy e as figuras 43 e 44 ilustram a trajetória do átomo de lítio e sódio em 3 dimensões.

As mudanças estruturais que ocorrem nas ligas podem também ser observadas pelas distribuições radiais de pares calculadas pela expressão (141). No caso das ligas determinamos a função radial de pares através das interações possíveis de pares existentes e mostramos os resultados nas figuras 45,46 e 47 para as ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$  a 300K, 50K e 700K, e nas figuras 48 e 49 para liga  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.39$  a 300K e 50K.

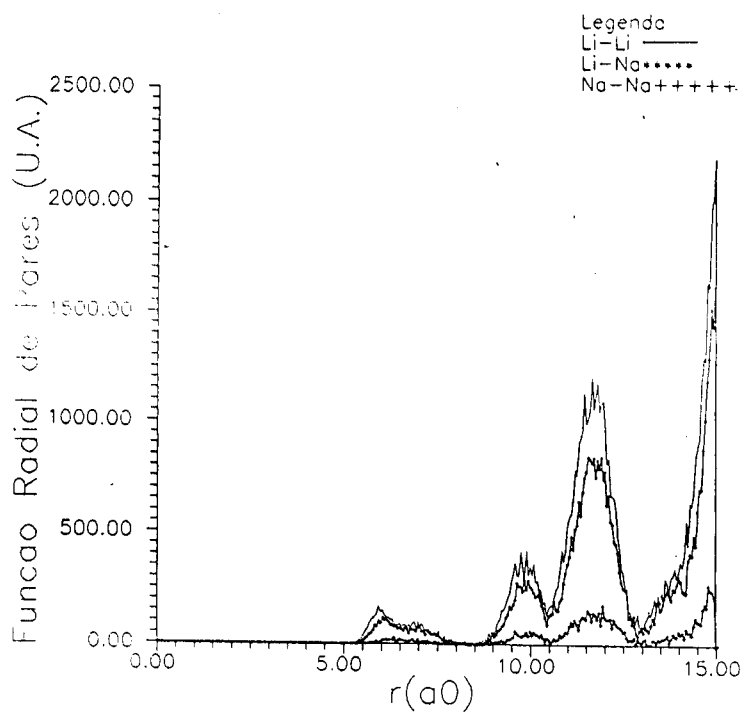


Figura-45-)>Função radial de pares na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

com  $x=0.25$  a 300K.

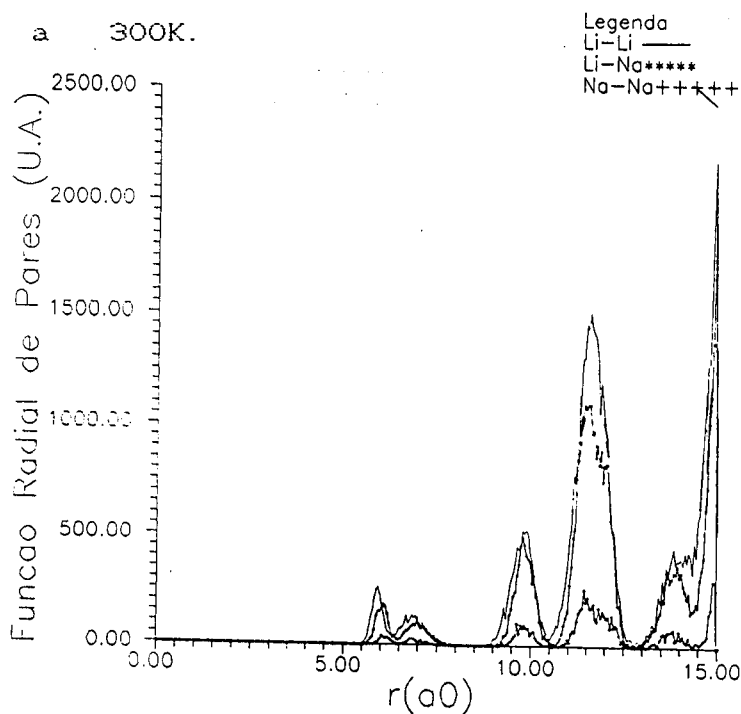


Figura-46-)>Função radial de pares na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

com  $x=0.25$  a 50K.

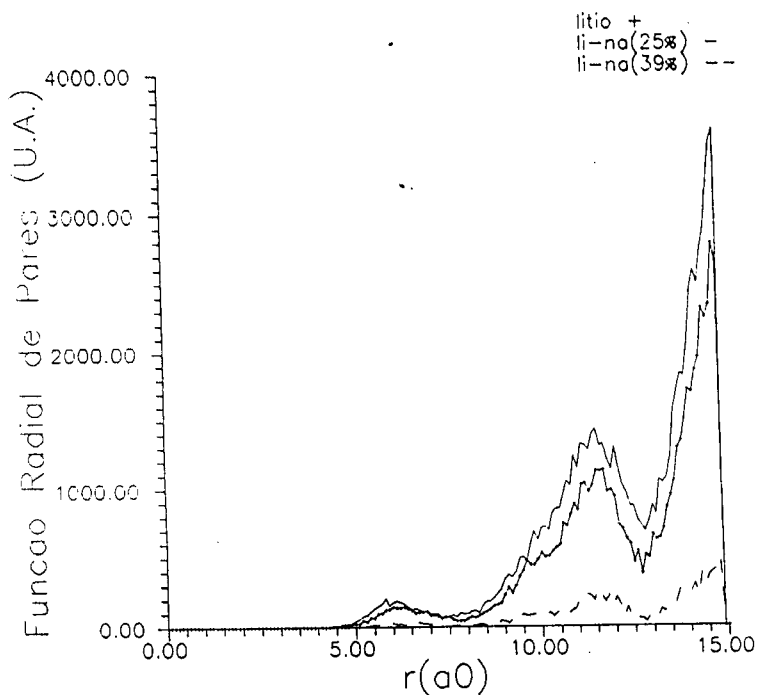


Figura-47- Função radial de pares na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

com  $x=0.25$  a 700K.

