

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES SOBRE  
MATERIAIS TERMOELÉTRICOS COM ESTRUTURA DE  
ESCUTERUDITA**

**André Luis Martinotto**

**Tese de Doutorado**  
Porto Alegre, Novembro de 2012.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES SOBRE  
MATERIAIS TERMOELÉTRICOS COM ESTRUTURA DE  
ESCUTERUDITA**

**André Luis Martinotto**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2012

# Agradecimentos

Ao Prof. Cláudio A. Perottoni, meu orientador, pela confiança depositada e, principalmente, pela amizade e por todo o seu apoio.

À Prof. Janete E. Zorzi pelo convívio e amizade. Agradeço também pelo cafezinho que nos proporcionou momentos agradáveis e de descontração.

À todos os colegas do IMC-UCS e do PGMAT-UCS pela amizade demonstrada ao longo desses anos. Em especial gostaria de agradecer ao Vanius, a Luciana, ao Cassol e ao Felipe por toda a ajuda prestada e pelos trabalhos que desenvolvemos em conjunto.

Ao CCTI-UCS, que permitiu a utilização dos computadores dos laboratórios de ensino para a realização de cálculos computacionais.

Ao CESUP-UFRGS, pela disponibilização dos recursos computacionais que tornaram viável a conclusão desse trabalho.

Aos professores e funcionários do PGMAT-UCS e do PGCIMAT-UFRGS.

À minha família, em especial aos meus pais Helena e Adelar, por todo o apoio e incentivo dado ao longo dos meus estudos. Sem vocês nada disso seria possível.

À Gisele pelo seu apoio, carinho e, principalmente, pela sua infinita paciência diante das intermináveis horas que passei conectado remotamente a *clusters* de computadores.

# Artigos Publicados

- Martinotto, A. L.; Gava, V.; Perottoni, C. A. The influence of pressure and transition-metal (TM= Fe,Co) on the lanthanum bare frequency in  $\text{LaTM}_4\text{Sb}_{12}$ . *Phys. Rev. B*, 81, 2010.<sup>1</sup> Cópia do artigo encontra-se no Apêndice C.

Além disso, trabalhos realizados utilizando a infraestrutura de *grid* implementada como parte deste trabalho resultaram em 3 artigos publicados:

- Martinotto, A. L.; Jornada, F. H.; Cassol, L. A.; Gava, V.; Dorneles, R. V.; Perottoni, C. A. Generation of continuous random networks by simulated annealing. *In The 23th Annual ACM Symposium on Applied Computing*, 2008.<sup>2</sup>
- Jornada, F. H.; Gava, V.; Martinotto, A. L.; Cassol, L. A.; Perottoni, C. A. Modeling custom amorphous carbon structures with simulated annealing. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 2010.<sup>3</sup>
- Gava, V.; Martinotto, A. L.; Perottoni, C. A. First-principles mode Grüneisen parameters and negative thermal expansion in  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, 109, 2012.<sup>4</sup>

# Sumário

<b>Artigos Publicados</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Materiais Termoelétricos</b>	<b>5</b>
2.1 Escuteruditas . . . . .	8
2.2 Reação de auto-inserção na escuterudita $\text{CoSb}_3$ . . . . .	11
<b>3 Simulação Computacional</b>	<b>14</b>
3.1 Cálculo de Primeiros Princípios . . . . .	15
3.2 Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica . . . . .	16
3.3 Combinação Linear dos Orbitais Cristalinos . . . . .	18
3.3.1 Funções Gaussianas . . . . .	19
3.4 Base de Ondas Planas . . . . .	21
3.4.1 Pseudopotenciais . . . . .	21
3.5 Equações de Estado de Sólidos . . . . .	22
3.5.1 Equação de Estado de Murnaghan . . . . .	23
3.6 Frequência Vibracional e Parâmetro de Deslocamento Atômico . . . . .	24
3.6.1 NEB - <i>Nudged Elastic Band</i> . . . . .	26
<b>4 Metodologia</b>	<b>28</b>
4.1 Influência dos átomos da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$ . . . . .	30
4.1.1 Otimização das Funções Base . . . . .	31

4.1.2	Condições de Cálculo . . . . .	32
4.1.3	Otimização da Estrutura e Cálculo do Módulo Volumétrico . . . . .	34
4.1.4	Cálculo da Frequência Vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$ . . . . .	34
4.2	Reação de Auto-Inserção no $\text{CoSb}_3$ . . . . .	36
4.2.1	Cálculo da Energia de Ativação . . . . .	36
4.2.2	Cálculo da Frequência Vibracional do Antimônio Hóspede na fase $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>43</b>
5.1	Influência dos átomos da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracio- nal do Íon $\text{La}^{+3}$ em $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	43
5.1.1	Funções Base . . . . .	44
5.1.2	Parâmetros de Rede e Posições Atômicas . . . . .	46
5.1.3	Efeito da Pressão sobre a Estrutura Cristalina . . . . .	47
5.1.4	Frequência Vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$ . . . . .	51
5.2	Reação de Auto-Inserção no $\text{CoSb}_3$ . . . . .	55
5.2.1	Estruturas do $\text{CoSb}_3$ e $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ em diferentes pressões . . . . .	55
5.2.2	Variação da Energia de Ativação da Reação de Auto-Inserção com a Pressão . . . . .	57
5.2.3	Frequência Vibracional do Sb Hóspede no $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>64</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>65</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>78</b>
	Apêndice A: Arquivo de entrada para o programa $\text{ld1.x}$ da suite Quantum-Espresso	79
	Apêndice B: Arquivo de entrada para o programa GULP . . . . .	80
	Apêndice C: Artigo Publicado . . . . .	81

# Lista de Figuras

2.1	Evolução do fator de mérito termoelétrico à temperatura ambiente, ao longo das últimas décadas. . . . .	6
2.2	Representação da cavidade em torno do íon $\text{La}^{+3}$ (esfera verde) formada pelos átomos de antimônio (esferas azuis), ferro/cobalto (esferas vermelhas), na escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ . . . . .	8
2.3	Condutiva térmica da rede das escuteruditas $\text{CoSb}_3$ , $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ e $\text{CeFe}_4\text{CoSb}_{12}$ . Adaptado de Sales et al. <sup>5</sup> . . . . .	10
2.4	Dependência do volume da cela unitária da escuterudita $\text{CoSb}_3$ com a pressão. Símbolos abertos e cheios representam dados obtidos com a pressão aumentando e diminuindo, respectivamente. As linhas sólida e tracejada representam, respectivamente, o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados até 20 GPa e a todo o conjunto de dados obtido com a pressão aumentando. A linha pontilhada serve de guia para os olhos através dos dados obtidos com a redução da pressão. O hexágono a $P = 0$ representa o volume de uma amostra previamente submetida a 35 GPa, na câmara de bigornas de diamante, tal como medido à pressão ambiente no LNLS (Campinas, SP). . . . .	12
3.1	Ilustração do caminho da reação: a) caminho inicial proposto e b) caminho final relaxado pelo método NEB. . . . .	27
4.1	À esquerda: <i>cluster</i> de 21 computadores instalado no CCTI/UCS. À direita: <i>cluster</i> de 11 computadores instalado no Laboratório de Física/UCS. . . . .	28
4.2	<i>Cluster</i> Gauss do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP - Porto Alegre). . . . .	30
4.3	Estrutura lógica de acordo com a qual os cálculos <i>ab initio</i> foram realizados na primeira parte deste trabalho. . . . .	31

4.4	Gráfico esquemático mostrando a variação da energia total em função do deslocamento do íon lantânio . . . . .	35
4.5	Estrutura lógica de acordo com a qual os cálculos a respeito da reação de auto-inserção no composto $\text{CoSb}_3$ foram executados. . . . .	37
4.6	Estrutura da cavidade relaxada utilizando um potencial interatômico de dois corpos do tipo harmônico. As esferas azuis correspondem aos átomos de antimônio e as esferas vermelhas aos átomos de cobalto. . . . .	38
4.7	Estrutura lógica com os passos executados para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede na fase $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . . . . .	39
5.1	Energia total vs volume da cela primitiva para as escuteruditas $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	48
5.2	Dependência com a pressão dos parâmetros $y$ e $z$ ( $\text{Sb}$ : $24g - 0, y, z$ ) nas escuteruditas $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . As linhas contínua e tracejada são um guia para os olhos. . . . .	49
5.3	Representação dos octaedros em torno do íon lantânio nas escuteruditas $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	49
5.4	Variação da energia total vs deslocamento do íon lantânio para os compostos $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , à (a) 0 GPa e (b) 1 GPa. As curvas correspondem a um ajuste de um polinômio de segunda e de quarta ordem aos dados. Observa-se uma maior anarmonicidade no potencial da escuterudita $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ em ambas as pressões. Em (c), tem-se a variação da energia total vs deslocamento do íon lantânio para os compostos $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , à (a) 0 GPa e (b) 1 GPa. As curvas correspondem a um ajuste de um polinômio de quarta ordem aos dados. . . . .	52
5.5	Variação da frequência vibracional do íon $\text{La}^{+3}$ em função da distância La-Sb. A linha contínua corresponde ao ajuste de uma equação linear aos dados. . . . .	54
5.6	Estrutura cristalina da cavidade do $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ em diferentes pressões. As esferas azuis correspondem aos átomos de antimônio, as esferas vermelhas aos átomos de cobalto e a esfera verde ao átomo de antimônio no interior da cavidade. . . . .	56
5.7	Variação da barreira energética da reação de auto-inserção $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ em função da pressão. . . . .	58



- 5.8 Representação da estrutura cristalina do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a 0 GPa. As esferas azuis correspondem aos átomos de antimônio, as esferas vermelhas aos átomos de cobalto e o átomo verde ao átomo de antimônio no interior da cavidade. 61
- 5.9 Variação da energia total vs deslocamento do átomo hóspede de Sb no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  ao longo das direções (a)  $[111]$ , (b)  $[0\bar{1}1]$  e (c)  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . As linhas cheia e tracejada correspondem a um ajuste de um polinômio de quarta ordem e um potencial de Morse aos dados, respectivamente. . . . . 62

# Lista de Tabelas

3.1	Funções gaussianas representando diferentes orbitais em termos dos parâmetros $l, m$ e $n$ . . . . .	20
4.1	Energia total por cela primitiva do $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (em unidades atômicas) em função dos parâmetros relativos às tolerâncias e à densidade de pontos na rede recíproca . . . . .	33
5.1	Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas $s$ , $p$ e $d$ para o átomo de lantânio nas escuteruditas $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	44
5.2	Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas $s$ , $p$ e $d$ para o átomo de ferro na escuterudita $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	45
5.3	Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas $s$ , $p$ e $d$ para o átomo de cobalto na escuterudita $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	45
5.4	Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas $s$ , $p$ e $d$ para o átomo de antimônio nas escuteruditas $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	46
5.5	Parâmetro de rede e parâmetros livres do Sb (sítio 24g - $0, y, z$ ) em algumas escuteruditas. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas estimadas na última casa decimal. . . . .	47
5.6	Módulo volumétrico de algumas escuteruditas ternárias. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas estimadas na última casa decimal. . . . .	48
5.7	Comparação entre o módulo volumétrico da cela unitária, dos poliedros de primeira coordenação $(\text{Co,Fe})\text{Sb}_6$ e da cavidade ao redor do íon $\text{La}^{+3}$ para as escuteruditas $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	50

5.8	Distâncias interatômicas (Sb-Sb e TM-Sb, TM = Fe,Co, em Å) e ângulos (intrapoliedros Sb-TM-Sb, TM = Fe,Co e interpoliedros Sb-Sb-Sb, em graus) a 0 GPa. Os valores entre parênteses correspondem à compressibilidade das ligações atômicas ( $-d \ln r/dP$ , em unidades de $10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) e às derivadas dos ângulos em relação à pressão (em unidades de $10^{-4} \text{ graus GPa}^{-1}$ ) a 0 GPa.	51
5.9	<i>Bare frequencies</i> e ADP do íon lantânio nos compostos $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	53
5.10	Expoentes (em unidades atômicas) e os coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de antimônio na escuterudita $\text{CoSb}_3$ .	59
5.11	Expoentes (em unidades atômicas) e os coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de cobalto na escuterudita $\text{CoSb}_3$ .	60
5.12	Posições atômicas da estrutura cristalina que foi utilizada para o cálculo da frequência vibracional do átomo de antimônio hóspede na fase $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .	61
5.13	<i>Bare frequencies</i> ( $\text{cm}^{-1}$ ) e ADP ( $\text{Å}^2$ ) do átomo de antimônio hóspede no $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .	63

# Resumo

Nos últimos anos tem crescido o interesse por compostos com estrutura de escuterudita, especialmente devido às suas excelentes propriedades termoelétricas. Esses compostos apresentam uma grande cavidade em torno do sítio 2a, que pode ser totalmente ou parcialmente preenchida com espécies hóspedes. O maior esforço na investigação de compostos com essa estrutura, visando aplicações termoelétricas, deve-se ao fato que os átomos inseridos na cavidade da estrutura podem vibrar, em torno de sua posição de equilíbrio, de maneira quase que completamente descorrelacionada das vibrações do restante da estrutura, provocando uma redução na condutividade térmica e tornando esses compostos excelentes candidatos para aplicação em dispositivos termoelétricos.

A alteração da estrutura da cavidade, bem como a aplicação de altas pressões em escuteruditas ternárias, possibilita uma alteração da frequência vibracional da espécie hóspede e, conseqüentemente, da condutividade térmica desses compostos. Dentro desse contexto, neste trabalho foi realizado um estudo, a partir de cálculos de primeiros princípios, visando verificar a influência dos átomos pertencentes à cavidade sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . A substituição dos átomos de Fe por Co na estrutura da cavidade provocou um aumento na frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  de 76 para 98  $\text{cm}^{-1}$ . A influência da substituição dos átomos de Fe por Co sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  é indireta, pois verificou-se que a frequência vibracional desse íon é linearmente dependente da distância La-Sb que, por sua vez, é afetada pela substituição de Fe por Co.

Além disso, realizou-se um estudo sobre o efeito da pressão sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . A partir deste estudo observou-se que o aumento da pressão, mesmo que moderado, apresenta um efeito mensurável na frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$ . A aplicação de uma pressão de apenas 1 GPa provocou um aumento na frequência de 3,1  $\text{cm}^{-1}$  e 2,2  $\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ ,

respectivamente. O efeito da pressão na frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  e, consequentemente, no parâmetro de deslocamento atômico (ADP - *atomic displacement parameter*), abre a possibilidade do uso de pressões moderadas como uma forma de atuar controladamente sobre a condutividade térmica de escuteruditas ternárias e outros compostos termoelétricos de estrutura aberta.

Posteriormente, realizou-se um estudo sobre o efeito da aplicação de altas pressões no composto  $\text{CoSb}_3$ . Esse estudo tem como principal objetivo investigar a reação de auto-inserção exibida pelo  $\text{CoSb}_3$  em altas pressões. Esse efeito consiste no colapso de átomos de antimônio para o interior da cavidade da estrutura da escuterudita, que assume a forma  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . Essa reação, inédita na literatura, foi descoberta por Kraemer et al<sup>6,7</sup> e recentemente observada em outras escuteruditas binárias.<sup>8</sup>

Para o estudo da reação de auto-inserção no  $\text{CoSb}_3$ , a estrutura da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi otimizada em diferentes pressões. Após, foi calculada a energia de ativação da reação de auto-inserção em diferentes pressões, usando-se o método NEB (*Nudged Elastic Band*). Observou-se uma diminuição na barreira energética da reação de auto-inserção com o aumento da pressão. Mais especificamente, os valores calculados para a energia de ativação da reação de auto-inserção a 0, 20 e 40 GPa foram, respectivamente, de 5,6, 2,9 e de 1,6 eV. A redução da energia de ativação com o aumento da pressão é compatível com a observação experimental da formação dessa fase acima de 20 GPa, à temperatura ambiente.

