



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
FÍSICA – LICENCIATURA

GABRIELA LINO KLEINUBING

**CÁLCULOS *AB-INITIO* PARA DESCRIÇÃO DE ELEMENTOS
INTERMETÁLICOS: OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MAGNÉTICAS, HIPERFINAS E ENERGIA DE FORMAÇÃO PARA AS
ESTRUTURAS CÚBICAS DAS LIGAS ESTEQUIOMÉTRICAS FE-TI.**

CERRO LARGO

2019

GABRIELA LINO KLEINUBING

**CÁLCULOS *AB-INITIO* PARA DESCRIÇÃO DE ELEMENTOS
INTERMETÁLICOS: OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MAGNÉTICAS, HIPERFINAS E ENERGIA DE FORMAÇÃO PARA AS
ESTRUTURAS CÚBICAS DAS LIGAS ESTEQUIOMÉTRICAS FE-TI**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física – Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo, como requisito parcial para a obtenção do título de licenciada em Física.

Orientador: Profº Dr. Ney Sodré

CERRO LARGO

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Kleinubing, Gabriela Lino

CÁLCULOS AB-INITIO PARA DESCRIÇÃO DE ELEMENTOS INTERMETÁLICOS: OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS, HIPERFINAS E ENERGIA DE FORMAÇÃO PARA AS ESTRUTURAS CÚBICAS DAS LIGAS ESTEQUIOMÉTRICAS FE-TI. / Gabriela Lino Kleinubing. -- 2019.

22 f.:il.

Orientador: Dr. Ney Sodré dos Santos.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Física-Licenciatura, Cerro Largo, RS , 2019.

1. Teoria do funcional da Densidade (DFT). 2. Cálculos ab-initio. 3. FP-APW+lo. 4. WIEN2K. 5. Cálculos de primeiros princípios . I. Santos, Ney Sodré dos, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

GABRIELA LINO KLEINUBING

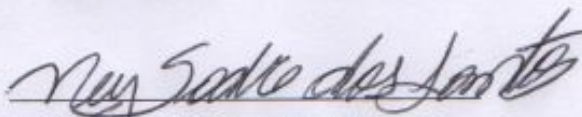
CÁLCULOS *AB-INITIO* PARA DESCRIÇÃO DE ELEMENTOS INTERMETÁLICOS

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de
grau de Licenciado em Física da Universidade
Federal da Fronteira Sul.

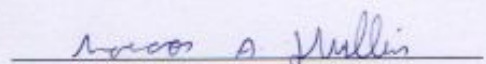
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

02/12/2019

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Ney Sodré dos Santos – UFFS


Prof. Dr. Thiago de Cacio Luchese – UFFS


Prof. Dr. Marcos Alexandre Dullius – UFFS

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	4
2. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	6
4. CONCLUSÃO.....	18
5. AGRADECIMENTOS.....	18
7. REFERÊNCIAS.....	19

Cálculos *ab-initio* para descrição de elementos intermetálicos: Obtenção das propriedades estruturais, Magnéticas, Hiperfinas e energia de formação para as estruturas cúbicas das ligas estequiométricas Fe-Ti

Gabriela Lino Kleinubing¹ (gabekleinubing@hotmail.com)

Ney Sodre¹ (neysodre@if.usp.br)

1-Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Cerro Largo - RS

Resumo:

As propriedades estruturais, magnéticas, hiperfinas e a energia de formação para a liga intermetálica Fe-Ti foram obtidas via cálculos de primeiro princípio (*ab-initio*) utilizando a versão completamente relativística do método Full-potential augmented plane wave plus local orbita (FP-APW+lo) com a estrutura da Teoria do funcional da densidade (DFT). O potencial de troca e correlação utilizado em todos os cálculos é a aproximação (Generalized Gradient Approximation-GGA-PBE) com spin polarizado. O estado fundamental e as propriedades eletrônicas tais como parâmetro de rede (a_0), módulo da elasticidade (bulk modulus-B), derivada em relação a pressão do módulo da elasticidade (B') para as estruturas desordenadas (Ti-A2 e Fe-A2) e as estruturas ordenadas (FeTi-B2, FeTi-B32, Fe₃Ti-D0₃ e FeTi₃-D0₃) são calculados. Todas as propriedades apresentadas são comparadas com dados experimentais quando estes estiveram acessíveis.

Palavras-chave: Teoria do funcional da Densidade (DFT); Cálculos ab-initio; FP-APW+lo.

1. INTRODUÇÃO

Os intermetálicos são um grupo fascinante de materiais, devido a suas propriedades físicas únicas e suas propriedades mecânicas eles ocupam uma posição intermediária entre os materiais metálicos e não-metálicos [03].

O sistema intermetálico Fe-Ti tem sido objeto de numerosos estudos experimentais e computacionais devido às suas várias propriedades e características. Ele possui uma estrutura simples ordenada em B2 que é extremamente estável, com um ponto de fusão de quase 1600 K [04], por isso foi objeto de alguns dos primeiros cálculos de estrutura eletrônica em ligas de metais de transição [05], [06], [07]. O poder preditivo desses cálculos iniciais foi testado comparando os resultados com as medidas da superfície de Fermi [08], calor específico [08], deslocamento de isômero [09], emissão de raios-x [10] e estrutura de banda [11]. A descoberta do efeito memória de forma no NiTi em 1962 [12, 13] tornou o CoTi e o FeTi interessante para estudos comparativos da

estrutura eletrônica [14, 15]. Finalmente, tornou-se interessante por si só com a descoberta em 1974 de suas significativas capacidades de absorção de hidrogênio [16],[17]. Desde então, a maior parte do trabalho sobre o FeTi está neste contexto.

O intuito neste artigo é a obtenção das propriedades estruturais, magnéticas, hiperfinas e a energia de formação das estruturas estequiométricas da liga intermetálica Fe-Ti na estrutura cúbica de corpo centrado e suas variantes utilizando cálculos *ab-initio*. Usou-se a teoria do funcional da densidade (DFT) incorporado no código computacional WIEN2K [18]. A base utilizada foi FP-APW+lo [01], a qual acrescenta um orbital local para melhorar a flexibilidade variacional na função de base radial.