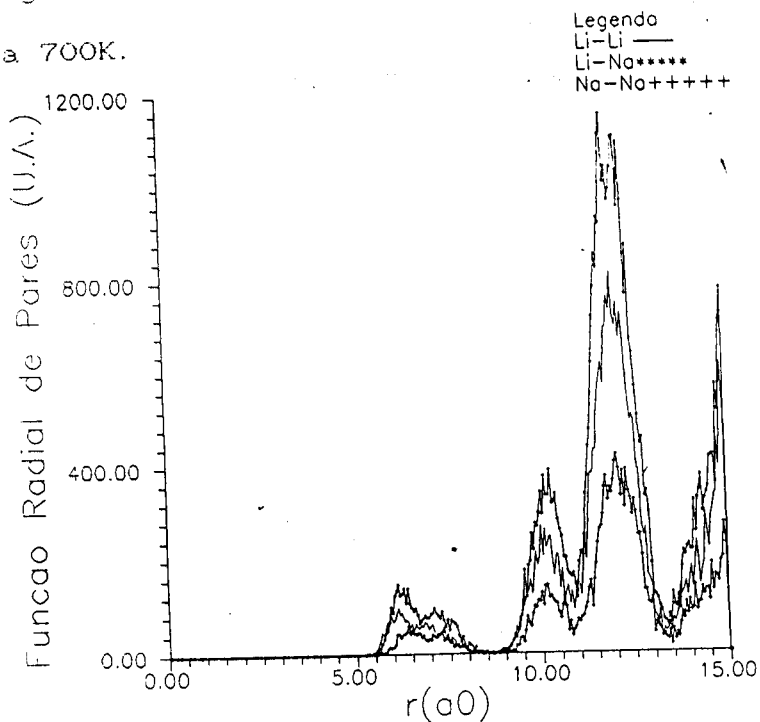


Figura-48- Função radial de pares na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

com  $x=0.39$  a 300K.

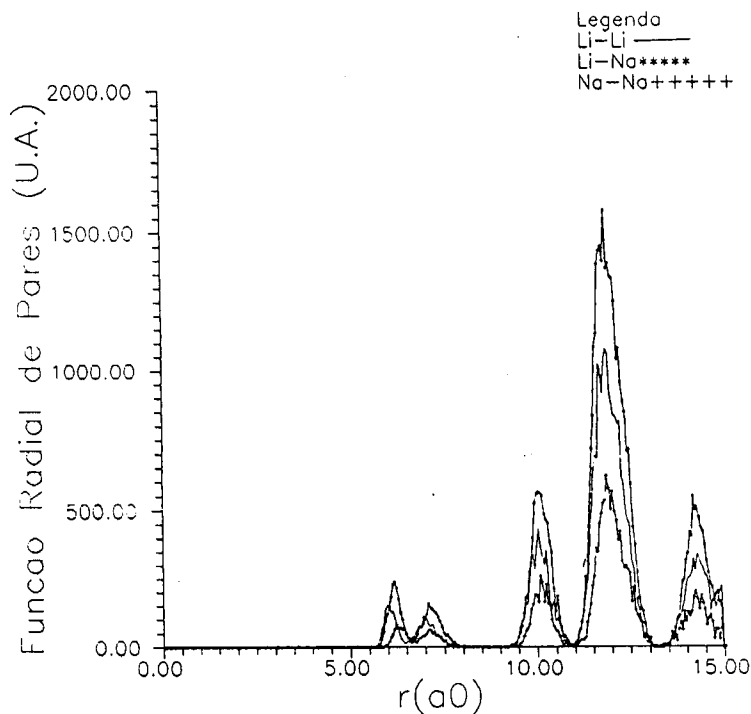


Figura-49- Função radial de pares na liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$

com  $x=0.39$  a 50K.

Nos cálculos de dinâmica molecular é necessário que o sistema atinja o equilíbrio. Nesta situação, as velocidades das partículas estão distribuídas através de uma distribuição normal, e a temperatura em qualquer direção é a mesma. Logo  $T_x = T_y = T_z$ .

Nas figuras 50 e 51, estão representadas as temperaturas  $T_x$ ,  $T_y$  e  $T_z$  para o sistema puro e para liga de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  com  $x=0.25$ .