Os valores obtidos para o ADP do átomo de Sb hóspede na fase de auto-inserção  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , nas direções  $[0\bar{1}1]$ ,  $[111]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$ , foram, respectivamente, de  $0,00139 \text{ \AA}^2$ ,  $0,00122 \text{ \AA}^2$  e  $0,00119 \text{ \AA}^2$ . Os valores calculados são semelhantes aos valores de  $0,00162 \text{ \AA}^2$  e  $0,00124 \text{ \AA}^2$  que foram calculados para o íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas ternárias  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .<sup>1,9,10</sup> Assim, é de se esperar que a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  apresente uma redução na condutividade térmica por fônons, compatível com o observado em outras escuteruditas ternárias. Espera-se ainda que os defeitos gerados pela migração do átomo de Sb para o interior da cavidade contribuam para uma redução ainda maior na condutividade térmica por fônons e, consequentemente, para um aumento no fator de mérito termoelétrico da fase de auto-inserção.

# Abstract

In recent years, interest has grown for compounds with skutterudite structure, especially due to its excellent thermoelectric properties. These compounds exhibit a large cavity around the 2a site, which can be totally or partially filled with guest species. The major effort in the investigation of the skutterudite material, particularly for thermoelectric applications, centers on the fact that the atoms inserted into the cage rattle around their equilibrium position with large amplitudes, promoting a reduction in thermal conductivity and making these compounds excellent candidates for use in thermoelectric devices.

Modifications in the cavity structure as well as applying pressure in ternary skutterudites change the vibrational frequencies of the guest species and, consequently, the thermal conductivity of these compounds. In this context, in this work it was carried out a study, based on first-principles calculations, to verify the influence of substituting Fe for Co on the La vibrational frequency in the filled ternary skutterudites  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Substituting Fe for Co in the cage framework caused an increase in La vibrational frequency from around 76 to 98  $\text{cm}^{-1}$ . The influence of substituting Fe for Co in La vibrational frequency is indirect, as it was found that the La vibrational frequency is linearly dependent on the La-Sb distance, which in turn is affected by substituting Fe for Co.

Furthermore, a study was conducted to evaluate the effect of pressure on the La vibrational frequency in  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . In this study it was observed that an increase in pressure, even moderate, have a measurable effect on the La vibrational frequency. An increase of only 1 GPa causes an increase in frequency of 3.1  $\text{cm}^{-1}$  and 2.2  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively. The effect of pressure on the La vibrational frequency and, consequently, on the atomic displacement parameter, points to the possibility of using even moderate pressures as a way to act controllably on the lattice thermal conductivity of ternary skutterudites and other similar open framework thermoelectric materials.

A study on the effect of the application of high pressures on the  $\text{CoSb}_3$  skutterudite

was also carried out. This study aims to investigate the pressure-induced self-insertion reaction of  $\text{CoSb}_3$ . This reaction occurs due to the self-insertion of Sb atoms into the cages of  $\text{CoSb}_3$ , which takes the form  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . This reaction, unprecedented in the literature, was discovered by Kraemer et al<sup>6,7</sup> and was also recently observed in other binary skutterudites.<sup>8</sup>

To study the pressure-induced self-insertion reaction of  $\text{CoSb}_3$ , the structure of the phase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  was optimized at different pressures. After, the activation energy of the self-insertion reaction was estimated at different pressures, using the NEB (*Nudged Elastic Band*) method. There was a decrease in the energy barrier for the self-insertion reaction with increasing pressure. More specifically, the calculated values for the activation energy of the self-insertion reaction at 0, 20 e 40 GPa were 5.6, 2.9 and 1.6 eV, respectively. The reduction of activation energy with increasing pressure is compatible with the experimental observation of the formation of this phase at pressures greater than 20 GPa at room temperature.

Finally, the vibrational frequency and the ADP of guest Sb in  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  at room pressure were calculated. The values obtained for the ADP of the guest Sb atom in the directions  $[0\bar{1}1]$ ,  $[111]$  and  $[2\bar{1}1]$  were  $0.00139 \text{ \AA}^2$ ,  $0.00122 \text{ \AA}^2$  and  $0.00119 \text{ \AA}^2$ , respectively. The calculated values are similar to the values ( $0.00162 \text{ \AA}^2$  and  $0.00124 \text{ \AA}^2$ ) that were calculated for La in the ternary skutterudites  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Thus, it is expected that  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  exhibits a reduced phonon thermal conductivity, compatible to that observed in other ternary skutterudites. Moreover, it is expected that the defects created by the collapse of some framework Sb atoms into the cages contribute to a further reduction in the phonon thermal conductivity, thus increasing the thermoelectric figure of merit of  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

# Capítulo 1

## Introdução

Materiais termoelétricos têm sido empregados em uma variedade de aplicações relacionadas à refrigeração de estado sólido e à geração de energia elétrica em pequena escala. Por exemplo, a utilização desses materiais vai desde o aquecimento e o resfriamento dos bancos de carros de luxo até a geração de energia em naves espaciais.<sup>11</sup> No entanto, a expectativa inicial de utilização ampla desses materiais não se concretizou. Isso deve-se ao fato desses materiais apresentarem um custo elevado e uma eficiência relativamente baixa se comparados aos sistemas de refrigeração baseados no ciclo de compressão e expansão de um fluido refrigerante.<sup>12-14</sup>

A eficiência de um material termoelétrico pode ser expressa em termos de um fator de mérito adimensional  $ZT$ , que é diretamente proporcional ao coeficiente Seebeck e à condutividade elétrica e inversamente proporcional à condutividade térmica do material.<sup>15,16</sup> Atualmente, os melhores materiais termoelétricos comerciais possuem um  $ZT \approx 1$ . De modo a serem competitivos com as tecnologias de refrigeração convencionais, o fator de mérito dos materiais termoelétricos deve ser elevado para um valor de  $ZT \approx 3$ . Para comparação, um refrigerador doméstico possui um rendimento equivalente a um  $ZT \approx 4$ .<sup>6</sup>

Do ponto de vista físico, não existe nenhuma limitação para a obtenção de materiais termoelétricos com um valor de  $ZT \approx 3$  ou até mesmo superior.<sup>17</sup> A síntese de materiais termoelétricos com fator de mérito  $ZT \approx 3$  representaria um grande avanço tecnológico, uma vez que esses poderiam substituir, com vantagens, as soluções tradicionais. Dispositivos construídos a partir de materiais termoelétricos são mais compactos, silenciosos e não poluem o ambiente. Além disso, por não apresentarem partes móveis, não exigem manutenção e não perdem a eficiência ao longo do tempo.<sup>18</sup>



Diferentes estratégias têm sido utilizadas para elevar o fator de mérito termoelétrico ZT. Entre essas, uma que tem sido adotada com sucesso é a redução da condutividade térmica por algum mecanismo de espalhamento de fônons.<sup>14,15,19</sup> Dentre os materiais em que essa técnica tem sido usada com sucesso destacam-se os compostos de estrutura aberta, especialmente escuteruditas e clatratos.<sup>6,15,20,21</sup>

Os compostos de estrutura aberta se caracterizam pela existência de grandes cavidades na estrutura cristalina, que podem ser parcialmente preenchidas por espécies químicas (átomos ou íons) que passam a interagir com o restante da estrutura sem a formação de ligações químicas no sentido tradicional.<sup>14,22</sup> Essa espécie hóspede é frequentemente referida como "chocalhos" desde que essa tende a vibrar em torno de sua posição de equilíbrio com uma amplitude significativamente maior do que a dos demais átomos da estrutura. Essa vibração, quase que completamente descorrelacionada das vibrações do restante da estrutura, provoca um espalhamento incoerente de fônons, reduzindo a condutividade térmica da rede e, conseqüentemente, elevando o fator de mérito ZT.<sup>6,23</sup>

Devido a essa característica, foi proposto que as escuteruditas preenchidas seguem um modelo chamado *Phonon Glass and Electron Crystal*, ou seja, materiais que apresentam uma baixa condutividade térmica, similar a um sólido amorfo, e uma alta condutividade elétrica, similar à um sólido cristalino.<sup>5,14,15,24,25</sup> Evidências recentes sugerem que o modelo *Phonon Glass and Electron Crystal* não corresponde precisamente ao comportamento exibido pelas escuteruditas. De fato, estudos recentes com escuteruditas ternárias, mais especificamente com as escuteruditas  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , mostraram fortes evidências da existência de um acoplamento entre as vibrações da espécie hóspede e o restante da estrutura.<sup>26</sup> Porém, esse acoplamento entre os modos de vibração da espécie hóspede e os modos do restante da estrutura não invalida a observação de que são os átomos inseridos na cavidade da escuterudita, fracamente ligados ao *framework* da estrutura, que provocam a redução na condutividade térmica nas escuteruditas ternárias.<sup>26-28</sup>

É de se esperar que alterações no *framework* da estrutura, bem como a aplicação de pressão em escuteruditas ternárias, provoque alterações na frequência vibracional da espécie hóspede e, conseqüentemente, na condutividade térmica. Assim, o primeiro objetivo deste trabalho consistiu em explorar, através de cálculos *ab initio*, a influência dos átomos que compõem a estrutura da cavidade sobre a frequência vibracional da espécie hóspede em escuteruditas ternárias. Realizou-se ainda um estudo sobre o efeito da pressão sobre a frequência vibracional da espécie hóspede, de modo a verificar a possibilidade do uso da

pressão como um mecanismo para a alteração controlada da condutividade térmica nesse tipo de composto.

O segundo objetivo deste trabalho consistiu em avaliar, por meio de cálculos *ab initio*, o efeito da aplicação de altas pressões na escuterudita  $\text{CoSb}_3$ . Esse estudo foi motivado por um fenômeno descoberto por Kraemer et al.<sup>7</sup> Quando o composto  $\text{CoSb}_3$  é submetido a pressões superiores a 20 GPa, à temperatura ambiente, a curva pressão-volume apresenta uma histerese, tal que a fase recuperada à pressão ambiente apresenta um volume molar maior do que o da fase de partida.

Evidências sugerem que esse fenômeno ocorre devido à auto-inserção de átomos de antimônio no interior da cavidade da estrutura.<sup>6,7,28</sup> Em altas pressões, um átomo de antimônio da cavidade migra para o interior da cavidade, deixando uma vacância no *framework* desta estrutura. A pressão química exercida por este átomo no interior da cavidade faz com que a fase assim obtida (que pode ser descrita como  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ ) tenha volume molar maior, à pressão ambiente, do que a fase  $\text{CoSb}_3$  de partida. Evidências adicionais dessa transição de fase também foram obtidas em pressões inferiores (7,7 GPa), em altas temperaturas (550°C).<sup>6,7</sup> Recentemente, a mesma reação de auto-inserção foi observada por pesquisadores japoneses em um estudo com as escuteruditas  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{RhSb}_3$  e  $\text{IrSb}_3$ .<sup>8</sup>

A transição de fase exibida pelo  $\text{CoSb}_3$  em altas pressões pode ser de interesse tecnológico, pois com a migração do átomo de antimônio para o interior da cavidade é possível que haja um aumento na figura de mérito ZT. Espera-se que espalhamento de fônons provocado pela vibração dos átomos de antimônio inseridos na cavidade provoque uma diminuição na condutividade térmica. Além disso, os defeitos criados na rede pelo colapso de um átomo para o interior da cavidade também podem contribuir para uma redução na condutividade térmica deste material.

Para a realização desse estudo, inicialmente foram otimizadas as estruturas da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em diferentes pressões. Após, foi calculada a energia de ativação da reação  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$  em pressões de 0 GPa, 20 GPa e 40GPa, utilizando o método NEB (*nudged elastic band*). Por fim, realizou-se o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  à pressão de 0 GPa.

Uma vez que os cálculos *ab initio* necessários para o desenvolvimento deste trabalho apresentam um elevado custo computacional, o trabalho envolveu o desenvolvimento de um *grid* computacional (GridUCS). Atualmente, fazem parte desse *grid* aproximadamente 300 computadores que dedicam seu tempo ocioso para a realização de cálculos de primei-

ros princípios. A partir do desenvolvimento desse *grid* conseguiu-se ampliar a capacidade computacional disponível acelerando significativamente a obtenção de resultados sem necessidade de um investimento em computadores dedicados. Além disso, a infraestrutura de *grid* desenvolvida vem contribuindo para o desenvolvimento de outros trabalhos do grupo.<sup>2,3,29,30</sup>

Este trabalho está organizado em 6 capítulos. Após esta breve introdução, no Capítulo 2 são discutidos aspectos gerais sobre efeitos termoelétricos e compostos com estrutura de escuterudita. No Capítulo 3 são abordados aspectos relativos à simulação computacional, cálculos de primeiros princípios, equações de estado e cálculo das frequências vibracionais.

Já no Capítulo 4 são apresentados os procedimentos adotados para a realização dos cálculos *ab initio*. Nesse capítulo são descritos os procedimentos usados para a otimização dos parâmetros de rede e das posições atômicas. Após, é descrito o procedimento adotado para verificar o efeito da pressão sobre a estrutura cristalina das escuteruditas estudadas. Em seguida é descrita a metodologia utilizada para a realização dos cálculos *ab initio* no estudo da influência da estrutura da cavidade sobre as frequências vibracionais da espécie hóspede em escuteruditas ternárias. Por fim, é descrita a metodologia utilizada para o estudo do processo de auto-inserção na escuterudita  $\text{CoSb}_3$  em altas pressões. Inicialmente, é descrito o procedimento utilizado para otimização da estrutura da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em diferentes pressões. Após, é apresentado o procedimento utilizado para o cálculo da barreira de ativação da reação de auto-inserção  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$  a pressões de 0 GPa, 20 GPa e 40 GPa. Por fim, é descrita a metodologia usada para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  à pressão de 0 GPa.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e sua discussão. No último capítulo são apresentadas as conclusões gerais obtidas no decorrer deste trabalho, bem como algumas propostas de continuação. Finalmente, em um apêndice, são apresentados alguns arquivos de entrada utilizados nos cálculos.

## Capítulo 2

# Materiais Termoelétricos

O fenômeno da termoeletricidade foi descoberto acidentalmente pelo físico russo-alemão Thomas Johann Seebeck em 1821.<sup>31,32</sup> Ele observou que juntando dois materiais condutores (ou semicondutores) distintos, e mantendo as junções em diferentes temperaturas, surgia uma diferença de potencial elétrico entre as junções. Esse fenômeno ficou conhecido por efeito Seebeck e deve-se ao fato que os portadores de carga da junção quente se deslocam para a junção fria gerando uma corrente elétrica. Anos mais tarde, em 1834, o físico francês Jean-Charles Peltier observou o efeito inverso. Ele descobriu que uma corrente elétrica através da junção de dois materiais condutores elétricos (ou semicondutores) distintos resulta no aquecimento de um e no resfriamento de outro. O sentido do aquecimento e resfriamento é determinado pelo sentido da corrente elétrica. Esse fenômeno ficou conhecido por efeito Peltier e é a base para o desenvolvimento de dispositivos termoelétricos de refrigeração.<sup>31,33</sup>

O resfriamento ou a geração de energia termoelétrica difere dos demais ciclos térmicos por consistir essencialmente de um fenômeno de estado sólido, o que possibilita a construção de dispositivos sem partes móveis, o que evita desgaste e ruído de funcionamento.<sup>34</sup> Além disso, dispositivos termoelétricos podem ser produzidos em tamanhos reduzidos, são mais leves e não poluem o ambiente. Apesar dessas vantagens, ainda existem problemas na utilização desses dispositivos, uma vez que eles apresentam uma eficiência muito baixa, quando comparados aos dispositivos convencionais.<sup>13,14</sup>

A eficiência de um material termoelétrico é expressa em termos de um fator de mérito  $ZT$ , que é uma grandeza adimensional, definida como<sup>15</sup>

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (2.1)$$

onde  $S$  é o coeficiente Seebeck ( $VK^{-1}$ ),  $\sigma$  é a condutividade elétrica ( $\Omega^{-1}m^{-1}$ ),  $k$  é a condutividade térmica ( $WK^{-1}m^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). Assim, quanto maior for o valor do fator de mérito  $ZT$  maior será a eficiência do material termoelétrico.