Neste trabalho, pretendemos contribuir para o estudo das ligas intermetálicas Fe-Ti a baixa temperatura (0 Kelvin) nas estruturas desordenadas e ordenadas com base cúbica de corpo centrada e suas variantes, pois estas estruturas são bases para a formação de ligas metálicas com grande potencial de aplicação na indústria automotiva, aeroespacial e bio-mecânica. Tais dados, em sua maioria, são de difícil obtenção experimental pelas limitações técnicas que estas impoem neste intervalo de temperatura como pode ser visto no diagrama de fases [04].

A escolha do método *ab-initio* em conjunto com o DFT implementado no código WIEN2K permite uma precisão na obtenção de energias totais, densidades de cargas, momentos magnéticos e cálculos de estrutura eletrônica em sólidos intermetálicos, que nenhum outro método até o momento nos possibilita obter [19].

2. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios apresentados neste artigo foram feitos usando a versão completamente relativística do potencial total com o método de base mista de ondas planas aumentadas com correções nos orbitais locais (FP-APW+lo) implementado no código Wien2K [18]. A aproximação para o potencial de troca e correlação utilizada durante todos os cálculos foi a aproximação do gradiente generalizada (GGA) desenvolvida por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [02].

No método FP-APW+lo o espaço que constitui a célula unitária é dividido em duas regiões, uma esférica *muffin-tin* (MT) em torno dos núcleos, no qual é descrito através de soluções com estruturas radiais para a equação de Schrödinger e suas derivadas para a energia são utilizadas como as funções de base, e a região intersticial entre os *muffin-tins*, em que o conjunto de bases consiste em ondas planas [01].

Tanto para as estruturas desordenadas A2 quanto para as estruturas ordenadas B2, B32 e D03 foi utilizada a energia de corte no valor de $-7.0 Ry$ sendo que esta energia define a separação entre o núcleo e os estados de valência. Foi utilizado o método do tetraedro [20] para realizar a integração na zona de *Brillouin*. Em cada caso analisado, foram realizados testes de convergência que definiram o número de ondas necessárias para se atingir a estabilidade na energia do sistema. Considerou-se a energia estável quando sua oscilação era inferior ao valor de $10^{-7} Ry$. O segundo critério necessário para definir a estabilidade da energia é a relação $R_{MT}K_{max}$ (sendo R_{MT} o menor dos raios de *muffin-tin* [01] e K_{max} é a onda plana de corte) e foi encontrado o valor ideal para cada caso estudado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedades Estruturais

As estruturas desordenadas *Fe-A2* e *Ti-A2* (também conhecido como *Ti-β*) são artisticamente ilustradas na *Fig.(1-a)[29]*, *Fig. (1-b)[29]* e as estruturas ordenadas *FeTi-B2*, *FeTi-B32*, *Fe₃Ti-D0₃* e *FeTi₃-D0₃* são artisticamente ilustradas respectivamente nas *Figuras (1-c) [29]*, *(1-d) [29]*, *(1-e) [29]* e *(1-f) [29]*. As informações cristalográficas necessárias para construção das estruturas e checagem se as estruturas estavam corretas, como por exemplo, qual o protótipo utilizado para construir a estrutura, as designações *Strukturbericht* que definem cada estrutura, os grupos espaciais para cada composto estequiométrico e o parâmetro de rede utilizado no cálculo final estão dispostos na *Tabela 1*. Os parâmetros de rede utilizado para a realização dos cálculos estão em unidades atômicas, e o fator de conversão para o sistema internacional de unidades é apresentado no título da *Tabela 1*.

Comparando o parâmetro de rede para a estrutura B2 apresentado na *Tabela 1* com o valor apresentado em [21] $a_0 = 5,6239$ unidade atômica vemos que o erro relativo percentual encontrado foi de apenas 0.66%, o que mostra uma excelente concordância com a literatura.

Na *Tabela 2* é apresentada cada estrutura que foi utilizada para a realização dos cálculos, é mostrada a disposição dos átomos na célula unitária com todas as características que tornam cada estrutura peculiar. Na *Tabela 8* são apresentadas as energias de formação por átomo obtidas para as estruturas estequiométricas ordenadas.

A importância da disposição dos átomos nas células unitárias que são apresentadas na *Tabela 2* pode ser ilustrada na comparação do resultado obtido para a designação *Strukturbericht* D0₃ rica em titânio (*FeTi₃*). O resultado que encontramos foi de $E_F = -1.507$ kJ/mol e A.V.Gil Rebaza et al

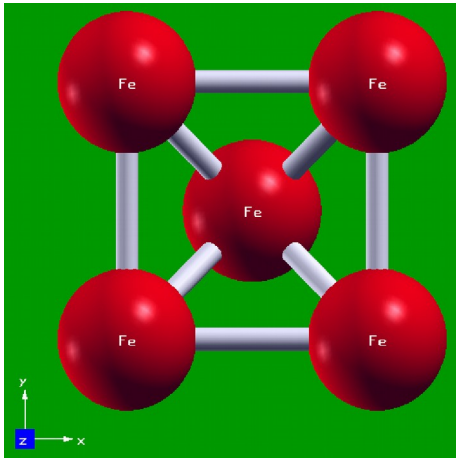
[22] encontraram para o valor de $Fe = -20.4$ kJ/mol, seja notada que há uma discordância significativa entre os dois resultados e desse modo demonstra de forma clara o peso que o ordenamento da distribuição dos átomos na célula unitária têm. A distribuição espacial dos elementos na célula unitária que utilizamos foi Ti – Fe – Ti (*Tabela 2*) no qual os Ti interagem com o Fe fazendo com que haja uma drástica redução no magnetismo local como pode ser conferido na *Tabela 5*, A.V.Gil Rebaza et al [22] construíram a estrutura rica em Ti com a disposição espacial dos átomos seguindo a regra Fe – Ti – Ti o que torna a estrutura menos estável que a que construímos pois ela necessita de muito mais energia para se formar.

Os critérios para convergência utilizado para controle das oscilações na energia são apresentados nas *Figura 2* e *Figura 3*. Na *figura 2* vemos qual o valor para raio de muffin-tin vezes o número de ondas máximo (Rkmax) para cada estrutura faz com que as oscilações na energia não fossem significativos. Uma vez escolhido e fixado o Rkmax, analisamos qual o número de ondas (Pontos K) no qual não implica oscilações significativas para a energia do sistema. Esses dados para cada sistema são ilustrados na *Figura 3*.