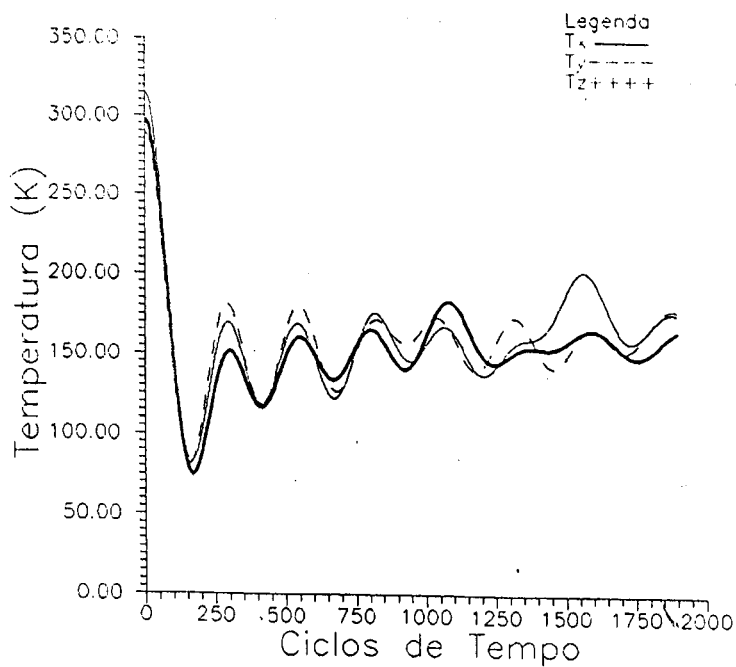


Figura-50-) Comportamento temporal de  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  no sistema puro.

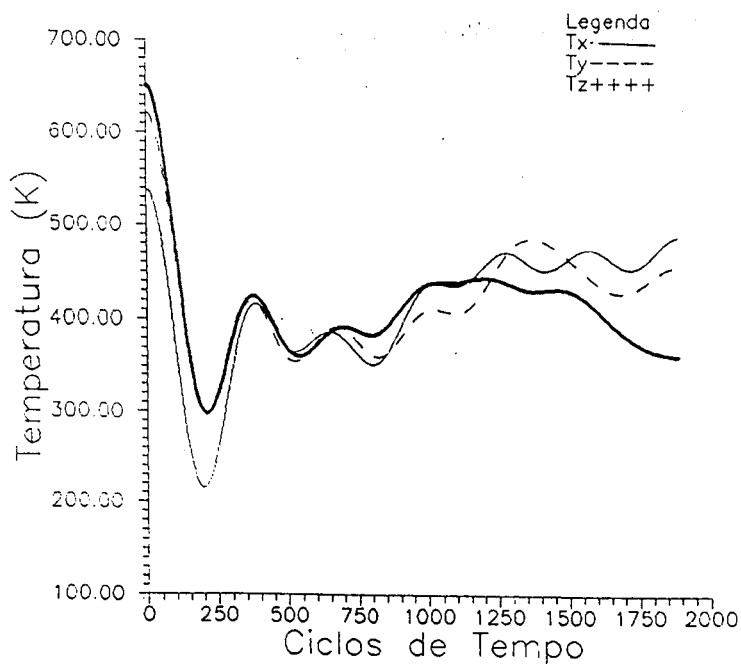


Figura-51-) Comportamento temporal  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  na liga de  $Li_{1-x}Na_x$  com  $x=0.25$ .

## V-3 Cálculo da energia total.

No capítulo IV calculamos a energia do sistema metálico formado pelo lítio e pelas ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  a volume constante. No cálculo desta energia consideramos apenas os efeitos das variações estruturais do sistema, entretanto, a energia total deve conter também os efeitos da variação do volume deste sistema. Então podemos dizer que a energia total do sistema é composta por duas partes, uma que depende dos arranjos dos íons metálicos e chamamos de energia dependente da estrutura  $E_{\text{est}}$  e outra que depende do volume do sistema,  $E_v$ .

Escrevemos a energia total por:

$$E = T_I + V_I + E_e \quad (148)$$

Onde:

$T_I$  representa a energia cinética dos íons.

$V_I$  representa a energia potencial dos íons e contém os termos da interação coulombiana entre os íons.

$E_e$  representa a energia total dos elétrons de condução.

Para calcularmos a energia total dos elétrons de condução, usamos as expressões (15), (20) e (28) do capítulo II, onde:

$$E_e = \sum_k n_k E_k$$

E

$$E_k = \epsilon_k + \langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle + \sum_q \frac{\langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}$$

Então a energia total do elétron é escrita por:

$$E_e = \frac{3}{5} \varepsilon_F + Z \overline{\langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle} + E_{eb} \quad (143)$$

Onde:

$$E_{eb} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} V_{ind}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) + \frac{1}{N} \sum_q F(q) \quad (144)$$

E

$$W(\vec{r}) = W_H(\vec{r}) + W_{xc}(\vec{r}) + W_{ort}(\vec{r})$$

Então combinando as equações (142), (143) e (144)

obtemos:

$$E_T = T_I + V_I + \frac{3}{5} \varepsilon_F + Z \overline{\langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle} + E_{eb} \quad (145)$$

Ou:

$$E_T = \left[ T_I + V_I + \frac{1}{2N} \sum_{i,j} V_{ind}(\vec{r}_{ij}) \right] + \frac{3}{5} \varepsilon_F + \overline{\langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle} + \frac{1}{N} \sum_q F(q)$$

O termo entre parênteses representa a parte da energia total dependente da estrutura do sistema e é calculada pelo método da dinâmica molecular. Os demais termos são dependentes do volume do sistema e são calculados em função do raio atômico  $r_s$ , por:

$$\frac{3}{5} \varepsilon_F = Z \cdot \left[ \frac{1.105}{r_s^2} \right] \text{ (U. A. E.)}$$

$$\overline{\langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle} = -Z \left[ \frac{0.61386}{r_s^2} \right] \text{ (U. A. E.)}$$

$$\frac{1}{N} \sum_q F(q) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty F(q) 4\pi q^2 dq$$

A integral acima é calculada pelos mesmos métodos numéricos utilizados no cálculo dos potenciais de pares.