Antes da década de 1950 não existiam materiais termoelétricos adequados. Foi somente com o desenvolvimento dos semicondutores, que apresentam um coeficiente Seebeck bastante superior ao dos metais, que a refrigeração termoelétrica tomou um grande impulso. Os semicondutores apresentam coeficientes Seebeck da ordem de  $10^2$  a  $10^3 \mu V/K$ , enquanto os metais apresentam coeficientes da ordem de 1 a  $10 \mu V/K$ .<sup>17,28</sup>

Apesar desse avanço, o fator de mérito à temperatura ambiente cresceu pouco até o final da década de 90, de aproximadamente 0,6 para 1,0 (veja Figura 2.1).<sup>35</sup> Recentemente, pesquisas conduzidas com materiais termoelétricos nanoestruturados obtiveram um fator de mérito termoelétrico da ordem de  $ZT \approx 2,4$  à temperatura ambiente.<sup>16,35</sup> Entretanto, de forma a ser competitivo com os geradores e refrigeradores convencionais a figura de mérito  $ZT$  deve ser elevada para valores superiores à 3.<sup>36</sup>

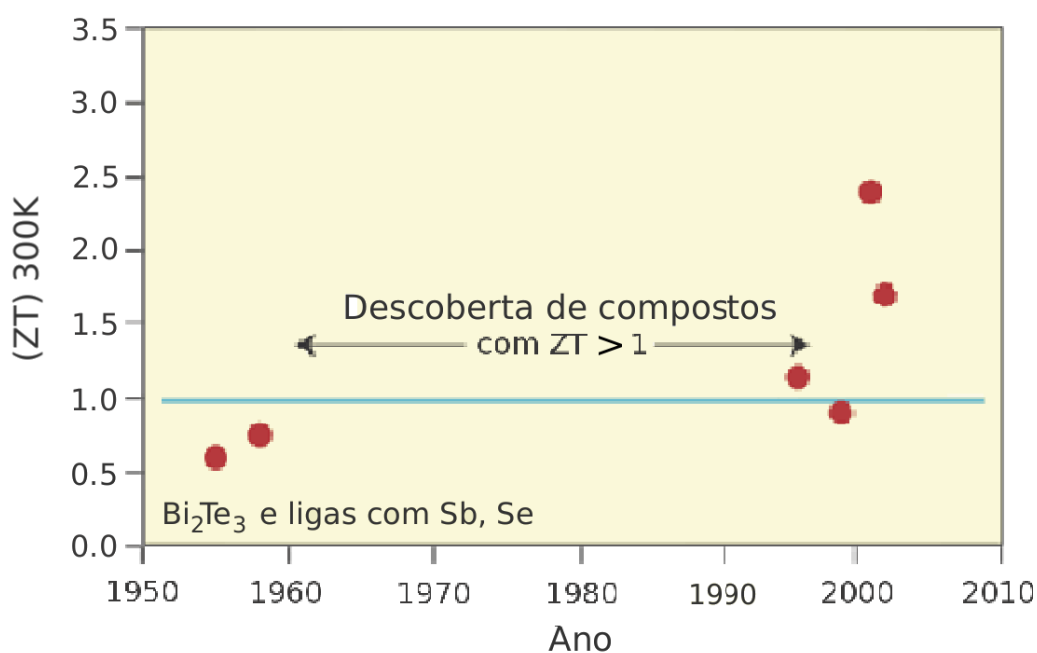


Figura 2.1: Evolução do fator de mérito termoelétrico à temperatura ambiente, ao longo das últimas décadas. Adaptado de Majumdar.<sup>35</sup>

O desenvolvimento de materiais com um fator de mérito ZT mais elevado implica em uma série de dificuldades. De modo a apresentar um elevado fator de mérito ZT (Equação 2.1) o material deve possuir um alto coeficiente Seebeck e uma alta condutividade elétrica. Já a condutividade térmica deverá ser a menor possível.<sup>37</sup> Desta forma, a otimização do valor de ZT não é simples, visto que em materiais com caráter metálico, o aumento da condutividade elétrica geralmente é acompanhado por um aumento na condutividade térmica.<sup>16,37</sup>

Em um sólido a condutividade térmica ( $k$ ) pode ser dividida em duas partes ( $k = k_E + k_L$ ): a eletrônica ( $k_E$ ), onde o transporte de calor deve-se ao movimento dos elétrons, e a de rede ( $k_L$ ), onde o transporte de calor deve-se a vibrações da rede cristalina (fônons). Em materiais com alta condutividade elétrica, a condutividade térmica eletrônica é dominante, ou seja, a condutividade térmica deve-se quase que por completa ao transporte de calor pelos elétrons e é descrita pela lei de Wiedemann-Franz.<sup>11,38</sup> Por esse motivo, elevados valores de ZT não são encontrados em metais.<sup>28,36</sup>

Já em materiais semicondutores a condutividade térmica possui tanto contribuições da condutividade eletrônica ( $k_E$ ) quanto da condutividade de rede ( $k_L$ ), sendo que a condutividade de rede é predominante.<sup>39</sup> Assim, em materiais semicondutores um melhor fator de mérito pode ser obtido através de uma redução na condutividade térmica por fônons. De fato, uma vez que a condutividade elétrica e a condutividade de rede são praticamente desacopladas, essa estratégia permite uma redução na condutividade térmica sem afetar significativamente a condutividade elétrica.<sup>28,35,37</sup>

Existem basicamente três mecanismos que são utilizados de forma a reduzir a condutividade térmica por fônons. O primeiro mecanismo consiste na síntese de materiais com um grande número de átomos por cela unitária, como por exemplo  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$  e  $\text{Ca}_{11}\text{GaSb}_9$ .<sup>40</sup> O grande número de átomos por cela unitária diminui a fração de modos de vibração (fônons) que transportam calor de forma eficiente.<sup>28,41</sup> Um segundo mecanismo consiste na dispersão de fônons em interfaces a partir da utilização de compósitos multifásicos em escala nanométrica. Esses materiais podem ser obtidos na forma de filmes finos ou na forma de nanocompósitos.<sup>40,42</sup> O terceiro mecanismo consiste no espalhamento de fônons através da criação de modos de chocalho (do inglês *rattling modes*) ou através da criação de defeitos pontuais na estrutura cristalina, tais como vacâncias ou interstícios.<sup>40</sup> Dentre esses materiais pode-se citar as ligas de telúrio ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  e  $\text{GeTe}$ )<sup>40,43</sup> e os compostos de estrutura aberta, especialmente clatratos<sup>44,45</sup> e escuteruditas.<sup>14,17,46-48</sup>

## 2.1 Escuteruditas

Os compostos com estrutura de escuterudita têm sido extensivamente estudados nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades termoelétricas. A fórmula geral para escuteruditas binárias é dada por  $\Delta MX_3$ , onde  $M$  é um metal ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) ocupando o sítio  $8c$ ,  $X$  é um não-metal do grupo 9 ( $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) ocupando o sítio  $24g$ .<sup>49</sup> Escuteruditas binárias cristalizam com uma estrutura de simetria cúbica de corpo centrado (grupo espacial  $\text{Im}\bar{3}$ ), sendo que sua estrutura cristalina apresenta uma grande cavidade no sítio  $2a$  que pode estar vazia (como nas escuteruditas binárias) ou preenchida (total ou parcialmente) por um íon de terras-raras (como nas escuteruditas ternárias ou quartenárias).<sup>14,15,17,47</sup> Na Figura 2.2 tem-se a representação de uma escuterudita ternária, com o íon de terra-rara ocupando o sítio  $2a$  no interior de uma cavidade superdimensionada.

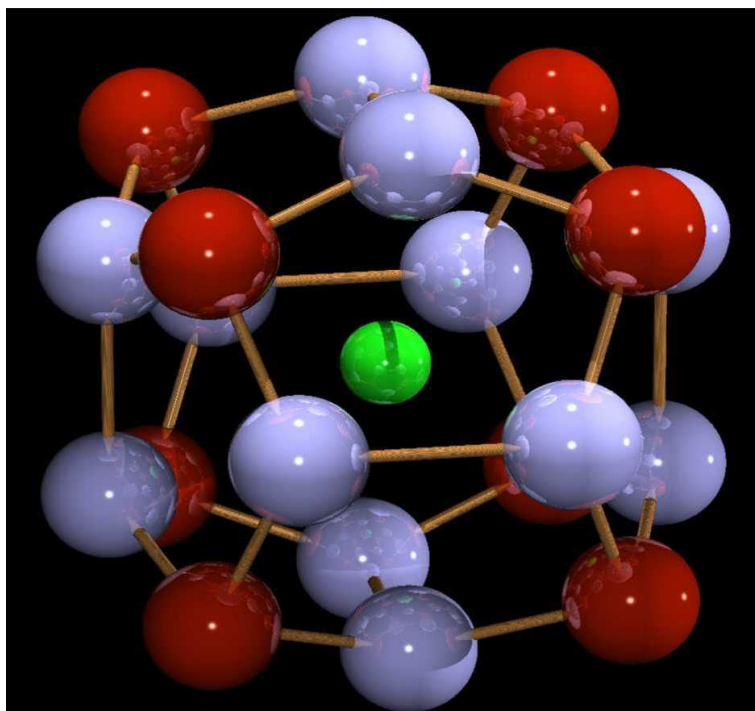


Figura 2.2: Representação da cavidade em torno do íon  $\text{La}^{+3}$  (esfera verde) formada pelos átomos de antimônio (esferas azuis), ferro/cobalto (esferas vermelhas), na escuterudita  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ . Adaptado de Kraemer et al.<sup>7</sup>

Uma importante característica das escuteruditas binárias é o seu elevado coeficiente Seebeck e sua alta condutividade elétrica.<sup>28,50</sup> Porém, esses compostos apresentam também uma alta condutividade térmica, o que resulta em uma diminuição nos valores de  $ZT$ . O grande interesse nas escuteruditas ternárias reside no fato de que os átomos inseridos na cavidade se encontram fracamente ligados à estrutura e apresentam um movimento de oscilação



em torno de sua posição de equilíbrio de grande amplitude e de maneira independente do restante da estrutura. Essa vibração provoca o espalhamento incoerente de fônons reduzindo a condutividade térmica da rede sem afetar significativamente a condutividade elétrica, elevando assim o fator de mérito termelétrico.<sup>10,14,22,46,47,51</sup> De fato, estudos conduzidos através de difração de nêutrons reportaram grandes parâmetros de deslocamento atômico para o íon lantânio no composto  $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$ , indicando que esse íon encontra-se fracamente ligado à estrutura da cavidade.<sup>15</sup>

Esse modelo no qual um átomo (ou molécula) é fracamente ligado a uma cavidade superdimensionada e apresenta vibrações de maneira independente do restante da estrutura foi proposto por Slack<sup>24</sup> e é conhecido como *electron crystal and phonon glass*, uma vez que o sólido apresenta uma condutividade térmica semelhante à de um vidro amorfo e a condutividade elétrica próxima à de um sólido cristalino.<sup>5,14,17,24,28</sup> Entretanto, estudos recentes, conduzidos através de espalhamento de nêutrons e cálculos *ab initio*, realizados por Koza et al<sup>26</sup> com as escuteruditas  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , apresentaram resultados que estão em desacordo com o modelo original de *electron crystal and phonon glass*. De fato, os resultados obtidos por eles mostraram fortes evidências da existência de um acoplamento entre as vibrações do íon lantânio e do restante da estrutura. Porém, esse acoplamento entre os modos de vibração da espécie hospede e os modos do restante da estrutura não invalida a observação que são os átomos inseridos na cavidade da escuterudita, e que estão fracamente ligados ao *framework* da estrutura, que provocam uma redução na condutividade térmica nas escuteruditas ternárias.<sup>26,28</sup>

A Figura 2.3 mostra uma comparação entre a condutividade térmica da rede ( $k_L$ ) em diferentes compostos com estrutura escuterudita. Como pode ser observado na figura as escuteruditas ternárias apresentam uma condutividade de rede inferior quando comparadas às escuteruditas binárias. De fato, as escuteruditas com a cavidade preenchida apresentam uma condutividade de rede reduzida em mais de uma ordem de magnitude em relação às escuteruditas binárias.<sup>28,49,52</sup> Observa-se ainda, na Figura 2.3 que a substituição dos íons La por Ce provoca uma redução na condutividade de rede. Desta forma, conclui-se que uma redução na condutividade térmica nas escuteruditas ternárias pode ser obtida a partir da alteração dos átomos que compõem a estrutura cristalina. Essa alteração provoca uma variação na frequência vibracional da espécie hospede e, conseqüentemente, na condutividade térmica do material.



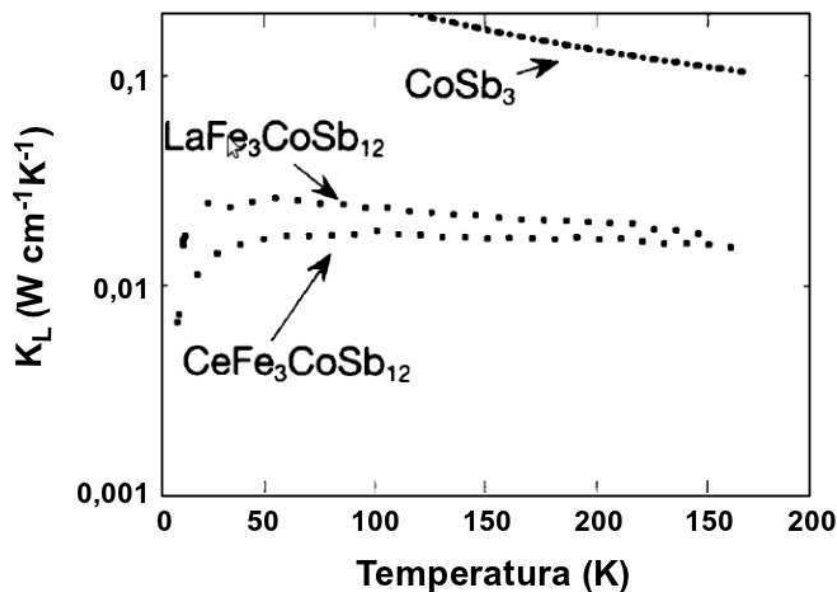


Figura 2.3: Condutiva térmica da rede das escuteruditas  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  e  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ . Adaptado de Sales et al.<sup>5</sup>

Estudos prévios foram realizados por Feldman et al.<sup>48</sup> com o objetivo de calcular as frequências vibracionais de diferentes íons em uma mesma estrutura. Mais especificamente, foram calculadas as frequências vibracionais dos íons La e Ce nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Para a realização desses cálculos, Feldman et al utilizaram a teoria do funcional da densidade (DFT) e o funcional de troca e correlação LDA (*Local Density Approximation*).

Diferentemente de Feldman et al,<sup>48</sup> que procurou identificar o efeito de diferentes íons em um mesmo *framework*, neste trabalho procurou-se verificar a influência dos átomos que compõem a estrutura da cavidade sobre a frequência vibracional da espécie hóspede nas escuteruditas ternárias. De modo a verificar essa influência, optou-se por fixar a espécie do íon no interior da cavidade e alterar somente os átomos que constituem a estrutura da cavidade. Essa estratégia permitiu observar de maneira precisa a influência dos átomos da cavidade sobre a vibração da espécie hóspede em torno da sua posição de equilíbrio. Esse estudo foi conduzido através de cálculos de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT),<sup>53</sup> utilizando o funcional de troca e correlação B3LYP.<sup>54</sup>

Para esse estudo foram selecionadas as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Enquanto a escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  pode ser sintetizada a partir dos seus elementos constituintes, a escuterudita com cobalto somente pode ser obtida até o limite estequiométrico  $\text{La}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ .<sup>24</sup> O composto  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , que consiste em um misto desses compostos, também foi objeto de estudos prévios.<sup>10,21,55</sup> Desta forma, os compostos limites de Fe e

Co constituíram nossa escolha para o estudo da influência da estrutura da cavidade sobre a frequência vibracional da espécie hóspede.