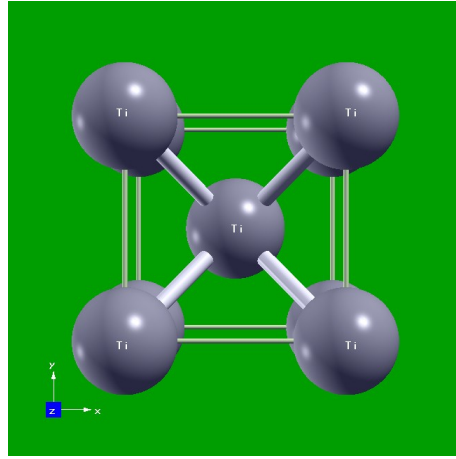
Uma vez fixado os controles para não ocorrer grandes oscilações na energia, fomos procurar qual deveria ser o parâmetro de rede (a_0) para cada estrutura no estado fundamental, os resultados encontrados são mostrados na *Figura 3*. Para obtenção do volume no estado fundamental recorremos a equação de estado de Birch-Murnaghan [23] para representar os gráficos ilustrados na *Figura 4*, bem como para obter o módulo da elasticidade (B), a derivada de B em relação à pressão e a energia total para o parâmetro de rede teste. Com o parâmetro de rede otimizado representando o estado fundamental calculamos a energia total e todas as propriedades que são apresentadas nas Tabelas 3,5, 6,7 e 8.

Na *Tabela 3* são apresentados os módulos da elasticidade (B) para cada estrutura. E em [24] L. F. Zhu apresenta para o Ti-A2 o valor de $a_0 = 3.27$ Å o valor por nós obtidos após os processos de otimização descritos foi de $a_0 = 3.25453$ Å o que dá um erro relativo percentual de 0,47% ou seja, uma concordância excelente deste resultado com a literatura. Para o módulo da elasticidade L. F. Zhu obteve para o Ti-A2 o valor de 90 GPa [24]; encontramos o valor de $B = 99,4099$ GPa o que dá um erro percentual de 10,4%, o que é considerado ótimo. Para a estrutura B2 L. F. Zhu obteve para $a_0 = 2.95$ Å o valor que encontramos foi de $a_0 = 3,00514$ Å o que equivale a um erro relativo percentual de 1.87%. Para o módulo da elasticidade ele encontrou $B = 192$ GPa nosso resultado foi de $B = 192.2403$ GPa o que nos leva a um erro percentual de 0.12%.

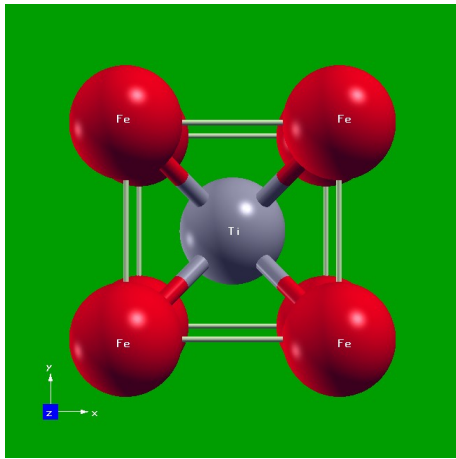
Nas páginas 8, 9, 10, 11, 12 e 13 são mostradas as Figuras 1, *Figura 2*, *Figura 3* e *Figura 4* que foram discutidas nesta sessão. Bem como as respectivas tabelas:



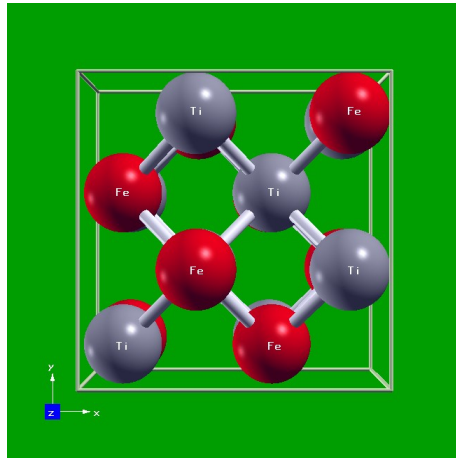
(a)



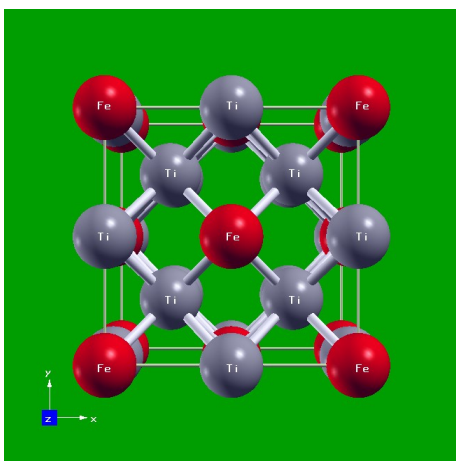
(b)



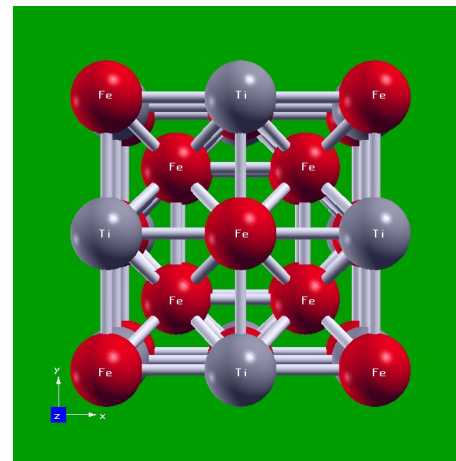
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 1- Estruturas cristalinas (a) Fe-A2 (b) Ti-A2 (c) FeTi-B2 (d) FeTi-B32 (e) FeTi₃-D03 (f) Fe₃Ti-D03