No nosso cálculo de energia total, os efeitos de correlação e troca entre os elétrons são incluídos através dos termos:

$$Z\varepsilon_x = - \left[ \frac{0.458}{r_s^2} \right]$$

$$Z\varepsilon_c = -Z \cdot \left[ 0.0575 - 0.0155 \ln(r_s) \right]$$

$$-Z \frac{W_{ox}}{2} = \frac{Z}{\xi} \left[ \frac{0.203629}{r_s} \right]$$

Logo todos os termos da energia dependente do volume calculados para o sistema puro e para as ligas são apresentados nas tabelas 3,4 e 5.

Tabela-3 Termos dependentes do volume da energia total para sistema puro, lítio, com volume atômico  $114 \text{ a}_0^3$  e  $r_s = 3.25 \text{ a}_0$ .

Termo	Valor (U. A. E.)
$\frac{3}{5} Z \varepsilon_F$	0.104615
$Z \langle \vec{k}   W   \vec{k} \rangle$	-0.058117
$Z\varepsilon_x$	-0.140923
$Z\varepsilon_c$	-0.039231
$-ZW_{ox}$	0.034052



$$\frac{1}{N} \sum_q FC(q) \quad -0.160956$$

Total      -0.260560

Tabela-4- Termos dependentes do volume da energia total da liga  $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}$ , com volume atômico  $168 \text{ a}_0^3$  e  $r_s = 3.42 \text{ a}_0$ .

Termo	Valor (U. A. E.)
$Z \frac{3}{5}$	0.094474
$Z \langle \vec{k}   W   \vec{k} \rangle$	-0.052483
$Z \varepsilon_x$	-0.135905
$Z \varepsilon_c$	-0.038441
$-ZW_{ox}$	0.032359
$\frac{1}{N} \sum_q FC(q)$	-0.154208
Total	-0.252217

Tabela-5- Termos dependentes do volume da energia total da  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  com volume  $182 \text{ a}_0^3$  e  $r_s = 3.52 \text{ a}_0$ .

Termo	Valor (U. A. E.)
$Z \frac{3}{5} \varepsilon_F$	0.089152
$Z \langle \vec{k}   W   \vec{k} \rangle$	-0.049543
$Z \varepsilon_x$	-0.130114
$Z \varepsilon_c$	-0.037994
$-ZW_{ox}$	0.031612

$$\frac{1}{N} \sum_q F(q) = -0.150361$$

$$\text{Total} = -0.247438$$

Apresentamos, também, nas tabelas 6, 7 e 8 os resultados da energia total para o sistema puro e ligas em função da variação do volume.

Tabela-6-Energia Total do sistema puro lítio.

$\Omega_o$ ( $a_o^3$ )	$E_v$ (U. A. E.)	$E_{est}$ (U. A. E.)	$E_T$ (U. A. E.)
130	-0.262131	-0.0360	-0.298131
137	-0.261380	-0.0361	-0.299280
144	-0.260560	-0.0393	-0.299860
151	-0.259865	-0.0382	-0.298065
158	-0.259250	-0.0361	-0.295335

Tabela-7-Energia total da liga  $Li_{0.75}Na_{0.25}$ .

$\Omega_o$ ( $a_o^3$ )	$E_v$ (U. A. E.)	$E_{est}$ (U. A. E.)	$E_T$ (U. A. E.)
151	-0.253769	-0.0329	-0.286669
160	-0.252873	-0.0349	-0.286773
168	-0.252217	-0.0353	-0.287517
176	-0.251381	-0.0347	-0.280981
185	-0.250583	-0.0327	-0.284283

## VI -> Discussão dos resultados.

A energia total do sistema puro, lítio e das ligas  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  é calculada no capítulo V em função do volume e destes resultados determinamos o potencial cristalino estático para estes sistemas. Os resultados obtidos são mostrados na figura 52 e na figura, 53 para a liga de  $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}$ .