Foi realizado ainda um estudo sobre a possibilidade de utilização da pressão como um mecanismo de controle da frequência vibracional e, conseqüentemente, da condutividade térmica de escuteruditas ternárias. Mais especificamente, procurou-se quantificar o efeito da pressão sobre a frequência vibracional e o parâmetro de deslocamento atômico do íon lantânio nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

## 2.2 Reação de auto-inserção na escuterudita $\text{CoSb}_3$

A presença de grandes cavidades nos compostos com estrutura escuterudita sugere que esses possam sofrer alguma espécie de transição de fase em altas pressões, tendo em vista que a aplicação de pressão favorecerá um estado de menor volume.<sup>6</sup> De fato, em um estudo realizado por Kraemer et al<sup>6,7,28</sup> observou-se uma transição de fase quando o composto  $\text{CoSb}_3$  é submetido a pressões superiores a 20 GPa, à temperatura ambiente. Evidências adicionais dessa transição de fase também foram obtidas em pressões não tão elevadas (7,7 GPa), porém em altas temperaturas (550°C).<sup>7</sup>

A escuterudita  $\text{CoSb}_3$ , quando submetida a altas pressões, retorna à pressão ambiente com um volume molar maior ao de partida. Esse fenômeno pode ser explicado a partir da auto-inserção de átomos de antimônio no interior da cavidade da estrutura, ou seja, um átomo da cavidade migra para o seu interior deixando uma vacância no *framework* dessa estrutura. A pressão química exercida pelo átomo que se encontra no interior da cavidade faz com que a fase obtida tenha volume molar maior, à pressão ambiente, do que a fase de partida. A Figura 2.4 mostra a dependência do volume da cela unitária da escuterudita  $\text{CoSb}_3$  com a pressão. Recentemente, a mesma transição de fase foi observada em um estudo conduzido por Matsui et al<sup>8</sup> com as escuteruditas binárias  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{RhSb}_3$  e  $\text{IrSb}_3$ .

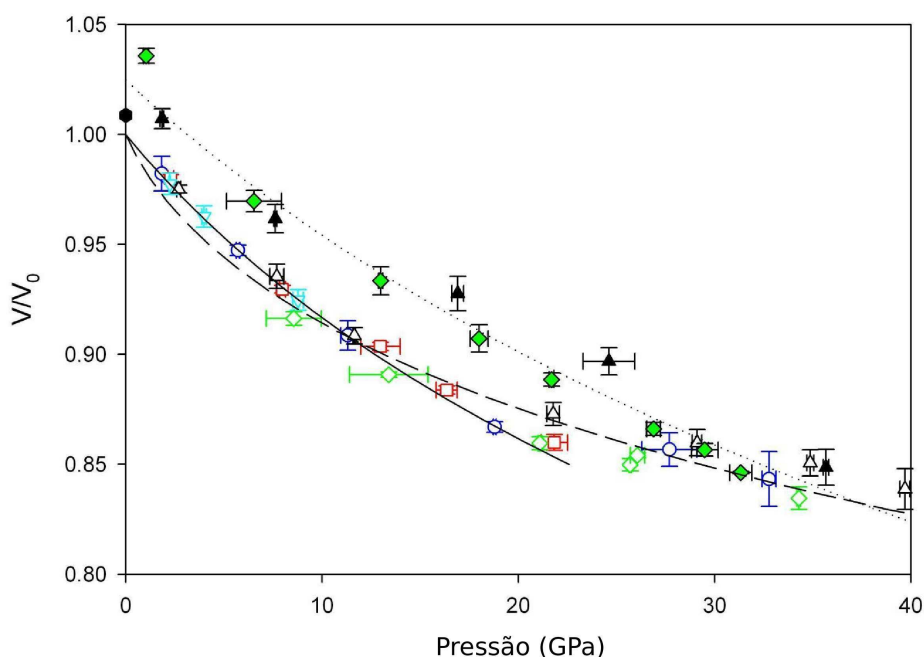


Figura 2.4: Dependência do volume da célula unitária da escuterudita  $\text{CoSb}_3$  com a pressão. Símbolos abertos e cheios representam dados obtidos com a pressão aumentando e diminuindo, respectivamente. As linhas sólida e tracejada representam, respectivamente, o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados até 20 GPa e a todo o conjunto de dados obtido com a pressão aumentando. A linha pontilhada serve de guia para os olhos através dos dados obtidos com a redução da pressão. O hexágono a  $P = 0$  representa o volume de uma amostra previamente submetida a 35 GPa, na câmara de bigornas de diamante, tal como medido à pressão ambiente no LNLS (Campinas, SP). Adaptado de Kraemer et al.<sup>7</sup>

A reação de auto-inserção na escuterudita  $\text{CoSb}_3$  constitui um dos objetos de estudo deste trabalho. Além do interesse intrínseco nesta reação, este estudo foi motivado pelo interesse tecnológico que a fase de auto-inserção pode apresentar. De fato, com a migração de átomos para o interior das cavidades e com a criação de vacâncias no *framework* da estrutura espera-se um aumento significativo no espalhamento de fônons. Com esse aumento no espalhamento de fônons espera-se uma redução na condutividade térmica do material e, caso a condutividade elétrica não seja significativamente afetada, um aumento no fator de mérito termoelétrico do material.

Esse estudo tem como principal objetivo fornecer resultados que permitam uma compreensão dos mecanismos físicos envolvidos na reação de auto-inserção, concentrando-se na estrutura da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em diferentes pressões, no cálculo da barreira de ativação da reação de auto-inserção em diferentes pressões e no cálculo da frequência vibracional do antimônio hospede do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  à pressão de 0 GPa.

Como já mencionado, para o cálculo da barreira de ativação da reação de auto-

inserção no  $\text{CoSb}_3$  foi utilizado o método NEB (*nudged elastic band*), que é um método de otimização do caminho seguido pelo sistema entre os estados inicial e final de uma transição de fase.<sup>56</sup> O método NEB tem sido utilizado principalmente para o cálculo da barreira de ativação para a difusão de átomos e vacâncias em sólidos cristalinos.<sup>57-61</sup> Porém, estudos recentes utilizaram o método NEB com sucesso para o cálculo da barreira de ativação de transformações sólido-sólido que apresentam variações nas posições atômicas e no parâmetro de rede.<sup>62-64</sup>

Neste trabalho, o método NEB foi utilizado para estimar a barreira de ativação da transição de fase  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$  a pressões de 0 GPa, 20 GPa e 40 GPa. Com a execução do método NEB em diferentes pressões foi possível efetuar uma comparação entre as barreiras de ativação e verificar como a pressão favorece essa transição de fase.

# Capítulo 3

## Simulação Computacional

A busca por materiais adequados aos mais diversos fins tem sido uma constante ao longo do tempo. O nível tecnológico característico das diversas civilizações sempre esteve intimamente ligado aos materiais por elas empregados. Isto se reflete, por exemplo, na denominação de Idade da Pedra, do Ferro e do Bronze, para distintos períodos de nossa pré-história. Esta constatação se faz ainda mais presente nos dias atuais. De fato, não se pode esquecer que a atual era da informação tornou-se possível graças ao advento da Mecânica Quântica e ao desenvolvimento de processos de purificação e dopagem controlada de semicondutores: enquanto a primeira estabeleceu as bases teóricas para a construção de dispositivos semicondutores, foi a disponibilidade de materiais e técnicas avançadas que permitiu a realização dos mesmos, em escala industrial. A tecnologia futura depende, em grande medida, do desenvolvimento presente de novos materiais.

A descoberta de novos materiais e novas rotas de síntese constitui um processo laborioso, que depende em grande parte da habilidade e do conhecimento do pesquisador, mas que não raras vezes também ocorre como obra do acaso. Recentemente, no entanto, uma nova ferramenta veio somar-se aos recursos disponíveis para o *design* racional de materiais: a simulação computacional. De fato, o desenvolvimento de variados tipos de aproximações (semi-empíricas e de primeiros princípios), sua codificação em sofisticados programas de computador e a atual disponibilidade, a baixo custo, de computadores de excelente desempenho, definitivamente abriram a possibilidade da realização de verdadeiros "experimentos computacionais". Este novo tipo de "experimentação", que permite atuar sobre os mais variados sistemas físicos de forma controlada e com um nível de detalhe sem precedentes, efetivamente provê informações que podem auxiliar na interpretação de experimentos reais,

além de permitir estudar o comportamento da matéria em condições difíceis de realizar experimentalmente, explorar possíveis rotas de síntese de compostos conhecidos ou de novos materiais, bem como estimar suas propriedades físicas *ab initio*.<sup>65-70</sup>

Neste capítulo será realizada uma apresentação sucinta dos fundamentos do cálculo de primeiros princípios. Mais especificamente serão abordados aspectos relacionados a cálculos *ab initio* de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica (*Density Functional Theory* - DFT). Em seguida será feita uma breve discussão a respeito da equação de estado de Murnaghan. Posteriormente, será descrito o método utilizado para o cálculo das frequências vibracionais do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . E, finalmente, será feita uma breve discussão sobre o método NEB, que foi utilizado no cálculo da barreira energética da reação de auto-inserção  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$ .

### 3.1 Cálculo de Primeiros Princípios

As propriedades físicas de um material no limite atômico ( $T = 0 \text{ K}$ , sem a inclusão da energia do ponto zero) são obtidas computacionalmente a partir da energia interna do sistema, que é calculada através da solução aproximada da equação de Schrödinger independente do tempo. A partir da energia interna pode-se encontrar a estrutura de equilíbrio e, também, obter diversas propriedades físicas, como por exemplo, as frequências vibracionais,<sup>48</sup> as constantes elásticas,<sup>71,72</sup> entre outras.<sup>73</sup>

Uma série de métodos podem ser utilizados para o cálculo da energia interna do sistema, sendo que esses podem ser divididos em duas classes: os métodos semi-empíricos e os cálculos de primeiros princípios ou *ab initio*.<sup>72</sup> Os métodos *ab initio* são aqueles nos quais uma solução aproximada da equação de Schrödinger é obtida sem a necessidade de resultados experimentais. Já os métodos semi-empíricos se caracterizam por utilizarem informações experimentais como parâmetros de ajuste.<sup>65</sup>

A solução da equação de Schrödinger envolve o cálculo de um grande número de integrais. No caso dos métodos semi-empíricos algumas dessas integrais são negligenciadas, sendo substituídas por parâmetros empíricos ou previamente calculados. Assim, frequentemente esses métodos são adotados de forma a diminuir a necessidade de processamento e de capacidade de memória. Apesar da desvantagem de necessitarem de um poder computacional mais elevado, os métodos *ab initio* são amplamente utilizados no cálculo das propriedades de novos materiais ou ainda em situações onde os dados experimentais são escassos ou

indisponíveis.<sup>65</sup>

Dentre os métodos *ab initio* existentes, os mais utilizados são o método Hartree-Fock<sup>74</sup> e o método DFT.<sup>53</sup> A seguir será detalhada a realização de cálculos de primeiros princípios de acordo com o método DFT, que foi a abordagem utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se os programas CRYSTAL06<sup>75</sup> e PWscf.<sup>76</sup>

## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica

As propriedades físicas de um material dependem da sua estrutura eletrônica. Em princípio, o estado fundamental ( $\Psi$ ) e a energia ( $E$ ) de qualquer sistema físico pode ser obtido a partir da solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

onde  $\hat{H}$  corresponde ao operador Hamiltoniano ( $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ , onde  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  são, respectivamente, o operador energia cinética e o operador energia potencial do sistema). Nesta equação de autovalores, o termo  $E$  corresponde à energia total do sistema e  $\Psi$  é a função de onda que caracteriza o estado do sistema. Em um sistema com  $M$  núcleos e  $N$  elétrons o operador Hamiltoniano é dado (em unidades atômicas<sup>a</sup>) por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \sum_{j=1}^M \sum_{k>j}^M \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.2)$$

onde  $r_i = (r_1, r_2, \dots, r_N)$  corresponde às coordenadas dos elétrons e  $R_i = (R_1, R_2, \dots, R_M)$  às posições dos núcleos. Na Equação 3.2 os termos à direita da igualdade, do primeiro ao último correspondem, respectivamente, à energia cinética dos elétrons, à energia cinética dos núcleos, à interação elétron-núcleo, à interação núcleo-núcleo e à interação elétron-elétron.<sup>72,77</sup>

Sobre a Equação 3.2 pode ser aplicada a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual assume-se que os núcleos são fixos, ou seja, o movimento nuclear é separado do movimento eletrônico. Essa separação baseia-se no fato que a massa dos núcleos é muito maior

<sup>a</sup> $m = e = a_0 = 1$ , onde  $m$  é a massa do elétron,  $e$  é a carga do elétron e  $a_0$  é o raio de Bohr. A unidade atômica de energia é Hartree (Eh), cujo valor é  $1 \text{ Eh} = 4,359743 \times 10^{-18} \text{ J} = 27,21138 \text{ eV}$ .<sup>75</sup>

do que a massa dos elétrons. Uma vez que os elétrons apresentam velocidades muito maiores que os núcleos, pode-se considerar que a posição dos núcleos é fixa durante a movimentação eletrônica. Portanto, os termos correspondentes à energia cinética dos núcleos (que é desprezada) e à interação núcleo-núcleo (que pode ser calculada em separado) podem ser removidos, restando o hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_e$ ):

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (3.3)$$

A partir da solução da Equação 3.1, utilizando-se o Hamiltoniano 3.3, e somando-se a energia de interação núcleo-núcleo, tem-se a energia interna do sistema, que é igual à energia livre de Gibbs no limite atômico. A minimização da energia interna em função dos parâmetros de rede e das posições atômicas permite a obtenção da estrutura de equilíbrio do sistema, que é utilizada como a estrutura de partida para as simulações computacionais.<sup>72</sup>

Mesmo na aproximação de Born-Oppenheimer a solução exata da equação de Schrödinger é, em geral, impossível de ser obtida. Deste modo, torna-se necessário a utilização de aproximações, como o método de Hartree-Fock,<sup>74</sup> ou abordagens alternativas, como a Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica (DFT).<sup>53</sup> Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se pela aproximação DFT uma vez que essa tem apresentado bons resultados, em comparação a resultados experimentais, a um custo computacional, em geral, inferior ao da aproximação de Hartree-Fock.<sup>78-80</sup>

A DFT foi proposta inicialmente em 1964 por K. Hohenberg e W. Kohn, sendo que a idéia central nessa aproximação consiste em expressar a energia de um sistema como um funcional da densidade eletrônica  $\rho$  em cada ponto do espaço. Essa densidade, normalmente representada por  $\rho(\vec{r})$ , descreve a probabilidade de encontrar-se um elétron num elemento de volume  $d^3r$  no ponto de coordenadas  $\vec{r}$ . De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, a energia de um átomo, molécula ou sólido podem ser determinadas conhecendo-se a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Além disso, o estado fundamental pode ser encontrado minimizando-se a energia total como um funcional da densidade.<sup>81</sup>

Assim, na DFT a energia total do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade

$$E[\rho] = E_T[\rho] + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_V[\rho] \quad (3.4)$$

onde  $E_T$  é a energia cinética dos elétrons,  $E_J$  é a energia potencial Coulombiana dos elétrons,



$E_{XC}$  é o termo de troca e correlação e  $E_V[\rho]$  é o potencial externo, que em uma molécula ou em um sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos.<sup>72,81</sup>

A forma exata do termo de troca-correlação  $E_{XC}$  não é conhecida, e diversas aproximações foram sugeridas ao longo do tempo. Entre essas, as mais conhecidas e utilizadas são do tipo LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Neste trabalho, para o estudo sobre a influência da estrutura da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracional da espécie hóspede em escuteruditas ternárias, utilizou-se o funcional de troca-correlação GGA de Becke (B3LYP).<sup>54</sup> Optou-se por esse funcional devido ao seu excelente desempenho se comparado com os demais funcionais.<sup>82,83</sup>

Já para o estudo da reação de auto-inserção no  $\text{CoSb}_3$  foi utilizado o funcional de troca-correlação GGA PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*).<sup>84</sup> Nesse caso, optou-se pela utilização do funcional PBE, pois os cálculos com o funcional B3LYP são proibitivamente demorados no programa PWscf, que foi o programa utilizado para a realização dos cálculos.