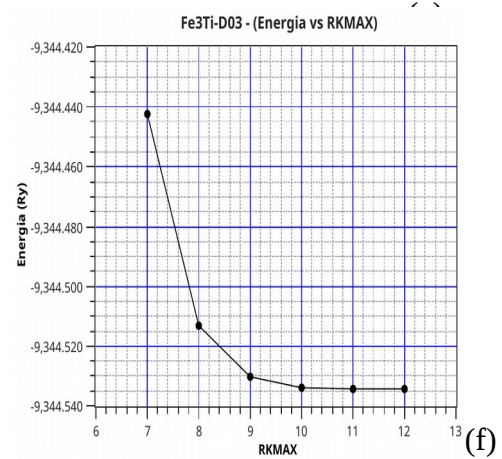
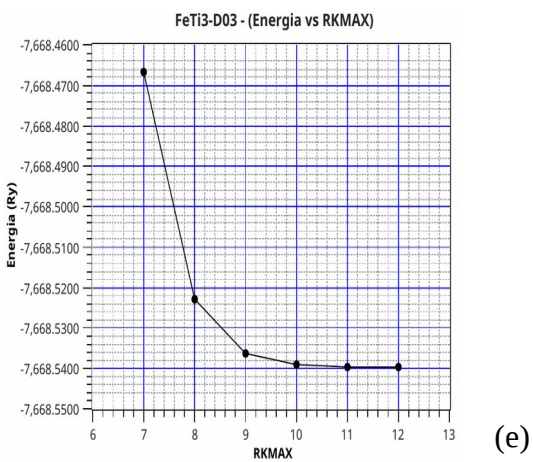
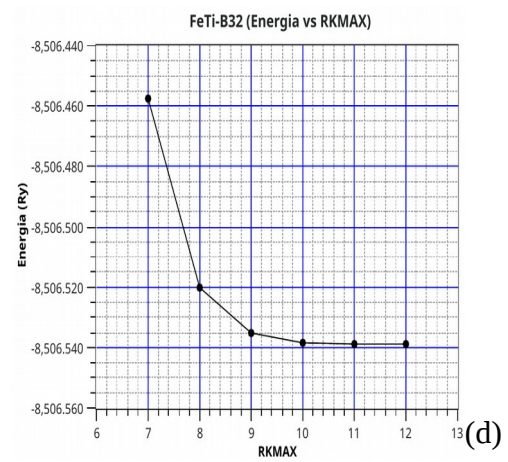
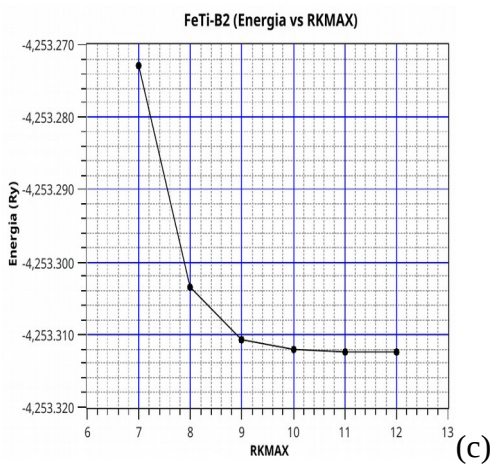
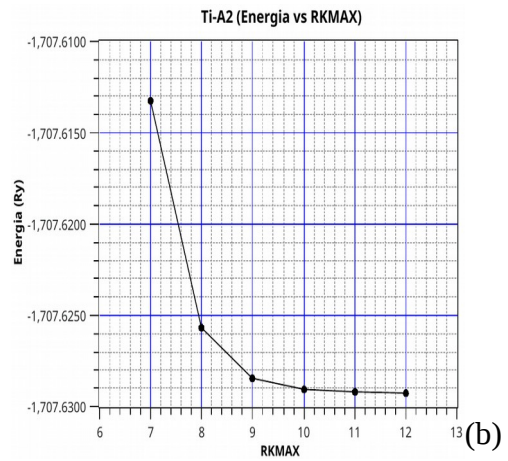
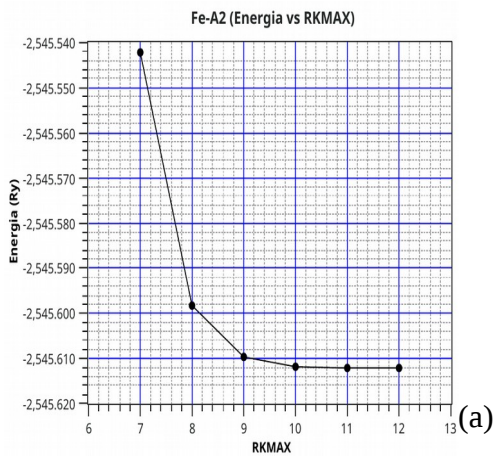
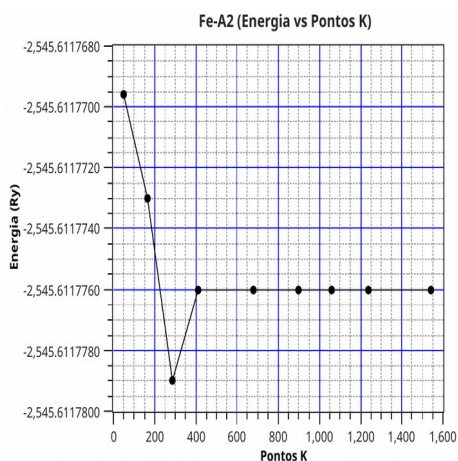
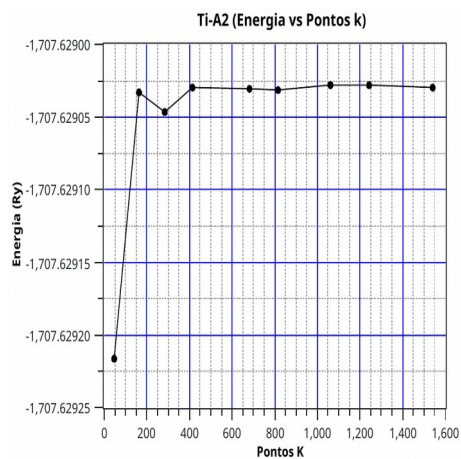