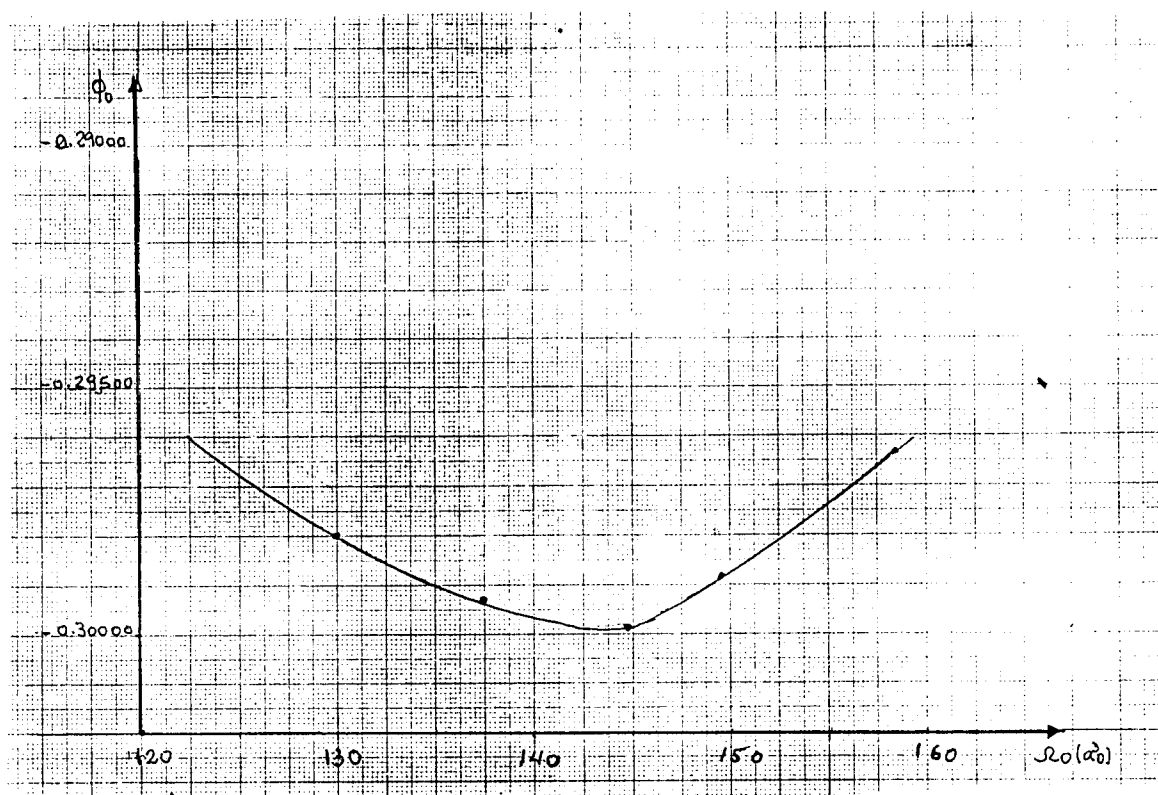


Figura -52->Potencial cristalino estático do lítio

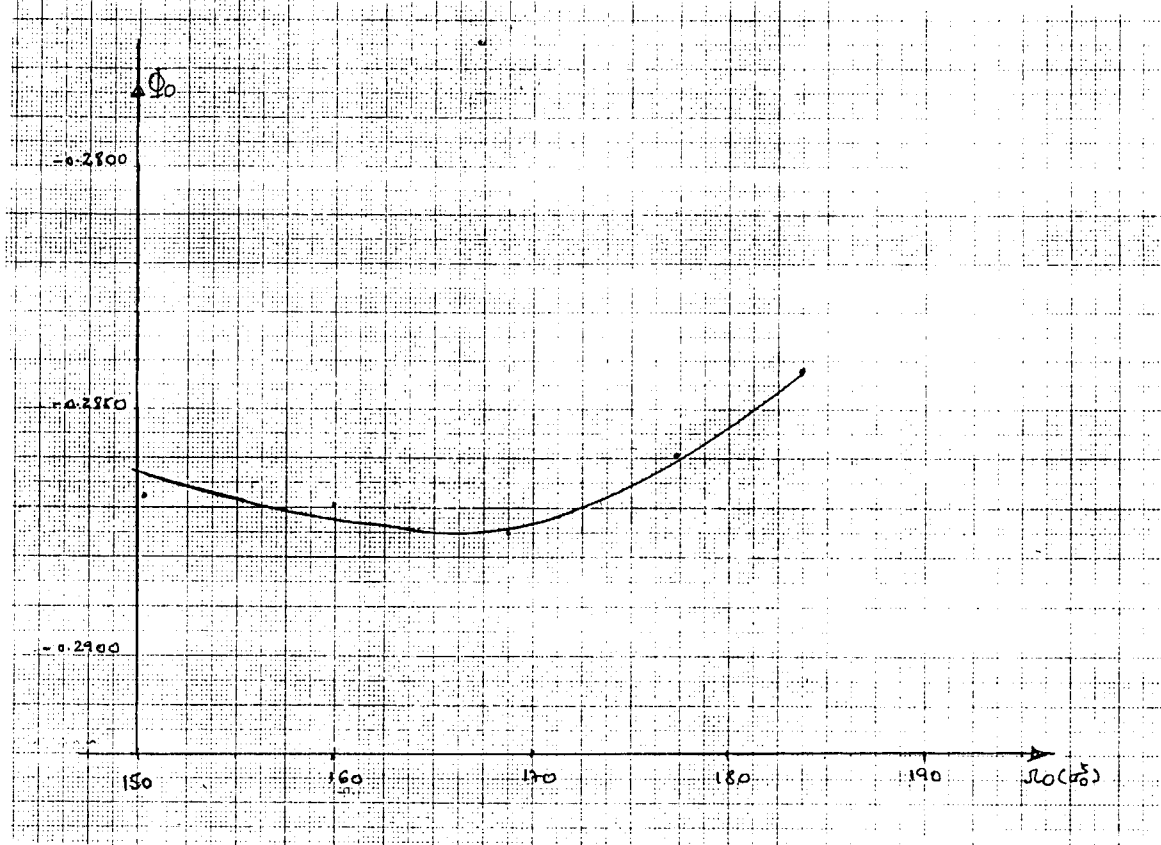


Figura-53-) Potencial cristalino estatico da liga

$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}$

Da observação do comportamento do potencial cristalino através da figuras 52 e 53 concluímos que este potencial tem a forma de uma função cúbica em relação ao volume. Então o potencial cristalino estático é representado por:

$$\Phi_0 = A_0 + A_1 \Omega_0 + A_2 \Omega_0^2 + A_3 \Omega_0^3 \quad (146)$$

Para sistemas clássicos, a energia livre Helmholtz é igual ao potencial cristalino à temperatura de 0 K. Então, nesta temperatura, a pressão é dada por:

$$P_0 = - \left( \frac{\partial F}{\partial \Omega_0} \right)_{T=0} = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial \Omega_0} \quad (147)$$

E calculamos o bulk modulus pela expressão:

$$B_o = \Omega_o \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \Omega_o^2} \right]_{T=0} = \Omega_o \frac{\partial^2 \Phi_o}{\partial \Omega_o^2} \quad (148)$$

Calculamos os parâmetros  $A_i, i=0,1,2,3$  nas expressões (146) para o sistema puro lítio e para as ligas e mostramos estes resultados, das expressões (146), (147) e (148) nas figuras 54, 55 e 56.

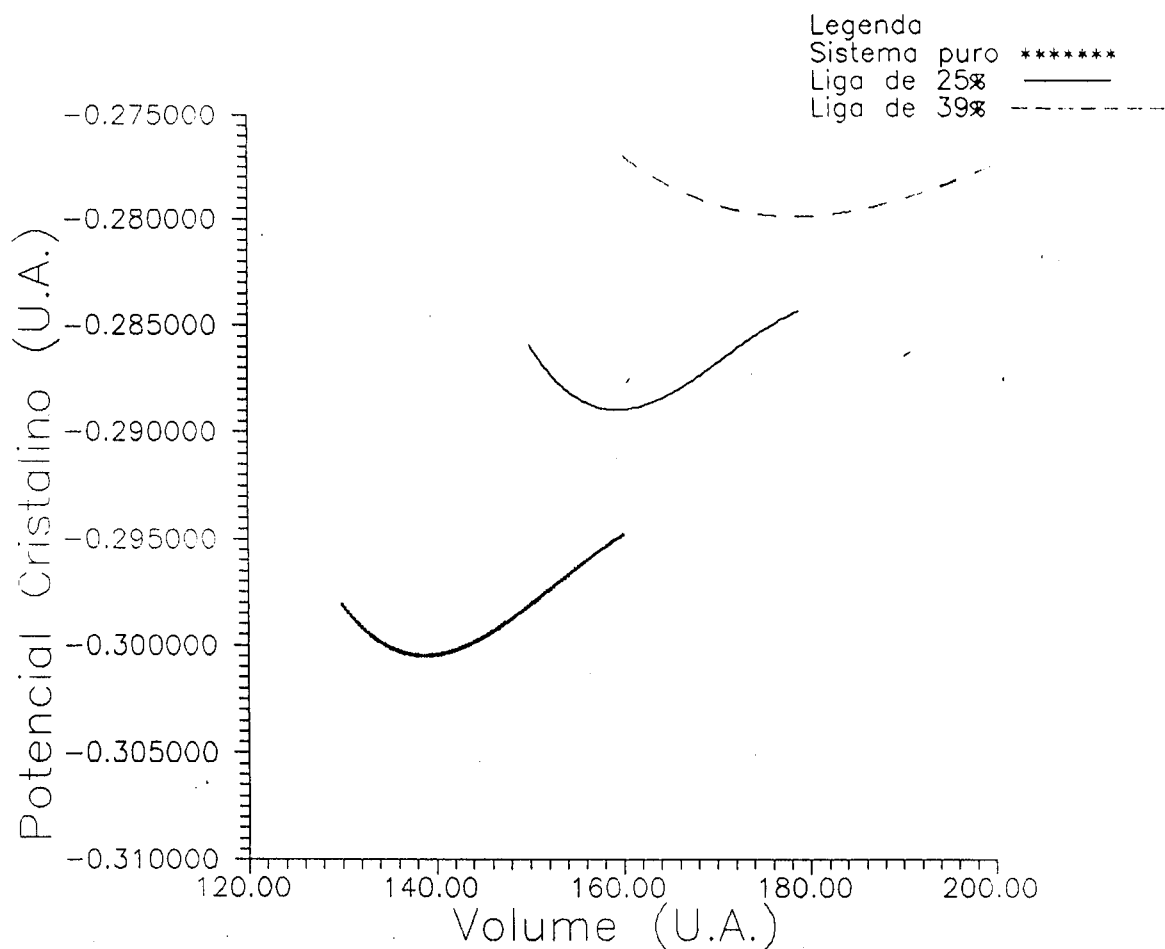


Figura-54-) Potencial cristalino do sistema puro lítio e das ligas de  $Li_{1-x}Na_x$ .