### 3.3 Combinação Linear dos Orbitais Cristalinos

Para o cálculo da estrutura eletrônica de um sistema, seja através da aproximação de Hartree-Fock ou DFT, a função de onda  $\Psi$  pode ser representada por meio de uma expansão em funções base. A escolha dessas funções consiste em um requisito essencial para o sucesso de uma simulação computacional, pois essas devem ser capazes de representar adequadamente a distribuição eletrônica do sistema.<sup>85</sup> Além disso, a escolha do tipo de função, bem como a definição do número de funções utilizadas deve ser feita buscando um equilíbrio entre a qualidade dos resultados e a redução do custo computacional para o cálculo de qualquer propriedade do sistema.<sup>78</sup>

No programa CRYSTAL<sup>75</sup> a função de onda  $\Psi$  é expressa como uma combinação linear de funções de N-elétrons  $\Phi_\mu$

$$\Psi = \sum_{\mu} c_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (3.5)$$

onde  $c_{\mu}$  são os coeficientes da combinação linear. As funções de N-elétrons consistem em um conjunto de funções analíticas que dependem das coordenadas de todos os elétrons do sistema.<sup>86</sup>

As funções de N-elétrons são quase que universalmente expressas como combina-

ções lineares de produtos de funções de 1-elétron. Essa combinação deve ser anti-simetrizada de forma a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli.<sup>20,72</sup> De modo a cumprir com essa condição, as funções de N-elétrons podem ser escritas como<sup>20,86</sup>

$$\Phi_{\mu} = \hat{A} \prod_{i=1}^N \phi_{\mu i}(x_i) \quad (3.6)$$

onde  $\hat{A}$  é o operador de anti-simetrização,  $\phi_{\mu i}$  são funções de 1-elétron e  $x_i$  são as coordenadas espaciais e de spin do i-ésimo elétron.<sup>72</sup> Nessa forma as funções de N-elétrons são chamadas de determinantes de Slater.<sup>86</sup> As funções de 1-elétron  $\phi_{\mu i}$ , ou orbitais cristalinos, geralmente são expressas como uma combinação linear de funções base  $\tilde{\chi}_a$

$$\phi_{\mu i} = \sum_a \tilde{\chi}_a C_{a,\mu i} \quad (3.7)$$

onde  $C_{a,\mu i}$  são os coeficientes da combinação linear.<sup>20,72</sup> Em um cristal as funções base  $\tilde{\chi}_a$  utilizadas na expansão dos orbitais cristalinos são funções de Bloch. As funções de Bloch são definidas ao longo de toda a rede cristalina e são formalmente expressas como uma soma de orbitais atômicos  $\chi_a$ , idênticos em todos os sítios equivalentes no cristal periódico infinito,<sup>20</sup>

$$\tilde{\chi}_a = \sum_{\vec{r}} \chi_a e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.8)$$

onde  $\vec{r}$  são vetores que definem as posições ocupadas pelos átomos na estrutura e  $\vec{k}$  é o vetor de onda da rede recíproca. Como o vetor  $\vec{k}$  é uma variável contínua, o conjunto de funções de base de Bloch é, em princípio, infinito. Na prática o problema é resolvido para um número finito de pontos e os resultados são interpolados.<sup>20</sup>

Existem várias escolhas possíveis para a representação das funções base  $\chi_a$ , como por exemplo, funções hidrogenóides e funções gaussianas. Na Seção 3.3.1 serão descritas as funções gaussianas, que são as utilizadas pelo programa CRYSTAL.<sup>75</sup>

### 3.3.1 Funções Gaussianas

No programa CRYSTAL<sup>75</sup> as funções base  $\chi_a$  são construídas a partir da combinação de funções gaussianas centradas em cada átomo da estrutura

$$\chi_a = \sum_j d_j g_j \quad (3.9)$$

onde  $d_j$  são os coeficientes e  $g_j$  são funções gaussianas primitivas, ou seja funções com a forma

$$g = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (3.10)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $\alpha$  é o expoente,  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as coordenadas eletrônicas cartesianas e  $l, m$  e  $n$  são números inteiros maiores ou iguais a zero. Os parâmetros  $l$ ,  $m$  e  $n$  não são números quânticos, mas simplesmente os expoentes das coordenadas cartesianas (veja, por exemplo, a Tabela 3.1).<sup>72,74</sup>

Tabela 3.1: Funções gaussianas representando diferentes orbitais em termos dos parâmetros  $l, m$  e  $n$ .

$l$	$m$	$n$	$l+m+n$	Simetria	Função Gaussiana
0	0	0	0	1s	$Ne^{-\alpha r^2}$
1	0	0	1	2p <sub>x</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} x$
0	1	0	1	2p <sub>y</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} y$
0	0	1	1	2p <sub>z</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} z$
2	0	0	2	3d <sub>x</sub> <sup>2</sup>	$Ne^{-\alpha r^2} x^2$
0	2	0	2	3d <sub>y</sub> <sup>2</sup>	$Ne^{-\alpha r^2} y^2$
0	0	2	2	3d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	$Ne^{-\alpha r^2} z^2$
1	1	0	2	3d <sub>xy</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} xy$
1	0	1	2	3d <sub>xz</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} xz$
0	1	1	2	3d <sub>yz</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} yz$
1	1	1	3	4f <sub>xyz</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} xyz$
2	1	0	3	4f <sub>x<sup>2</sup>y</sub>	$Ne^{-\alpha r^2} x^2 y$

Uma escolha adequada do número de gaussianas primitivas e de seus coeficientes e expoentes permite reproduzir o comportamento dos diversos orbitais atômicos com características  $s$ ,  $p$ ,  $sp$  (híbrido),  $d$  e  $f$ .<sup>20,86</sup> Além disso, o uso de funções gaussianas possibilita uma solução analítica das integrais que aparecem no cálculo da energia do sistema, o que possibilita uma redução no custo computacional.<sup>78</sup>

Uma vez definidas as funções base a serem utilizadas torna-se necessário ajustar essas funções ao sistema de interesse, ou seja, os coeficientes  $d_j$  da combinação linear e os expoentes das gaussianas (Equação 3.9) necessitam ser ajustados a esse sistema. Esse ajuste é obtido a partir da utilização do método variacional.<sup>78</sup>

De acordo com o método variacional, se for criada uma função de onda aproximada  $\Psi$  para representar o estado eletrônico de um átomo ou molécula, a energia calculada será sempre superior, ou na melhor das hipóteses igual, à energia do estado fundamental  $E_0$ .

Assim, se forem criadas diferentes funções de onda ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ ), de forma a representar o mesmo sistema, a função mais adequada será aquela que produzir o menor valor de energia.

Em outras palavras, os coeficientes da combinação linear e os expoentes das gaussianas primitivas são obtidos minimizando a energia do sólido cristalino. Frequentemente, apenas os coeficientes e os expoentes das funções que representam os orbitais de valência são otimizados, uma vez que somente os elétrons de valência são afetados significativamente pela presença dos átomos da vizinhança.<sup>72</sup>

### 3.4 Base de Ondas Planas

O programa PWscf utiliza para o cálculo da energia de um sistema periódico uma base de ondas planas, ou seja, a função de onda  $\Psi$  é escrita como uma expansão em série de ondas planas

$$\Psi = \sum_{\vec{k}} C_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.11)$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor da rede recíproca.<sup>87</sup>

Em princípio seria necessário um conjunto infinito de ondas planas para servir como base para a função de onda eletrônica. Porém, uma vez que os coeficientes  $C_k$  são, tipicamente, mais importantes para ondas planas com menor energia cinética, esse somatório pode ser truncado de forma a incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como energia de corte.<sup>88</sup>

#### 3.4.1 Pseudopotenciais

O número de funções base necessárias para descrever um sólido cristalino pode ser muito elevado, acarretando em um grande esforço computacional para a realização dos cálculos. Como os elétrons do caroço não são fundamentais para a determinação das propriedades de interesse neste trabalho, pode-se tratar explicitamente somente os elétrons de valência e substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial, ou seja, um potencial efetivo capaz de reproduzir os efeitos dos elétrons internos sobre os elétrons de valência.<sup>89</sup> Uma vez que somente os elétrons de valência são tratados explicitamente tem-se uma redução drástica no número de funções base necessárias para o cálculo da energia do sistema e, conseqüentemente, uma diminuição considerável no custo computacional.<sup>89,90</sup>

A eficiência e a exatidão no cálculo da energia depende crucialmente da qualidade do pseudopotencial. Existem basicamente dois tipos de pseudopotenciais, que são os de norma conservada e os ultra-suaves (ultrasoft). Os pseudopotenciais de norma conservada garantem que a função de onda gerada pelo pseudopotencial tenha a forma exata da função de onda real (de todos os elétrons). Já nos pseudopotenciais do tipo ultra-suave não é necessário a manutenção da norma, o que permite que esses sejam formados por funções de onda mais suaves na região do caroço. Essa característica possibilita a utilização de um número menor de ondas planas, mas mesmo assim fornecendo resultados com confiabilidade.<sup>91,92</sup>

Neste trabalho, a otimização das estruturas da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , em diferentes pressões, foi realizada utilizando o software PWscf. Para tal, utilizou-se pseudopotenciais ultra-suaves construídos a partir do funcional de troca e correlação PBE. Além disso, esses foram usados no cálculo da energia de ativação da reação  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$ , através do método NEB.

### 3.5 Equações de Estado de Sólidos

A equação de estado de um material consiste em uma relação entre a pressão (P), a temperatura (T) e a densidade desse sistema.<sup>93</sup> Considere, por exemplo, um sistema com um número fixo de partículas N, confinadas em um volume V e a uma temperatura constante T. A pressão atuando sobre esse sistema é dada por

$$P(V, T, N) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3.12)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz do sistema.

Considerando um sólido submetido a altas pressões, podem-se enumerar três principais contribuições à energia livre, que são, em ordem: a energia do estado fundamental do sistema no limite atérmico (E), a contribuição vibracional ( $F_{vib}$ ) e a excitação térmica dos elétrons  $F_{el}$ .<sup>20,94</sup> Assim, pode-se escrever a energia livre do sistema como

$$F = E + F_{vib} + F_{el} \quad (3.13)$$

O termo  $F_{vib}$ , também conhecido como pressão de fônons, tipicamente contribui com cerca de 0,3 GPa à pressão total do sistema.<sup>20,95</sup> Uma vez que a contribuição da excitação térmica dos elétrons também é usualmente desprezível, o termo mais importante corresponde, portanto, à energia do estado fundamental do sistema (E) que pode ser obtido

a partir de cálculos de primeiros princípios. Assim, no limite atérmico, a Equação 3.12 pode ser reescrita em função apenas da energia do estado fundamental (E) como

$$P(V) = -\frac{dE}{dV} \quad (3.14)$$

Existe uma série de equações de estado de uso frequente na literatura.<sup>95</sup> Para o desenvolvimento desse trabalho utilizou-se a equação de estado de Murnaghan, que será descrita na Seção 3.5.1.

### 3.5.1 Equação de Estado de Murnaghan

A equação de Murnaghan é obtida partindo-se da definição do módulo volumétrico (ou inverso da compressibilidade),

$$B \equiv -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.15)$$

onde B é o módulo volumétrico, V é o volume (por exemplo da cela primitiva) e P é a pressão.

A uma pressão não nula, expandindo-se o módulo volumétrico B(P) em série de Taylor em função de P tem-se

$$B(P) = B_0 + B'_0 P + \frac{1}{2} B''_0 P^2 + \dots \quad (3.16)$$

onde  $B_0$ ,  $B'_0$  e  $B''_0$  correspondem, respectivamente, ao módulo volumétrico e suas derivadas primeira e segunda com a pressão, todos à pressão zero (ou, mais comumente, à pressão ambiente). Considerando-se a expansão até a primeira ordem tem-se

$$-V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (3.17)$$

Separando as variáveis e integrando,

$$-\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{P_0}^P \frac{dP}{B_0 + B'_0 P} \quad (3.18)$$

obtém-se a equação

$$\ln \left( \frac{B_0 + B'_0 P}{B_0 + B'_0 P_0} \right) = -B'_0 \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \quad (3.19)$$

Assumindo que  $P_0=0$  e rearranjando a Equação 3.19, obtém-se a equação de estado

de Murnaghan<sup>6,20,72,94,95</sup>

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.20)$$

onde  $V_0$  é o volume do sistema à pressão ambiente.

A equação de estado de Murnaghan pode ser facilmente invertida de forma a obter-se o volume do sistema em função da pressão,

$$\frac{V}{V_0} = \left[ \left( \frac{B'_0}{B_0} \right) P + 1 \right]^{\frac{1}{B'_0}} \quad (3.21)$$

À temperatura constante, a variação da energia interna é igual ao trabalho de compressão reversível. Assim, integrando a Equação 3.20 em relação ao volume obtém-se uma expressão para a variação da energia interna do sistema,

$$W_{rev} = \Delta E = - \int_{V_0}^V P dV$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.22)$$

onde  $E_0$  representa a energia de equilíbrio, à pressão ambiente.

O ajuste da Equação 3.22 aos valores de energia versus volume, obtidos a partir de cálculos *ab initio*, permitirá a determinação de  $B_0$  e  $B'_0$ . Com esses valores, a Equação 3.21 permitirá determinar a pressão a que o sistema está submetido, a partir da razão  $V/V_0$ .

### 3.6 Frequência Vibracional e Parâmetro de Deslocamento Atômico

O movimento de vibração de um átomo isolado no interior de uma cavidade superdimensionada pode ser tratado na forma de um oscilador harmônico simples, onde a única força que atua sobre o átomo é uma força restauradora do tipo

$$F(x) = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (3.23)$$

onde  $k$  é a "constante de mola" e  $x$  é o deslocamento em relação à posição de equilíbrio.

A energia potencial do oscilador harmônico pode ser obtida a partir da integração da Equação 3.23,<sup>96,97</sup>

$$V(x) = - \int_0^x -kx \, dx = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.24)$$

Para obter-se o oscilador harmônico quântico é necessário resolver a equação de Schrödinger unidimensional utilizando-se o potencial  $V(x)$ . A equação de Schrödinger para este problema é dada por<sup>97</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3.25)$$

A partir da solução da Equação 3.25, tem-se os níveis de energia  $E_n$  do oscilador harmônico quantizado,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.26)$$

onde  $n$  é o número quântico vibracional,  $h$  é a constante de Plank e  $\nu$  é a frequência vibracional, de acordo com a seguinte relação<sup>98</sup>

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.27)$$

onde  $\mu$  corresponde à massa da partícula.

Neste trabalho, a frequência vibracional do íon lantânio que se encontra inserido na cavidade das escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  foi obtida através do cálculo da energia interna em função de deslocamentos do íon  $\text{La}^{+3}$  ao longo da diagonal principal da cela unitária, conforme um procedimento que será detalhado na Seção 4.1.4. Já a frequência vibracional do antimônio hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi obtida através da variação da energia interna em função de deslocamentos ao longo de três direções ortogonais entre si, conforme descrito na seção 4.2.2.

A partir da frequência vibracional ( $\nu$ ) de um átomo pode-se estimar o seu parâmetro de deslocamento atômico (ADP - *atomic displacement parameter*). Esse corresponde à amplitude média do quadrado do deslocamento de um átomo em relação a sua posição de equilíbrio na estrutura cristalina e pode ser calculado através de<sup>14,99</sup>

$$U_{iso} = \langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2\mu\nu} \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \quad (3.28)$$

ou, para  $h\nu \gg 2kT$ ,



$$U_{iso} = \langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2\mu\nu} \quad (3.29)$$

onde  $\mu$  é a massa e  $h$  e  $k$  são, respectivamente, as constantes de Planck e de Boltzmann. O parâmetro de deslocamento atômico é uma grandeza mensurável por difração de nêutrons ou de raios X, e portanto, os valores calculados *ab initio* podem ser comparados com resultados experimentais.