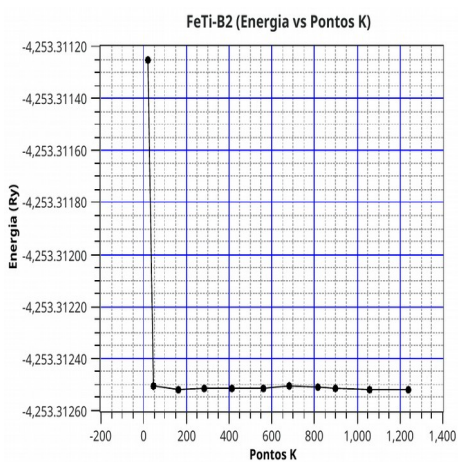
Figura 2-Relação entre a energia vs raio de *muffin-tin* vezes Kmax (RKMAX) (a) Fe-A2 (b) Ti-A2 (c) FeTi-B2 (d) FeTi-B32 (e) FeTi₃-D03 (f) Fe₃Ti-D03



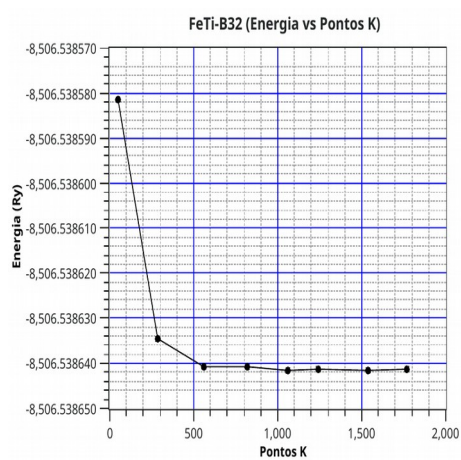
(a)



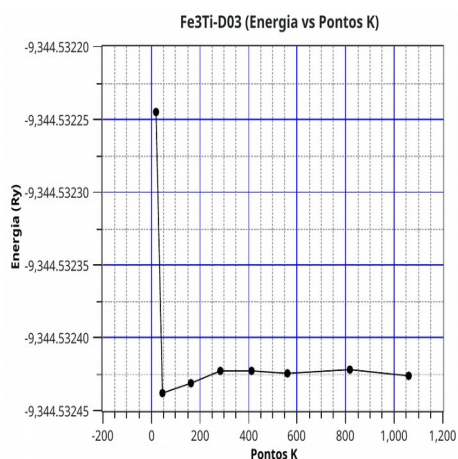
(b)



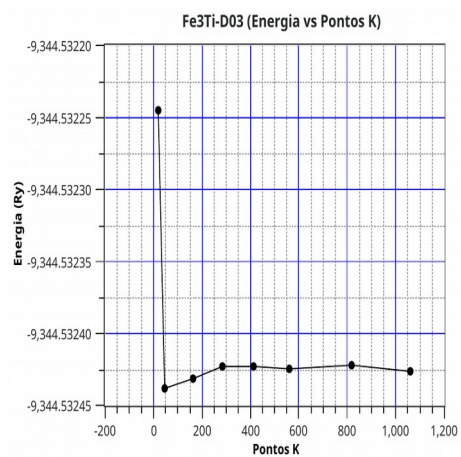
(c)



(d)

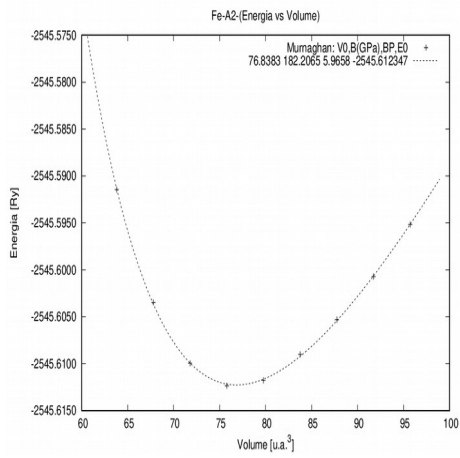


(e)

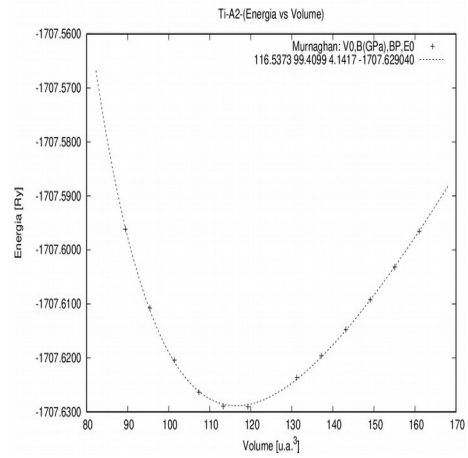


(f)

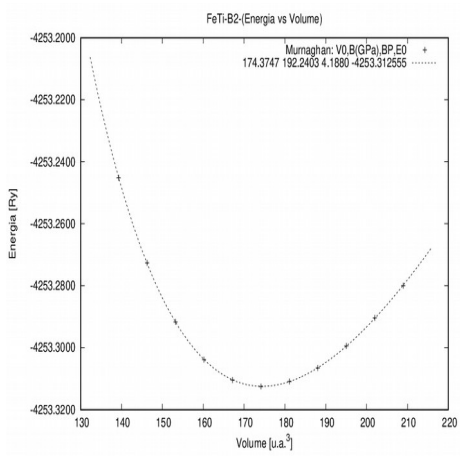
Figura 3- Energia em função do número de ondas (pontos K) para a zona de Brillouin: (a) Fe-A2 (b) Ti-A2 (c) FeTi-B2 (d) FeTi-B32 (e) FeTi₃-D03 (f) Fe₃Ti-D03



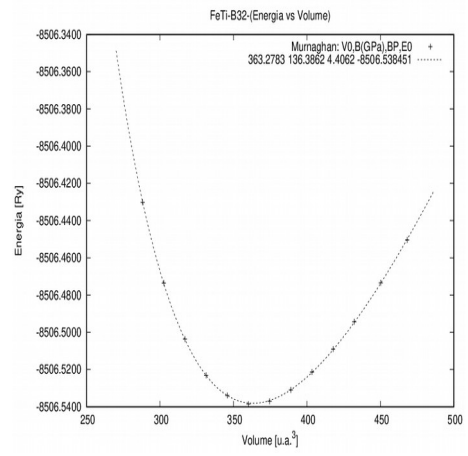
(a)