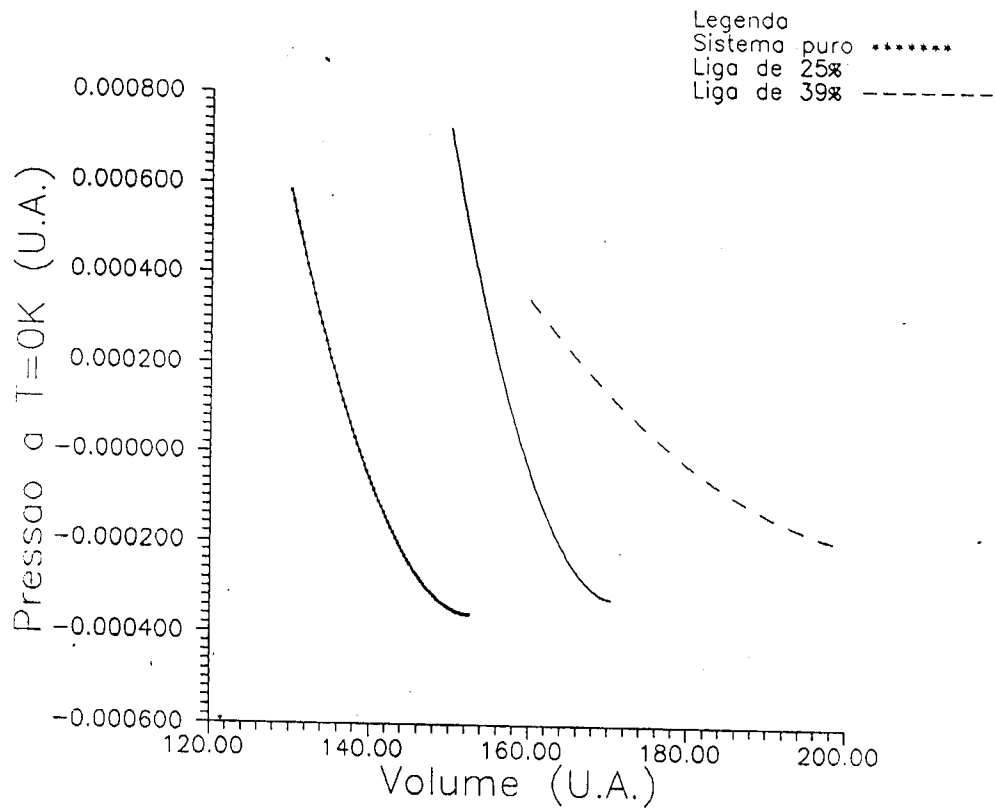


Figura-55-) Pressão do lítio e das ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  a 0 K.

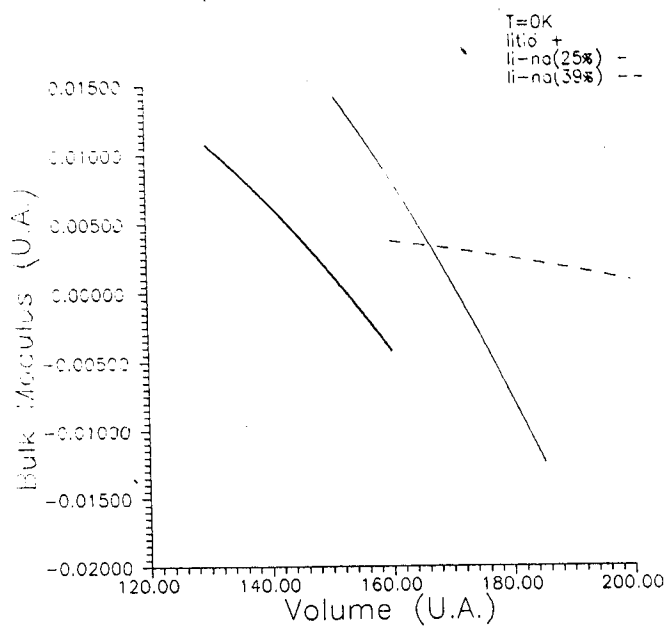


Figura-56-) Bulk Modulus do sistema puro e da liga

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$  a 0 K.

Da análise da figura 54 observamos que o potencial cristalino diminui quando adicionamos sódio ao sistema. Tomamos o valor do potencial cristalino do sódio<sup>30</sup>, os valores calculados do lítio e das ligas mostrando este comportamento através da tabela-9.

Tabela-9-)Potencial cristalino

Elemento	$\Omega_o$ ( $a_o^3$ )	$\Phi_o$ (U. A. E. e)
Lítio	144	-0.3005
Li <sub>0.75</sub> Na <sub>0.25</sub>	168	-0.2870
Li <sub>0.61</sub> Na <sub>0.39</sub>	182	-0.2790
Sódio	256	-0.2300

Da análise da figura 56 obtemos os valores de  $\Omega_o$ , nos quais a pressão se anula nas ligas. Então para:

$$\begin{aligned} \text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25} \quad \Omega_o &= 171 a_o^3 \\ \text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39} \quad \Omega_o &= 187 a_o^3 \end{aligned}$$

Estes valores são coerentes e apresentam um desvio no intervalo de 1.5% a 3% no valor do volume atômico adotado para estas ligas. Isto indica que a aproximação do cristal virtual adotado no cálculo das ligas é adequada.

Neste trabalho, estudamos o movimento clássico do sistema metálico, do lítio e ligas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x$ , pelo método da dinâmica molecular. Aplicamos também o método do pseudo-potencial para descrever as interações entre pares de íons.