Embora não exista uma relação direta entre ADP e a condutividade térmica, o ADP da espécie hóspede pode ser considerado como um indicativo do potencial termoelétrico de uma escuterudita, uma vez que a amplitude de deslocamento da vibração da espécie hóspede (modo de "chocalho") afeta a condutividade térmica por fônons ( $k_q$ ).<sup>41,100</sup> Desta forma, neste trabalho, os valores calculados para o ADP da espécie hóspede são utilizados para um comparativo e como um indicativo da potencialidade de uso das escuteruditas em aplicações termoelétricas. Recentemente, novos desenvolvimentos foram realizados para o cálculo da condutividade térmica através de cálculos de primeiros princípios, no entanto, esses não serão empregados neste trabalho.<sup>101</sup>

### 3.6.1 NEB - *Nudged Elastic Band*

O método NEB (*Nudged Elastic Band*) é um método utilizado para encontrar o caminho de menor energia entre duas estruturas estáveis ou metaestáveis. Tipicamente, ele é utilizado para calcular o valor da barreira energética de uma reação e encontrar as estruturas intermediárias geradas durante essa reação.<sup>88,102–104</sup> Neste trabalho, o método NEB será utilizado com o objetivo de calcular a barreira energética da reação de auto-inserção  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$ .

Para a utilização do método NEB, é necessário primeiramente definir o estado inicial e o estado final do sistema. Neste trabalho, o estado inicial corresponde à estrutura original do  $\text{CoSb}_3$ . Já como estado final, tem-se a estrutura onde um dos átomos de Sb pertencentes à cavidade migrou para o seu interior.

Após a definição dos estados inicial e final é gerado um número de imagens ou réplicas do sistema. Essas imagens representam alguma configuração intermediária entre o estado inicial e final, e podem ser obtidas a partir de uma interpolação linear das coordenadas dos dois estados.<sup>103,104</sup> De modo a manter um vínculo entre os estados intermediários, molas fictícias são criadas conectando imagens sucessivas.<sup>88</sup> Esse conjunto de imagens conectadas

recebe o nome de banda elástica.<sup>105</sup>

O caminho mínimo da reação é obtido a partir da minimização da energia total da banda elástica a partir de deslocamentos atômicos realizados em todas as imagens. A energia total da banda elástica é definida como a soma da energia potencial de todas as imagens e a soma da energia de deformação das molas que unem as imagens.<sup>105</sup> A imagem com maior energia potencial corresponderá à barreira energética a ser vencida e as imagens otimizadas corresponderão às estruturas intermediárias geradas no decorrer da reação.

Na Figura 3.1 tem-se uma ilustração do método NEB. Para calcular o caminho de menor energia entre dois estados (círculos vermelhos), um caminho inicial é construído unindo esses (linha pontilhada) e o caminho mínimo da reação é obtido a partir da relaxação do caminho inicial (linha contínua).

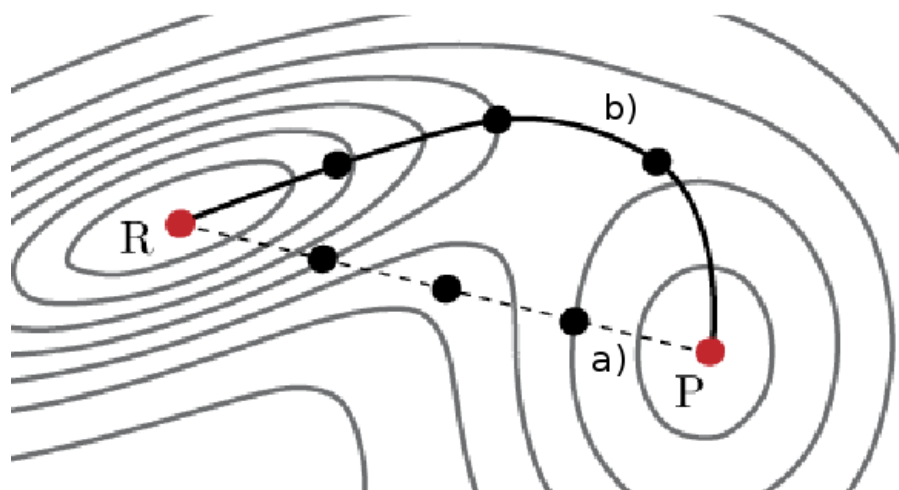


Figura 3.1: Ilustração do caminho da reação: a) caminho inicial proposto e b) caminho final relaxado pelo método NEB.

O método NEB, em sua forma original, não permite a utilização de diferentes valores para os parâmetros de rede da fase inicial e final. Desta forma, neste trabalho, para a aplicação do método NEB em diferentes pressões, optou-se pela utilização do parâmetro de rede obtido a partir da otimização da fase  $\text{CoSb}_3$  em cada pressão. Neste caso, a aplicação do método NEB foi facilitada devido ao fato do parâmetro de rede da fase de auto-inserção ser bastante similar ao da fase de partida  $\text{CoSb}_3$ .<sup>62,63</sup> Recentemente, o método NEB foi generalizado para situações onde as estruturas correspondentes às fases inicial e final apresentam diferentes parâmetros de rede e diferentes tipos de sistemas cristalinos.<sup>64</sup>

# Capítulo 4

## Metodologia

Para o cálculo *ab initio* das propriedades de compostos formados por muitos átomos (ou, também, para a realização de cálculos mais sofisticados envolvendo sistemas com poucos átomos) é necessária uma grande capacidade computacional. Originalmente a realização destas simulações só era possível em grandes centros de computação, dotados de supercomputadores. Atualmente, no entanto, grande parte das simulações *ab initio* tem sido realizada em *clusters* de computadores, ou seja, agregados de máquinas baratas interconectadas através de uma rede que, juntas, podem oferecer uma alta capacidade de processamento.<sup>106</sup>

Os cálculos apresentados neste trabalho foram realizados inicialmente em dois *clusters* de computadores adquiridos com recursos do CNPq e que se encontram instalados na Universidade de Caxias do Sul (UCS). O primeiro é um *cluster* formado por 21 computadores, no Centro de Computação e Tecnologia da Informação (CCTI) da UCS. Já o segundo consiste em um *cluster* de 11 computadores instalado no Laboratório de Física da UCS. A Figura 4.1 ilustra os dois *clusters* de computadores instalados na Universidade de Caxias do Sul.



Figura 4.1: À esquerda: *cluster* de 21 computadores instalado no CCTI/UCS. À direita: *cluster* de 11 computadores instalado no Laboratório de Física/UCS.

Apesar da utilização desses *clusters* de computadores proporcionar uma significativa redução no tempo de execução dos cálculos *ab initio*, esse ainda constituía um fator limitante no desenvolvimento deste trabalho. De forma a solucionar esse problema optou-se pelo desenvolvimento de um *grid* computacional institucional (GridUCS). Um *grid* institucional é uma categoria de *grids* computacionais que procuram integrar recursos de uma mesma instituição para a resolução de problemas que exigem um alto poder computacional.<sup>107</sup>

Em diversas instituições, incluindo a UCS, existem computadores não dedicados que são subutilizados, ficando em grande parte do tempo ociosos ou até mesmo desligados. Desta forma, essa capacidade ociosa poderia ser utilizada de forma a acelerar a execução dos cálculos *ab initio*. Com o desenvolvimento do GridUCS tornou-se possível a utilização da capacidade computacional desses computadores, que de outra forma estariam ociosos.

Atualmente, o GridUCS é formado por aproximadamente 300 computadores não dedicados, ou seja, computadores que possuem como principal finalidade atividades de ensino em cursos de graduação e pós-graduação da UCS. Esses computadores foram utilizados durante os períodos de ociosidade para a realização dos cálculos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. A partir do desenvolvimento do GridUCS conseguiu-se ampliar a capacidade computacional disponível acelerando significativamente a obtenção de resultados sem necessidade de um investimento em novos computadores dedicados. Além disso, destaca-se que nenhum investimento adicional em software foi necessário, uma vez que o desenvolvimento do GridUCS baseou-se na utilização de software livre. De fato, sem o desenvolvimento desse *grid* computacional seria inviável a realização dos cálculos necessários para o desenvolvimento deste trabalho em um tempo razoável. Além disso, essa infraestrutura vem contribuindo para o desenvolvimento de outros trabalhos do grupo.<sup>2-4,29,30</sup>

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram conduzidos utilizando-se os programas CRYSTAL06<sup>75</sup> e PWscf.<sup>76</sup> Mais especificamente, o programa CRYSTAL06 foi utilizado para o estudo da influência dos átomos da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracional da espécie hóspede em escuteruditas ternárias. Além disso, o programa CRYSTAL06 foi utilizado para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  a 0 GPa. Já o programa PWscf foi utilizado no estudo da reação de auto-inserção na escuterudita  $CoSb_3$  em altas pressões. Mais especificamente, a partir do uso desse programa foram obtidas as estruturas da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  em diferentes pressões e foi calculada a variação da energia de ativação da reação de auto-inserção com a pressão. Esses cálculos não foram realizados utilizando o programa CRYSTAL06 devido ao fato desse não

implementar o método NEB, que foi o método utilizado para o cálculo da energia de ativação em diferentes pressões.

Para a execução do método NEB optou-se pela utilização do *cluster* Gauss do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP - Porto Alegre). Tal opção deu-se devido ao fato da estrutura de *grid* desenvolvida mostrar-se inadequada para a execução do método NEB. O *cluster* Gauss constitui-se em um Cluster SGI Altix, com 64 nós de processamento, cada qual com 2 processadores dodecacore AMD Opteron de 2,3 GHz. Além disso, esse cluster possui 4 TB de memória RAM e 174TB de capacidade de armazenamento. A interconexão dos nós de processamento é realizada através de uma rede InfiniBand. Na Figura 4.2 tem-se uma imagem do *cluster* Gauss do CESUP-RS.



Figura 4.2: *Cluster* Gauss do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP - Porto Alegre).

## 4.1 Influência dos átomos da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$

Na Figura 4.3 tem-se um fluxograma mostrando os passos em que os cálculos foram executados, tal como serão descritos nas próximas seções. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o programa CRYSTAL06, que foi desenvolvido pelo Grupo de Química Teórica da Universidade de Torino em colaboração com o Grupo Computacional do Laboratório Daresbury.<sup>75</sup> Esse programa permite o cálculo *ab initio* da energia interna e dos modos vibracionais de sistemas com periodicidade cristalina. Os cálculos foram realizados de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o funcional de troca-correlação

GGA de Becke (B3LYP).<sup>54</sup> Optou-se por esse funcional devido ao seu excelente desempenho se comparado com os demais funcionais.<sup>82,83</sup>

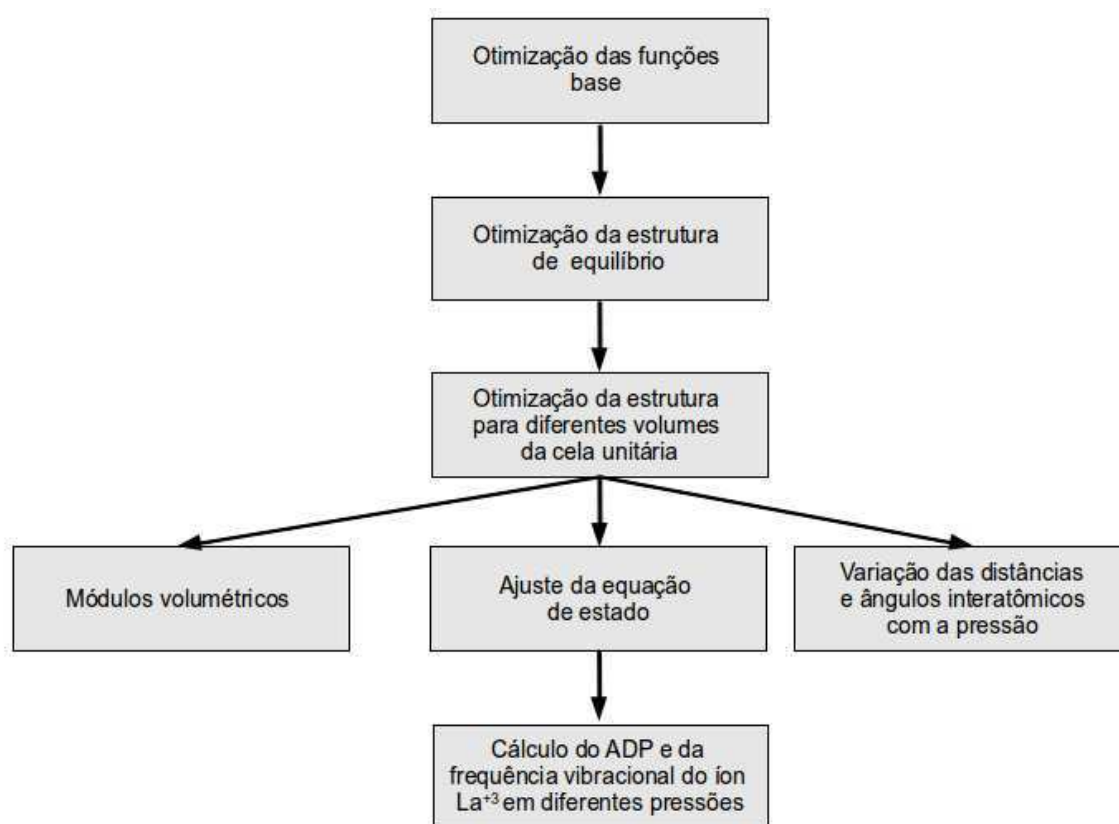


Figura 4.3: Estrutura lógica de acordo com a qual os cálculos *ab initio* foram realizados na primeira parte deste trabalho.

#### 4.1.1 Otimização das Funções Base

Como já mencionado, a função de onda de um sólido cristalino pode ser expressa como uma combinação linear de orbitais cristalinos (LCCO) que, por sua vez, são escritos por meio de um conjunto de gaussianas primitivas centradas em cada átomo da estrutura.

Desta forma, torna-se necessário, inicialmente, descrever as funções base de cada um dos átomos que compõem a estrutura da escuterudita desejada. Os valores iniciais dos coeficientes da combinação linear e os expoentes das gaussianas primitivas podem ser obtidos na literatura. Por exemplo, para o estudo dos compostos  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , os valores iniciais dos expoentes e dos coeficientes das funções gaussianas primitivas correspondentes aos átomos de Fe, Co, Sb e La foram obtidos, respectivamente, de Moreira et al.,<sup>108</sup> de Ruiz et al.<sup>109</sup> e de Towler.<sup>110,111</sup> Todos os elétrons foram incluídos explicitamente nas funções base utilizadas nos cálculos.



Os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas que representam os orbitais de valência foram otimizados de modo a minimizar a energia total do estado fundamental das escuteruditas estudadas. Para a otimização das funções base dos orbitais de valência utilizou-se o método variacional através de um processo de minimização implementado em *shell script* por Mike Towler.<sup>112</sup>

Nos cálculos realizados para as escuteruditas  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas correspondentes aos orbitais de valência dos átomos de Co, Sb e La foram otimizados a partir da minimização da energia do estado fundamental da escuterudita  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Após, as funções base que representam os orbitais de valência do átomo de Fe foram otimizadas minimizando a energia do estado fundamental da escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . As funções base otimizadas para os átomos de La, Co, Fe e Sb que foram utilizadas nos cálculos envolvendo as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  são apresentadas na Seção 5.1.1.