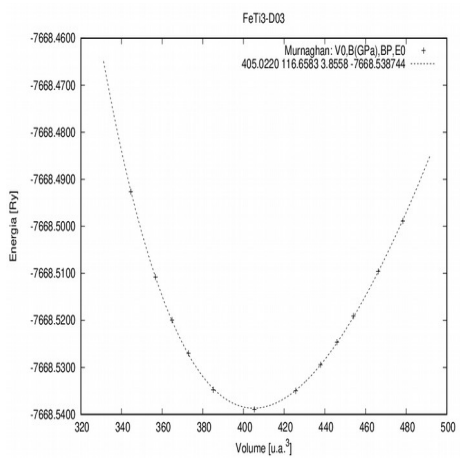
(b)



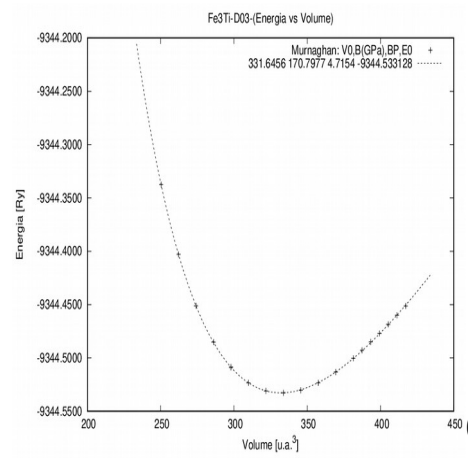
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4- A dependência da energia total em relação ao volume da célula unitária para: (a) Fe-A2 (b) Ti-A2 (c) FeTi-B2 (d) FeTi-B32 (e) FeTi₃-D03 (f) Fe₃Ti-D03

Tabela 1 - Elementos desordenados e ordenados com sua respectiva designação *Strukturbericht*, seu símbolo *Pearson* e parâmetro de rede (P.R.) em unidades atômicas (1.u.a. = 0.5291772108x10⁻¹⁰m)

Estrutura	Número	Espaço de grupo	Protótipo	P.R.
Ti - A1	225	Fm $\bar{3}$ m	Cu	6.15411
Fe - A2	229	Im $\bar{3}$ m	W	5.35635
FeTi - B2	221	Pm $\bar{3}$ m	CsCl	5.58677
FeTi - B32	227	Fd $\bar{3}$ m	NaTi	11.32660
FeTi ₃ - D0 ₃	225	Fm $\bar{3}$ m	AlFe ₃	11.74482
Fe ₃ Ti - D0 ₃	225	Fm $\bar{3}$ m	AlFe ₃	10.98782

Tabela 2 - Posição dos átomos na célula unitária. Multiplicidade na célula do átomo (MULT)

Estrutura	Número do átomo	X	Y	Z	Átomo	MULT
Ti - A2	1	0	0	0	Ti	1
Fe - A2	1	0	0	0	Fe	1
FeTi - B2	1	0	0	0	Fe	1
	2	0.5	0.5	0.5	Ti	1
FeTi - B32	1	0.125	0.125	0.125	Fe	2
	2	0.375	0.375	0.375	Ti	2
FeTi ₃ - D0 ₃	1	0	0	0	Ti	1
	2	0.5	0.5	0.5	Fe	1
	3	0.25	0.25	0.25	Ti	2
Fe ₃ Ti - D0 ₃	1	0	0	0	Ti	1
	2	0.5	0.5	0.5	Fe	1
	3	0.75	0.75	0.75	Fe	2

Tabela 3 - Volume mínimo medido em unidades atômicas (V_0); Módulo da elasticidade (B) em GPa; Derivada do módulo da elasticidade em relação a pressão (B'); Energia Total otimizada (E_T) medida em Rydberg.

Estrutura	V_0	B(GPa)	B'	E_T
Ti - A2	116.5353	99.4099	4.1417	-1707.62927057
Fe - A2	76.8383	182.2065	5.9658	-2545.61284409
FeTi - B2	174.3747	192.2403	4.1880	-4253.31251037
FeTi - B32	363.2783	136.3862	4.4062	-8506.53871557
FeTi ₃ - D0 ₃	405.0220	116.6583	3.8558	-7668.53882309
Fe ₃ Ti - D0 ₃	331.6456	170.7977	4.7154	-9344.53242092

Tabela 4 - Parâmetro de rede a_0 (Å), módulo da elasticidade B (GPa) para o FeTi-B2.

Estrutura	Parâmetro de rede a_0	B (GPa)
FeTi-B2		
experimental[25]	2.98	189
Calculado	3.00514	192.2403
Zhi-Sheng Nong[25]	2.953	175.11
L.-F.Zhu [24]	2.95	192

3.2 Propriedades Magnéticas

Na Tabela 5 são apresentados os momentos magnéticos nos sítios de Fe para todas as estruturas estudadas, conjuntamente com o momento magnético total (MMT) na célula unitária e o momento magnético por átomo (MMTA).

Pablo Guillermo Gonzales-Ormeño [19] apresenta que o momento magnético para o Ti-A2, FeTi-B2 são nulos, o que está em total concordância com os resultados encontrados para essas estruturas na Tabela 5. Os resultados obtidos para a estrutura B2, além de concordarem com o trabalho de Gonzalo-ormeño, ainda são balizados pelo resultado experimental apresentado por Q. Samara em [26] indicando que esta estrutura é paramagnética. Para o Fe-A2 Gonzalo-Ormeño encontrou $\mu_{-(Fe)} = 2.23 \mu_B$, de modo o erro relativo percentual do valor que ele obteve para o que encontramos foi de 0,71% e Samara em [26] apresentou o resultado experimental $\mu_{-(Fe)} = 2.22 \mu_B$ o qual implica um erro relativo percentual de 0,26% em relação ao valor experimental. Para a estrutura B32 Gonzalo-Ormeño obteve o valor de $\mu_{-(FeTi)} = 2.19 \mu_B$ o que dá um erro percentual de 2,4% em relação ao momento magnético total na célula unitária que calculamos. Para a estrutura DO_3 rica em Fe Gonzalo-ormeño obteve $\mu_{-(Fe3Ti)} = 5.18 \mu_B$ o que em comparação com nossos resultados apresenta um erro relativo percentual de 0,79%.