A combinação destes dois métodos fornece informação importantes sobre as variações estruturais destes sistemas quando submetidos a diferentes temperaturas e também um procedimento para determinar a equação de estado dos sistemas, possibilitando, ainda, o cálculo das propriedades termodinâmicas e o estudo da dinâmica de rede das ligas.



## Referências

- 1-) W. A. Harrison, "Pseudopotencial in the theory of metals" (W. A. Benjamin, Inc. New York, 1966).
- 2-) D. C. Wallace, "Thermodynamics of crystals (John Wiley & Sons. Inc. New York, 1972).
- 3-) O. Madelung, "Introduction to solid state theory" (Springer Verlag, New York, 1978).
- 4-) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "in Solid State Physics" (Saunders College, 1975).
- 5-) J. M. Ziman, "Principles of the theory of solids" (University Press, Cambridge, England, 1972).
- 6-) W. A. Harrison, "Solid state theory" (Mc. Graw-Hill, New York, 1970).
- 7-) K. Hoshino and W. H. Young, J. Phys. Met. Phys. Vol-10, 1971, 1986.
- 8-) V. Heine, M. Cohen, De Weaire, "Solid State Physics, Vol-24, H. Ehrenreich, Ed. (Academic Press, New York, 1970).
- 9-) H. J. Berendsen and W. F. Van Gunsteren, "Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanics Systems" (Proceedings of Internal School of Physics "Enrico Fermi", pp 43-65, Ed. G. Ciccotti and W. G. Hoover, North Holland, 1986).
- 10-) J. P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids" (Academic Press, New York, 1976).
- 11-) J. J. Erpenbeck and W. W. Wood, "Molecular Dynamics Techniques for Hard Core Systems." in Statistical Mechanics, Pt.

B. B. Berne, Ed. (Plenum Press New York, 1977).

12-→F. R. Ree, "Computer calculation for model system," in Physical Chemistry, An Advance Treatise, D. Henderson Ed. (Academic Press, New York, 1971), vol. 8A.

13-→E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry" (Pergamon Press, Oxford, England, 1961).

14-→K. Huang "in Statistical Mechanics" (John Wiley & Sons, N. Y., 2<sup>nd</sup> edition, 1987).

15-→F. Reif "in Fundamental of Statistical and Thermal Physics" (McGraw-Hill, 1965)

16-→V. Heine and I. Abarenkov, Phil. Mag., vol -9, 451, 1964.

17-→R. W. Shaw Jr., Phys. Rev., vol -174, 769, 1968.

18-→M. Rasolt and R. Taylor, Phys. Rev. B, vol -11, 2717, 1975.

19-→J. Hafner, Phys. Rev. a, vol -16, 351, 1977.

20-→N. W. Ashcroft, Phys. Lett., vol -23A, 48, 1966.

21-→K. Hoshino and W. H. Young, J. Phys. F: Met. Phys. 16, 1659-1670, 1986.

22-→A. Meyer and W. H. Young, Phys. Rev., 139A, 401, 1965.

23-→P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. 136, 864, 1964.

24-→W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A113, 1965.

25-→L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064, 1971.

26-→O. Gunnarson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B-13, 4874, 1976.

27-→D. Pines and P. Nozières, "in The Theory of Quantum Liquids". Vol. I: Normal Fermi Liquids. W. A. Benjamin Inc. 1966.

28-→D. Pines, "Elementary Excitations in Solids" in

B. B. Berne, Ed. (Plenum Press New York, 1977).

12-→F. R. Ree, "Computer calculation for model system," in Physical Chemistry, An Advance Treatise, D. Henderson Ed. (Academic Press, New York, 1971), vol. 8A.

13-→E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry" (Pergamon Press, Oxford, England, 1961).

14-→K. Huang "in Statistical Mechanics" (John Wiley & Sons, N. Y., 2<sup>nd</sup> edition, 1987).

15-→F. Reif "in Fundamental of Statistical and Thermal Physics" (McGraw-Hill, 1965)

16-→V. Heine and I. Abarenkov, Phil. Mag., vol -9, 451, 1964.

17-→R. W. Shaw Jr., Phys. Rev., vol -174, 769, 1968.

18-→M. Rasolt and R. Taylor, Phys. Rev. B, vol -11, 2717, 1975.

19-→J. Hafner, Phys. Rev. a, vol -16, 351, 1977.

20-→N. W. Ashcroft, Phys. Lett., vol -23A, 48, 1966.

21-→K. Hoshino and W. H. Young, J. Phys. F: Met. Phys. 16, 1659-1670, 1986.

22-→A. Meyer and W. H. Young, Phys. Rev., 139A, 401, 1969.

23-→P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. 136, 864, 1964.

24-→W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A113, 1965.

25-→L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064, 1971.

26-→O. Gunnarson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B-13, 4374, 1976.

27-→D. Pines and P. Nozières, "in The Theory of Quantum Liquids". Vol. I: Normal Fermi Liquids. W. A. Benjamin Inc. 1966.

28-→D. Pines, "Elementary Excitations in Solids" in

Lectures on Phonons, Electrons and Plasmons. W. A. Benjamin Inc. 1964.

29-DK. Hoshino and W. H. Young, J. Phys. Met. Phys. vol -16, 1671, 1986.

30-D. C. Wallace, Phys. Rev. 176, 832, 1968.