#### 4.1.2 Condições de Cálculo

O programa CRYSTAL06 oferece a possibilidade de selecionar alguns parâmetros relativos às tolerâncias que serão utilizadas no cálculo das integrais bieletrônicas que são necessárias para o cálculo da energia. Esses parâmetros incluem, por exemplo, as tolerâncias a serem utilizadas no cálculo das integrais associadas às interações Coulombianas e de troca.<sup>b</sup> A escolha desses parâmetros influencia, entre outras coisas, o valor da energia total calculada, a convergência dos cálculos de campo auto-consistente e o custo computacional.<sup>75</sup>

Na Tabela 4.1 tem-se a energia total calculada para a escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  variando-se os valores das tolerâncias nas séries infinitas de Coulomb de *overlap* e de troca, Coulomb de penetração, primeira e segunda integral de troca de pseudo-*overlap* (TOLINTEG), e o número de pontos nas redes de Monkhorst e de Gilat (SHRINK).<sup>75</sup> A partir desses cálculos procurou-se verificar a influência dessas tolerâncias no cálculo da energia. As células em destaque na Tabela 4.1 correspondem aos valores de TOLINTEG e SHRINK para os quais a energia total por cela primitiva convergiu para um valor comum dentro de  $\pm 2.5$  meV por átomo, valor este considerado adequado para este tipo de cálculo.<sup>114</sup>

<sup>b</sup>A nomenclatura utilizada refere-se a termos específicos que estão relacionados as séries infinitas e condicionalmente convergentes de Coulomb e de troca. O cálculo da segunda integral de troca de pseudo-*overlap*, em particular, é crítico para convergência do procedimento de campo auto-consistente.<sup>20</sup> Para maiores informações sugere-se a leitura de Dovesi et al.<sup>75</sup> e Pisani et al.<sup>113</sup>

Tabela 4.1: Energia total por cela primitiva do  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  (em unidades atômicas) em função dos parâmetros relativos às tolerâncias e à densidade de pontos na rede recíproca

		Shrink ( $10^{-exp}$ )				
		4 8	6 12	8 16	10 20	12 24
Tolinteg ( $10^{-exp}$ )	4 4 4 4 8	-89069,472024	-89069,474145	-89069,474314	-89069,474572	-89069,474559
	6 6 6 6 12	-89067,816191	-89067,817474	-89067,817615	-89067,817622	-89067,817708
	8 8 8 8 16	-89067,793707	-89067,794896	-89067,795329	-89067,795353	-89067,795384
	10 10 10 10 20	-89067,804197	-89067,805669	-89067,805941	-89067,805978	-89067,806039
	12 12 12 12 24	-89067,802929	-89067,804404	-89067,804664	-89067,804465	-89067,804767
	14 14 14 14 28	-89067,803107	-89067,804532	-89067,804833	-89067,804888	-89067,804943

A partir da análise dos resultados da Tabela 4.1, as tolerâncias utilizadas nos cálculos envolvendo as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  foram (em unidades atômicas):  $10^{-12}$  para as séries infinitas de Coulomb de *overlap* e de troca, Coulomb de penetração e primeira integral de troca de pseudo-*overlap* e  $10^{-24}$  para a segunda integral de troca de pseudo-*overlap*. A matriz de Fock foi diagonalizada em 45 pontos da primeira zona de Brillouin, correspondendo a um fator de encolhimento de 6 na rede Monkhorst.<sup>115</sup> Já o número de pontos na rede de Gilat foi ajustado para 249, que corresponde a um fator de encolhimento de 12. Essas tolerâncias significativamente estritas foram utilizadas de forma a permitir o cálculo da variação da energia total a partir de pequenos deslocamentos do íon lantânio em relação à sua posição de equilíbrio.

As estruturas de equilíbrio das escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  foram obtidas através da minimização da energia interna utilizando-se uma técnica de gradiente analítico combinada com um método de otimização quasi-Newton.<sup>75</sup> Considerou-se que a convergência foi atingida quando a variação dos valores do gradiente máximo, do gradiente RMS (*root mean square*), o deslocamento atômico máximo e o deslocamento atômico RMS foram inferiores a 0,000009, 0,000006, 0,000018 e 0,000012 unidades atômicas, respectivamente.

Em todos os cálculos realizados considerou-se que a convergência no processo de campo auto-consistente fora atingida quando a variação de energia fosse inferior a  $10^{-7}$  unidades atômicas. De forma a melhorar a convergência utilizou-se o método de Anderson<sup>116</sup> e a matriz de Fock foi atualizada com uma mistura de 85% com a matriz precedente em cada ciclo do campo auto-consistente. Por fim, de modo a reduzir possíveis erros numéricos, todos os cálculos foram realizados utilizando-se uma geometria de referência e, desta forma, mantendo-se fixo o número de integrais explicitamente calculadas.



### 4.1.3 Otimização da Estrutura e Cálculo do Módulo Volumétrico

Para o estudo das propriedades das escuteruditas é necessário a obtenção da estrutura de equilíbrio, ou seja, a estrutura de menor energia para esses materiais. A otimização do parâmetro de rede e das posições atômicas, à pressão ambiente e temperatura de 0 K, foi realizada a partir da minimização da energia do sólido cristalino, em função de variações do parâmetro de rede ( $a_0$ ) e das posições atômicas livres do átomo de antimônio (site 24g -  $0, y, z$ ).

Os valores calculados para o parâmetro de rede  $a$  e posições atômicas livres do átomo de antimônio para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , bem como uma comparação desses valores com dados experimentais, são apresentados na Seção 5.1.2.

O programa CRYSTAL06,<sup>75</sup> utilizado para realização dos cálculos, não permite impor um determinado valor de pressão sobre a estrutura cristalina. Assim, a variação de pressão foi simulada através da variação do volume da cela unitária dos compostos.

O módulo volumétrico foi obtido a partir da variação da energia interna em função do volume da cela unitária otimizada. Nesse trabalho, foram impostas variações no volume da cela unitária dos compostos de interesse e, após, as posições atômicas foram obtidas minimizando a energia interna impondo o vínculo de volume constante. As deformações realizadas foram limitadas em 8% do parâmetro de rede otimizado.

Os valores do módulo volumétrico ( $B_0$ ) e da sua primeira derivada em relação à pressão ( $B'_0$ ) foram obtidos a partir do ajuste da equação de estado de Murnaghan (Equação 3.22) aos valores de energia total calculados em diferentes volumes da cela primitiva. Os valores de  $B_0$  e  $B'_0$  calculados para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , bem como uma comparação desses valores a outros valores experimentais e teóricos, podem ser encontrados na Seção 5.1.3.

### 4.1.4 Cálculo da Frequência Vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$

O cálculo da frequência vibracional do íon lantânio nos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  foi realizado a partir de pequenas variações da posição do átomo de lantânio em relação à origem (sítio 2a -  $0, 0, 0$ ). Nesse caso a variação de energia é dada por  $\Delta E = 1/2kr^2$ , onde  $\Delta E$  corresponde ao aumento da energia total quando o íon lantânio é deslocado a uma distância  $r$  da origem. Na Figura 4.4 tem-se um gráfico esquemático mostrando os valores de energia calculados para diferentes valores de  $r$ .

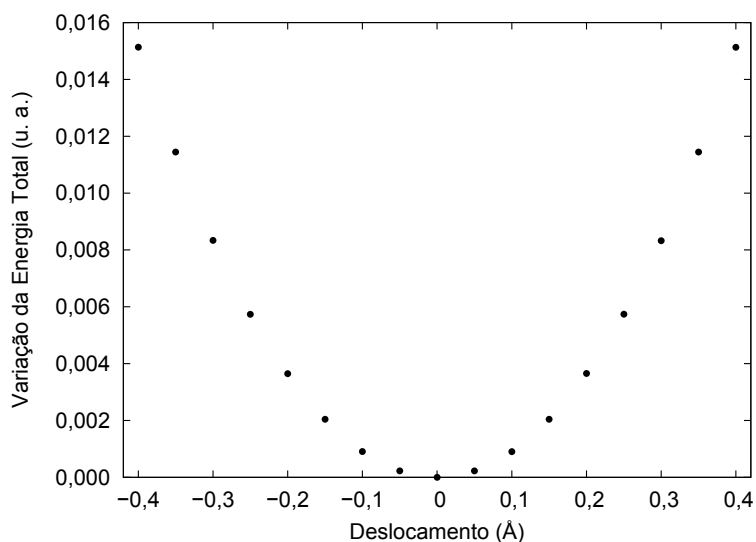


Figura 4.4: Gráfico esquemático mostrando a variação da energia total em função do deslocamento do íon lantânio

A partir do ajuste da equação  $\Delta E = 1/2kr^2$  aos valores de energia calculados em função do deslocamento do íon lantânio obtém-se o valor da "constante de mola"  $k$ , e o valor da frequência vibracional ( $\nu$ ) é obtida através da Equação 3.27. Essa frequência vibracional é chamada na literatura inglesa de *bare frequency*.<sup>48</sup>

As frequências vibracionais (*bare frequencies*) foram calculadas para pressões de 0 GPa e 1 GPa. Optou-se pelo cálculo da frequência vibracional a uma pressão de 1 GPa pois essa corresponde ao limite superior de um sistema simples de pressão como um pistão cilindro. A utilização de uma pressão superior dificultaria a realização de um futuro procedimento experimental, uma vez que para isso seria necessária a utilização de um dispositivo gerador de pressão mais complexo, como por exemplo, uma câmara de bigornas de diamante (DAC).

As frequências vibracionais a 0 GPa e a 1 GPa foram obtidas a partir de deslocamentos do íon  $\text{La}^{+3}$  ao longo do eixo trigonal ([111]) da cela unitária. Esses deslocamentos foram realizados utilizando uma variação máxima de  $\pm 0,4 \text{ \AA}$ , e os demais átomos da estrutura da cavidade foram mantidos fixos em suas posições de equilíbrio. O deslocamento do íon  $\text{La}^{+3}$  foi realizado somente ao longo do eixo trigonal ([111]), devido ao fato da cavidade das escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  apresentar uma estrutura simétrica. Os valores das frequências vibracionais (*bare frequencies*) do íon  $\text{La}^{+3}$  obtidas para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , bem como uma discussão dos resultados, podem ser encontrados na Seção 5.1.4.

## 4.2 Reação de Auto-Inserção no $\text{CoSb}_3$

Após o estudo da influência da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  iniciou-se o estudo, por meio de cálculos *ab initio*, sobre a reação de auto-inserção na escuterudita  $\text{CoSb}_3$ . Este estudo teve como principal objetivo calcular a barreira de ativação da reação  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$  em diferentes pressões. Além disso, foi calculada a frequência vibracional do antimônio hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a pressão de 0 GPa.

Na Seção 4.2.1 será descrito o procedimento que foi utilizado para o cálculo da barreira energética da reação  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$  às pressões de 0 e 40 GPa. Já na Seção 4.2.2 tem-se uma descrição da metodologia utilizada para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a pressão de 0 GPa.

### 4.2.1 Cálculo da Energia de Ativação

Para o cálculo da energia de ativação da reação de auto-inserção no  $\text{CoSb}_3$  optou-se pela utilização do método NEB (do inglês, *Nudged Elastic Band*),<sup>102,103</sup> que permite encontrar o caminho de menor energia de ativação entre dois estados estáveis (ou metaestáveis), ou seja, estados que correspondam a mínimos locais de energia. A utilização do método NEB permite obter estimativas dos estados de transição, bem como a energia de ativação necessária para que essa reação ocorra.

Uma vez que o método NEB não se encontra implementado no programa CRYSTAL06 decidiu-se pela utilização do programa PWscf.<sup>76</sup> Esse programa emprega o método DFT utilizando um conjunto de funções base expressas por ondas planas, incluindo o efeito dos elétrons de caroço descritos por pseudopotenciais. Para a realização dos cálculos foram adotados pseudopotenciais do tipo ultra-suave construídos a partir do funcional de troca e correlação PBE. O pseudopotencial correspondente ao átomo de Co foi obtido da referência.<sup>117</sup> Esse pseudopotencial apresenta 18 elétrons no caroço e 9 elétrons de valência (orbitais  $3d^7$  e  $4s^2$ ). Já o pseudopotencial correspondente ao átomo de Sb foi gerado utilizando o programa *ldl.x*, que se encontra disponível na suite Quantum-Espresso. Para esse pseudopotencial foram incluídos 46 elétrons no caroço e 5 elétrons na camada de valência (orbitais  $5s^2$  e  $5p^3$ ). O arquivo de entrada utilizado para a geração desse pseudopotencial encontra-se no Apêndice A.

Nessa seção serão descritos os cálculos realizados utilizando-se o programa PWscf. Na Figura 4.5 tem-se um fluxograma mostrando as etapas do cálculo, tal como serão descritos nas próximas seções.

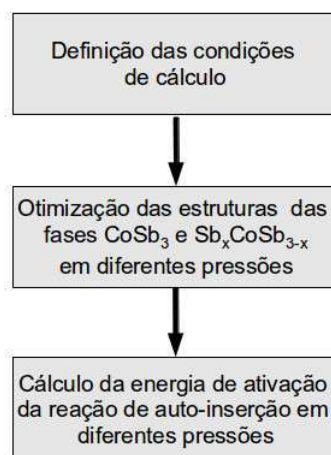


Figura 4.5: Estrutura lógica de acordo com a qual os cálculos a respeito da reação de auto-inserção no composto  $\text{CoSb}_3$  foram executados.

### Condições de Cálculo

O programa PWscf possibilita especificar parâmetros relativos ao número de ondas planas a serem utilizadas na expansão da função de onda e da densidade de pontos a ser utilizada na rede recíproca. Nos cálculos realizados para o ajuste desses parâmetros, bem como em todos os demais cálculos realizados utilizando o PWscf, considerou-se que a convergência no processo de campo auto-consistente fora atingida quando a variação de energia fosse inferior a  $10^{-7}$  Ry<sup>b</sup>. Como já mencionado anteriormente, para a realização de todos os cálculos utilizou-se o funcional de troca e correlação PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*), pois os cálculos com o funcional B3LYP no PWscf são proibitivamente demorados.

Verificou-se que um número de pontos na rede recíproca correspondendo a uma rede de Monkhost de  $8 \times 8 \times 8$  e que um *cut-off* de 60 Ry na energia cinética máxima das ondas planas usadas na expansão da função de onda permitiu a convergência na energia total e na força sobre os átomos em 4 meV por átomo e 0.5 meV/bohr por átomo, respectivamente.

Nos cálculos utilizando o método NEB, considerou-se que a convergência fora atingida quando a variação de energia de cada imagem fosse inferior a 0.01 eV e as componentes das forças atuantes em cada uma das imagens fossem inferiores a 0.1 eV/Å.

<sup>b</sup>Unidade de energia utilizada pelo PWscf: Rydberg (Ry) =  $2,1798715 \times 10^{-18}$  J = 13,60569 eV

## Otimização da Estrutura

Para a utilização do método NEB é necessária a obtenção das estruturas otimizadas correspondentes aos dois estados entre os quais deseja-se encontrar o caminho de menor energia. Para a obtenção das estruturas otimizadas foi utilizado o método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS).<sup>118</sup> A otimização da estrutura foi realizada até que a energia total e a força sobre cada átomo convergiram em 0.1 meV e 1 meV/bohr, respectivamente.

Inicialmente, foi realizada a otimização da estrutura correspondente ao estado inicial, ou seja, a estrutura original do CoSb<sub>3</sub> à pressão ambiente e temperatura de 0 K. Uma vez que o programa PWscf permite impor valores de pressão sobre a estrutura cristalina durante os cálculos, a estrutura correspondente ao estado inicial foi otimizada também a uma pressão correspondente a 40 GPa, que é a pressão na qual se observa experimentalmente a reação de auto-inserção no CoSb<sub>3</sub> à temperatura ambiente.

Após, foi realizada a otimização da estrutura correspondente ao estado final, que nesse caso consistiu em migrar um dos átomos de Sb pertencentes à cavidade para o sítio 2a - 0,0,0, criando uma vacância no *framework* da estrutura. A estrutura com uma vacância foi inicialmente relaxada utilizando um potencial interatômico de dois corpos do tipo harmônico, implementado no programa GULP (*General Utility Lattice Program*).<sup>119-121</sup> Este procedimento foi utilizado de modo a acelerar a otimização desta estrutura com defeitos. Na Figura 4.6 tem-se uma representação gráfica da estrutura da cavidade que foi obtida a partir do programa GULP. O arquivo de entrada que foi utilizado para a geração dessa estrutura encontra-se no Apêndice B.