Há uma discordância com relação a estrutura DO_3 rica em Ti, como discutido na sessão de propriedades estruturais a construção das células unitárias possuem estruturas distintas a estrutura apresentado por Gonzalo-Ormeño exige mais energia para se manter estável e o comportamento magnético dela é paramagnético. Encontramos para essa estrutura ($FeTi_3-DO_3$) que ela é ferromagnética com momento magnético no valor de $\mu_{-(FeTi3)} = 2.38271 \mu_B$ este resultado está em concordância com o apresentado por Rebaza [22] que obteve o valor de $\mu_{-(FeTi3)} = 2.36 \mu_B$. Nosso resultado apresenta um erro percentual de 0,96% nos momentos magnéticos para as estruturas DO_3 rica em Ti em relação há [22].

Tabela 5 - Momento magnético totais nas células (MMT) e momento magnético total por átomo (MMTA) em magneton de Bohr (μ_B), nos sítios de Ferro na posição 1 e na posição 2 se existir.

Estrutura	001	002	MMT	MMTA
Ti - A2	0	-	0	0
Fe - A2	2.21417	-	2.17423	2.17423
FeTi - B2	0	0	0	0

FeTi - B32	1.93248	-	2.24259	1.121295
FeTi ₃ - D0 ₃	-0.52221	-	2.38271	0.794236
Fe ₃ Ti - D0 ₃	1.84178	2.41466	5.13909	1.71303

3.3 Propriedades Hiperfinas

Compreende-se, de forma sucinta, que *interações hiperfinas* são as que envolvem multipolos magnéticos e elétricos nucleares. Estes momentos de multipolos, interagem com campos elétricos e magnéticos, independente de estes serem gerados dentro da matéria condensada ou terem sido gerados por fontes externas. Estas interações dão origem ao *espectro hiperfino*[27].

O campo magnético hiperfino foi obtido para cada esfera de muffin-tin que representa o sítio local das respectivas estruturas estequiométricas estudadas e o resultado é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Campo hiperfino magnéticos totais (B_{HFF}) em kGauss por sítio

Estrutura	$B_{\text{HFF-1}}$	$B_{\text{HFF-2}}$	$B_{\text{HFF-3}}$
Ti - A2	-0.113	-	-
Fe - A2	-311.561	-	-
FeTi - B2	0	0	-
FeTi - B32	-89.963	-124.272	-
FeTi ₃ - D0 ₃	-68.801	5.173	119.685
Fe ₃ Ti - D0 ₃	-90.738	-270.163	-185.409

Em seu artigo [26] Samara obteve o campo magnético hiperfino no sítio de ferro como sendo $B_{\text{HFF}}(\text{Fe}) = -321\text{kOe} = -321\text{kGauss}$ o que dá um erro relativo percentual de 2.94%. Os sinais negativos indicam que o campo magnético hiperfino está no sentido oposto ao do momento magnético. O resultado do campo magnético hiperfino para a estrutura B2 é nulo, sendo consistente com o resultado experimental [26] indicando que esta liga é não-magnética.

Em física atômica, molecular e do estado sólido, o gradiente de campo elétrico (EFG) mede a taxa de mudança do campo elétrico em um núcleo atômico gerado pela distribuição de cargas eletrônicas bem como pela contribuição dos outros núcleos pertencentes ao sistema. O EFG acopla-se ao momento de quadrupolo elétrico nuclear dos núcleos quadrupolares para gerar um efeito que pode ser medido usando vários métodos espectroscópicos, como ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de microondas, elétron ressonância paramagnética (EPR, ESR), ressonância nuclear de quadrupolo (NQR), espectroscopia Mössbauer ou correlação angular perturbada (PAC). O EFG é diferente de zero apenas se as cargas ao redor do núcleo violarem a simetria cúbica e, portanto, geram um campo elétrico não homogêneo na posição do núcleo.

Foi detectado nos resultados para a estrutura FeTi-B2 a existência do gradiente de campo elétrico (EFG) para os dois sítios. Estes são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – O gradiente de campo Elétrico (EFG) são dados por 10^{+21} V/m².

Estrutura	EFG-1	EFG-2	EFG-3
Ti - A2	-	-	-
Fe - A2	-	-	-
FeTi - B2	0.09755	-0.00422	-
FeTi - B32	-	-	-
FeTi ₃ - D0 ₃	-	-	-
Fe ₃ Ti - D0 ₃	-	-	-

3.4 Energias de Formação

A Tabela 8 mostra as energias de formação calculadas para as estruturas estequiométricas ordenadas estudadas neste trabalho em Rydberg por mol.

Kellou et al| [28] obtiveram para a liga estequiométrica ordenada FeTi-B2 a energia de formação $F_E = -0.476$ eV = -0,034985342 Ry, comparando o valor obtido por Kellou com o

resultado que obtivemos para a estrutura B2 temos um erro relativo percentual no valor de aproximadamente 0.61%. Nosso dado está em excelente concordância com o dado apresentado por Kellou..

As energias de formação são calculadas usando as energias totais E_T apresentadas na Tabela 3, obedecendo há fórmula:

$$F_E = \frac{E_{T_{Fe-Ti}} - n_1(E_{T_{Fe-A2}}) - n_2(E_{T_{Ti-A2}})}{n_1 + n_2}$$

Utilizando os dados da Tabela 3 para a Energia Total (E_T) preenchemos a segunda coluna da Tabela 8 com o uso da fórmula acima. A terceira coluna foi preenchida utilizando os dados para a energia que Gonzales-Ormeño apresentou no artigo [19]. Podemos ver que para as estequiometrias FeTi-B2, Feti-B32 e Fe₃Ti-DO₃ há uma concordância ótima entre os dois trabalhos, o nosso e o dele, com o erro relativo percentual estando dentro do intervalo entre 1.75% e 5.07%. A estrutura estequiométrica DO₃ rica em Ti é a única que foge desse intervalo apresentando um erro percentual de 20%, tendo sido já discutido anteriormente.

Tabela 8 – Energia de formação (F_E) em Rydberg/mol para as estequiometrias ordenadas.

Estrutura	F_E -calculado	$F_{E[19]}$	Er%
FeTi-B2	-0.0351979	-0.0335	5.06
FeTi-B32	-0.0136216	-0.01315	3.59
FeTi ₃ -DO ₃	-0.00954182	-0.00795	20.0
Fe ₃ Ti-DO ₃	-0.0161545	-0.015875	1.76

4. CONCLUSÃO

Utilizamos com sucesso o código WIEN2K, que é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) e o esquema de Kohn-Sham desta teoria com FP-APW+lo, para, utilizando cálculos *ab-initio*, descrever as propriedades da liga intermetálica constituída das estequiometrias Fe-Ti. Obtivemos propriedades estruturais tais como: o parâmetro de rede e o módulo da elasticidade para as estruturas estequiométricas Fe-A2 e Ti-A2 e para as estruturas estequiométricas ordenadas FeTi-B2, FeTi-B32, FeTi₃-D0₃ e Fe₃Ti-D0₃. Em todos os casos os erros relativos percentuais foram extremamente baixos dando uma concordância com a literatura excelente.

Mostramos que as propriedades estruturais, magnéticas, hiperfinas e a energia de formação obtidas das ligas intermetálicas estequiométricas Fe-Ti obtidas via cálculos *ab-initio* utilizando o cálculo de estrutura eletrônica usando o método FP-APW+lo com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) na estrutura do DFT possui concordância com os dados da literatura com um erro relativo extremamente baixo para todas as grandezas físicas simuladas.

A metodologia apresentada para a descrição das propriedades de intermetálicos via cálculos *ab-initio* se mostrou uma alternativa viável, rápida, barata e precisa para simular elementos e ligas intermetálicas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS-CL) por nos proporcionar este momento de reflexão durante a graduação. Também um agradecimento especial ao Professor Dr. Ney Sodré por me acompanhar durante todo o processo de desenvolvimento e escrita deste trabalho. À minha família por todo suporte emocional e financeiro. A Intel por nos ceder os compiladores e as bibliotecas matemáticas utilizadas nos desenvolvimentos do trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- [01] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at <http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>).
- [02] J. P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996), pp. 3865–3868.
- [03] G. Sauthoff, Intermetallics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KgaA, Weinheim, New York, 1995, ISBN 3-527-29320-5.
- [04] H. Ohtani, N. Hanaya, M. Hasebe, S. I. Teraoka, and M. Abe, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 30, 147 (2006).
- [05] J. Yamashita and S. Asano, *Prog. Theor. Phys.* 48, 2129 (1972).
- [06] D. A. Papaconstantopoulos and D. J. Nagel, *Int. J. Quantum Chem.* S5, 515 (1972).
- [07] D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* 11, 4801 (1975).
- [08] G. N. Kamm, *Phys. Rev. B* 12, 3013 (1975).
- [09] E. A. Starke, C. H. Cheng, and P. A. Beck, *Phys. Rev.* 126, 1746 (1962).
- [10] E. V. Mielczarek and W. Winfree, *Phys. Rev. B* 11, 1026 (1975).
- [11] E. Källne, *J. Phys. F* 4, 167 (1974).
- [12] J. H. Weaver and D. T. Peterson, *Phys. Rev. B* 22, 3624 (1980).
- [13] W. J. Buehler and R. C. Wiley, *Trans. Am. Soc. Met.* 55, 268 (1962).
- [14] F. E. Wang, W. J. Buehler, and S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* 36, 3232 (1965).
- [15] R. Eibler, J. Redinger, and A. Neckel, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, 1533 (1987).
- [16] A. Kellou, Z. Nabi, A. Tadjer, N. Amrane, N. Fenineche, and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 239, 389 (2003).
- [17] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.* 13, 218 (1974).
- [18] P. BLAHA , K. SCHWARZ, G. K. H. MADSEN, D. KVASNICKA, AND J. LUITZ, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2

- [19] Pablo Guillermo Gonzales-Ormeño, Cláudio Geraldo Schön, Electron theoretical investigation of the stability of the B2-TiFe compound, *Journal of alloys and Compounds*, 470, (2009), 301-305
- [20] P. E. BLÖCHL , O. JEPSEN , AND O. K. ANDERSEN, Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 49 (1994), pp. 16223–16233.
- [21] R. Eibler, J. Redinger and A. Neckel, Electronic structure, chemical bonding and spectral properties of the intermetallic compounds FeTi, CoTi and NiTi, *J. Phys. F:Met. Phys.* 17 (1987) 1533-1559.
- [22] A.V. Gil Rebaza, Victoria I. Fernandez, Luiz T. F. Eleno, L. Errico, Cláudio G. Schön, Helena M. Petrilli, Influence of the Exchange-Correlation Functional on the Energy of Formation and Magnetic Behavior of Binary DO₃ Intermetallic Compounds FeM₃ (M = Ti, Zr, Hf), *J. Phase Equilib. Diffus.* (2017), 38:231-237.
- [23] F. D. MURNAGHAN, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30 (1944), pp. 244–247.
- [24] L. F. Zhu et al., First-principles study of the thermodynamic and elastic properties of eutectic Fe-Ti alloys, *Acta Materialia*, 60, (2012) 1594 – 1602.
- [25] L. F. Zhu, M. Friak, A. Udyansky, D. Ma, A. Schlieter, U. Kühn, J. Eckert, Ab-initio based study of finite-temperature structural, elastic and thermodynamic properties of FeTi, *Intermetallics*, 45, (2014) 11-17.
- [26] Q. Samara, A. I. Al-Sharif and S. H. Mahmood, On the magnetic properties and hyperfine fields in Fe-containing alloys: A theoretical study, *phys. Stat.sol. (c)* 3, N^o.9, (2006) 3285 - 3291
- [27] I. S. OLIVEIRA and A. P. GUIMARÃES , Interações hiperfinas, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22 (2000), pp. 353 – 359.
- [28] Kellou A, Nabi Z, Tadjer A, Amrane N, Fenineche N, Aourag H. *Phys Stat Sol (B)* (2003); 239:389 – 98.
- [29] A. KOKALJ, 2003, Vol. 28, p. 155. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.