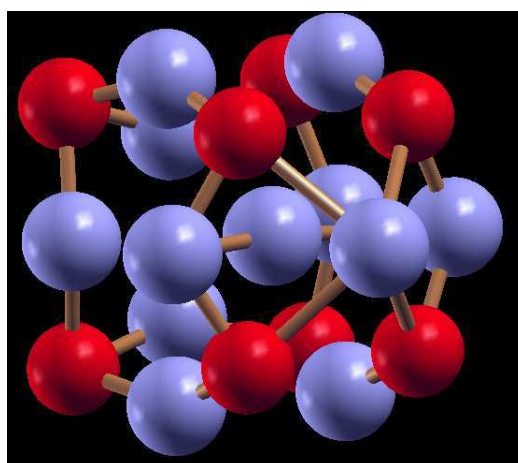


Figura 4.6: Estrutura da cavidade relaxada utilizando um potencial interatômico de dois corpos do tipo harmônico. As esferas azuis correspondem aos átomos de antimônio e as esferas vermelhas aos átomos de cobalto.

Por fim, a estrutura relaxada obtida a partir do software GULP foi otimizada *ab initio*, em diferentes pressões, utilizando o programa PWscf. A estrutura correspondente à pressão de 40 GPa foi obtida de duas formas distintas. Na primeira forma, obteve-se a estrutura otimizada correspondente à pressão de 20 GPa e essa foi reotimizada a 40 GPa. Na segunda forma, retirou-se o átomo de Sb do centro da cavidade (sítio 2a - 0, 0, 0) e efetuou-se a otimização da estrutura. Após o átomo de Sb foi reinserido no sítio 2a e a estrutura foi reotimizada. Ambos os procedimentos levaram à mesma estrutura otimizada. As estruturas do  $\text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_{2,75}$  nas demais pressões foram obtidas impondo-se diferentes valores de pressão durante a otimização da estrutura cristalina inicialmente obtida a 40 GPa.

#### 4.2.2 Cálculo da Frequência Vibracional do Antimônio Hóspede na fase $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$

Na Figura 4.7 tem-se um fluxograma mostrando os passos utilizados para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . Todos os cálculos foram executados no *grid* computacional desenvolvido nesse trabalho (GridUCS) e utilizando o programa CRYSTAL06.<sup>75</sup> Optou-se pelo uso do programa CRYSTAL06 de modo a efetuar uma comparação mais adequada entre as frequências vibracionais do íon  $\text{La}^{+3}$ , calculadas na primeira parte deste trabalho, e a frequência vibracional do antimônio hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

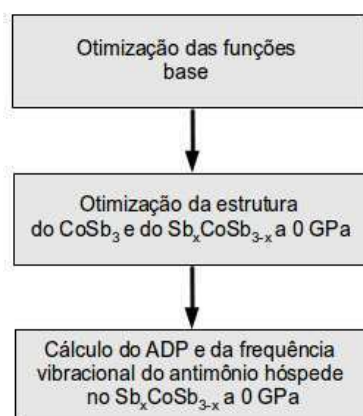


Figura 4.7: Estrutura lógica com os passos executados para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

As tolerâncias utilizadas nos cálculos foram (em unidades atômicas):  $10^{-10}$  para as séries infinitas de Coulomb de *overlap* e de troca, Coulomb de penetração e primeira integral de troca de pseudo-*overlap*;  $10^{-20}$  para a segunda integral de troca de pseudo-*overlap*. A

redução nas tolerâncias, em relação aos cálculos realizados com as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , deu-se devido ao alto custo computacional imposto pela baixa simetria da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

Já o número de pontos utilizados na diagonalização da matriz de Fock e o número de pontos na rede de Gilat foram os mesmos utilizados nos cálculos com as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , ou seja, a matriz de Fock foi diagonalizada em 45 pontos da primeira zona de Brillouin (correspondendo a um fator de encolhimento de 6 na rede Monkhorst) e o número de pontos na rede de Gilat foi ajustado para 249 (correspondendo a um fator de encolhimento de 12).

A convergência no processo de campo auto-consistente foi considerada atingida quando a variação de energia fosse inferior a  $10^{-7}$  unidades atômicas. Para uma melhor convergência no processo de campo auto-consistente utilizou-se o método de Anderson.<sup>116</sup> Além disso, a matriz de Fock foi atualizada com uma mistura de 95% com a matriz precedente em cada ciclo do campo auto-consistente. De modo a reduzir os possíveis erros numéricos foi utilizada uma mesma estrutura de referência em todos os cálculos.

### Otimização das Funções Base

Nos cálculos *ab initio* conduzidos para a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  com o programa CRYSTAL06,<sup>75</sup> foram utilizadas as mesmas funções base que foram usadas nos cálculos com a escuterudita  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , sendo que os expoentes e os coeficientes dos orbitais de valência foram re-otimizados de modo a minimizar a energia total do estado fundamental da escuterudita  $\text{CoSb}_3$ .

Para a otimização dos expoentes e dos coeficientes das funções base que representam os orbitais de valência do  $\text{CoSb}_3$ , mais uma vez utilizou-se o processo de minimização implementado por Mike Towler.<sup>112</sup> Na Seção 5.2.3 são apresentadas as funções base dos átomos de Co e Sb otimizados para a escuterudita  $\text{CoSb}_3$ .

### Otimização da Estrutura

Após a otimização das funções base foram obtidas as estruturas de equilíbrio das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a 0 GPa. Como ponto de partida para a otimização da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  utilizou-se a estrutura cristalina previamente otimizada a partir do programa PWscf.<sup>76</sup>



O programa CRYSTAL06<sup>75</sup> possui como dados de entrada, além das funções base e de parâmetros que definem as condições de cálculo, o grupo espacial de simetria da estrutura. A exploração das propriedades de simetria da estrutura permite uma redução significativa na demanda computacional.<sup>122</sup>

Para a obtenção do grupo espacial da estrutura cristalina utilizou-se o programa FINDSYM,<sup>123,124</sup> que permite identificar o grupo espacial de uma estrutura a partir das posições dos átomos na célula unitária. No cálculo do grupo espacial permitiu-se uma tolerância de até 1% no ajuste das posições atômicas, obtendo-se o grupo espacial  $Pm\bar{6}$ .<sup>125</sup>

No processo de otimização da estrutura da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$ , bem como da fase  $CoSb_3$ , considerou-se que a convergência no processo de otimização foi obtida quando a variação nos valores do gradiente máximo, do gradiente RMS, o deslocamento atômico máximo e o deslocamento atômico RMS fossem inferiores, respectivamente, a 0,00009, 0,00006, 0,000018 e 00012 unidades atômicas. Optou-se pela utilização de tolerâncias inferiores às usadas na otimização das escuteruditas  $LaFe_4Sb_{12}$  e  $LaCo_4Sb_{12}$  devido a baixa simetria da estrutura cristalina da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$ .

### **Cálculo da Frequência Vibracional do Antimônio Hóspede na fase $Sb_xCoSb_{3-x}$**

Para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  a 0 GPa, utilizou-se o procedimento descrito na Seção 4.1.4. Porém, diferentemente das escuteruditas  $LaFe_4Sb_{12}$  e  $LaCo_4Sb_{12}$ , onde os deslocamentos foram realizados somente ao longo do eixo trigonal ( $[111]$ ), no caso do  $Sb_xCoSb_{3-x}$  os deslocamentos foram realizados em três direções ortogonais entre si. Mais especificamente, os deslocamentos do átomo de antimônio hóspede foram realizados nas direções  $[111]$ ,  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . Optou-se pelo deslocamento em três direções distintas devido ao fato da cavidade da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  não apresentar uma estrutura simétrica. Os deslocamentos do átomo de antimônio hóspede foram realizados utilizando uma variação máxima de  $\pm 0.4\text{\AA}$ , sendo que os demais átomos da estrutura foram mantidos fixos em suas posições de equilíbrio.

Após o cálculo dos valores de energia em função de um deslocamento  $r$  do átomo de antimônio hóspede realizou-se o ajuste de um potencial harmônico do tipo  $\Delta E = 1/2kr^2$ . A partir do ajuste desse potencial constatou-se que esse não era adequado para descrever a frequência vibracional do antimônio hóspede no  $Sb_xCoSb_{3-x}$ . De modo a descrever adequadamente as frequências vibracionais calculadas optou-se pela utilização de um potencial de Morse,<sup>126,127</sup>



$$E = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_0)}], \quad (4.1)$$

onde  $D_e$  é a energia de dissociação,  $r$  é o deslocamento e  $\beta$  é uma constante que está relacionada à constante de mola através de

$$k = 2D_e\beta^2. \quad (4.2)$$

A partir do ajuste do potencial de Morse aos valores de energia calculados em funções do deslocamento do átomo hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  obteve-se o valor da constante de mola  $k$  e a partir da Equação 3.27 obteve-se o valor da frequência vibracional ( $\nu$ ).

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir dos cálculos *ab initio* executados nesse trabalho. Na Seção 5.1 são apresentados os resultados do estudo da influência dos átomos pertencentes à cavidade e o efeito da pressão sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Já na Seção 5.2 são apresentados os resultados obtidos no estudo da reação de auto-inserção do  $\text{CoSb}_3$  em altas pressões. O cálculo da frequência de vibração do Sb na fase de auto-inserção  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  é apresentada na Seção 5.2.3.

### 5.1 Influência dos átomos da cavidade e da pressão sobre a frequência vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$ em $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ e $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos a partir das simulações computacionais realizadas de modo a verificar o efeito da pressão e a influência dos átomos pertencentes à cavidade sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Na Seção 5.1.1 são listadas as funções base que foram usadas nos cálculos. Na Seção 5.1.2 são apresentados os valores calculados para o parâmetro de rede e as posições atômicas, bem como uma comparação desses valores com valores experimentais da literatura, para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Em seguida, na Seção 5.1.3 são apresentados os resultados e uma discussão sobre o efeito da pressão sobre a estrutura cristalina das escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Por fim, na Seção 5.1.4 são apresentados os resultados da influência da substituição de Fe por Co no *framework* da escuterudita e da pressão sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$ .

### 5.1.1 Funções Base

As funções base dos átomos de La, Fe, Co e Sb que foram utilizadas nos cálculos envolvendo as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  encontram-se listadas nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente. Como já mencionado, os valores iniciais dos expoentes e dos coeficientes dessas funções base foram obtidos, respectivamente, de Towler,<sup>110,111</sup> de Moreira et al.<sup>108</sup> e de Ruiz et al.<sup>109</sup> Após, os valores dos expoentes e dos coeficientes correspondentes aos elétrons de valência foram re-otimizados conforme o processo descrito na Seção 4.1.1.

Tabela 5.1: Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de lantânio nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

Tipo	Expoentes	Coeficientes		
		s	p	d
s	5466346,5	0,0000487		
	793978,0	0,000403		
	171448,0	0,00231		
	44597,4	0,0111		
	12964,8	0,046		
	4141,92	0,1533		
	1476,39	0,3473		
	589,139	0,4339		
sp	248,08	0,2063		
	16031,7	-0,00037	0,00111	
	3742,77	-0,00629	0,00997	
	1165,38	-0,0515	0,0574	
	421,229	-0,1462	0,2169	
	173,294	0,0772	0,4582	
	81,3786	0,6067	0,4778	
	39,822	0,5197	0,241	
sp	412,647	0,00653	-0,0124	
	153,798	-0,021	-0,077	
	62,6774	-0,3186	-0,0082	
	28,6625	-0,0991	0,8707	
	13,8388	0,857	1,4362	
	6,8213	0,4321	0,5764	
sp	10,5834	0,53	-0,1348	
	6,5736	0,3373	0,3206	
	3,0748	0,0398	0,4518	
sp	7,6157	0,2651	0,0376	
	2,7531	0,8808	0,3234	
	1,345	0,4684	0,2666	
sp	0,5797	1,0	1,0	
sp	0,2296	1,0	1,0	
d	457,627			0,015
	135,973			0,1052
	51,0043			0,3295
	21,368			0,4739
	9,8229			0,2641
	4,8497			0,0446
	8,9453			0,2225
d	3,6796			0,588
	1,554			0,4048
d	0,3749			1,0

Tabela 5.2: Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de ferro na escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Tipo	Expoentes	Coeficientes		
		s	p	d
s	316081,0	0,000227		
	45202,0	0,001929		
	9627,9	0,0111		
	2521,82	0,05		
	760,208	0,1705		
	262,994	0,3691		
	102,856	0,4034		
	42,9433	0,1434		
sp	798,26	-0,0058	0,0086	
	191,769	-0,0668	0,0612	
	64,0506	-0,132	0,2112	
	25,3809	0,2483	0,3999	
	10,6439	0,6455	0,3998	
sp	3,7827	0,2927	0,2237	
	50,2786	0,0083	-0,0236	
	17,8418	-0,2288	-0,083	
	7,2281	-0,8649	0,2022	
	3,1009	0,9926	1,2998	
sp	1,2417	1,0	1,0	
sp	0,4386	1,0	1,0	
d	29,5938			0,0592
	8,1823			0,2709
	2,7877			0,5207
	0,9498			0,5819
d	0,2612			1,0

Tabela 5.3: Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de cobalto na escuterudita  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

Tipo	Expoentes	Coeficientes			
		s	p	d	
s	341701,0	0,000227			
	48850,0	0,001929			
	10400,9	0,0111			
	2718,99	0,0501			
	819,661	0,1705			
	283,878	0,3692			
	111,017	0,4033			
	46,4757	0,1433			
	sp	855,558	-0,0054	0,0088	
		206,504	-0,0684	0,062	
		69,0516	-0,1316	0,2165	
27,2653		0,2616	0,4095		
11,5384		0,6287	0,3932		
sp	4,2017	0,2706	0,225		
	51,5542	0,0182	-0,0287		
	18,9092	-0,2432	-0,0937		
	7,7251	-0,849	0,2036		
	3,5428	0,8264	1,4188		
sp	1,3715	1,0	1,0		
sp	0,4464	1,0	1,0		
d	31,2683			0,0587	
	8,6969			0,2668	
	2,9087			0,5171	
	1,0072			0,5509	
d	0,2635			1,0	

Tabela 5.4: Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de antimônio nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

Tipo	Expoentes	Coeficientes			
		s	p	d	
s	3800050,0	0,0000486			
	564308,0	0,000386			
	121928,0	0,00227			
	30989,2	0,0112			
	8957,34	0,0462			
	2854,27	0,1547			
	1010,46	0,3504			
	401,637	0,4279			
sp	168,558	0,1944			
	10787,6	-0,000266	0,00106		
	2519,06	-0,00602	0,00955		
	775,298	-0,052	0,0564		
	274,832	-0,1466	0,2169		
	110,914	0,1223	0,4507		
	51,5139	0,5905	0,4396		
	24,8344	0,4507	0,2011		
sp	234,618	0,00668	-0,0134		
	92,7012	-0,03	-0,0667		
	38,5202	-0,3196	0,0185		
	17,4224	-0,0112	0,8425		
	8,1227	0,9139	1,293		
	3,8715	0,4359	0,4201		
	sp	7,6379	-4,7123	-0,0785	
		3,7156	1,291	0,5824	
sp	1,6815	11,0387	1,026		
	0,7131	1,0	1,0		
sp	0,3895	1,0	1,0		
sp	0,1211	1,0	1,0		
d	370,506			0,0133	
	110,315			0,093	
	41,3256			0,3003	
	17,0678			0,471	
	7,4459			0,3145	
	3,0287			0,0507	
	d	6,1076			0,2098
		2,3445			0,5564
d	0,8875			0,455	
	0,2826			1,0	

### 5.1.2 Parâmetros de Rede e Posições Atômicas

As estruturas de equilíbrio (parâmetro de rede e posições atômicas livres do átomo de Sb) para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  foram obtidas através da minimização da energia interna, utilizando-se uma técnica de gradiente analítico combinada com um método de otimização quasi-Newton, implementada no programa Crystal.<sup>75</sup>

Na Tabela 5.5 tem-se os valores calculados nesse trabalho para o parâmetro de rede e as posições atômicas livres do átomo de antimônio para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Além disso, são apresentados na tabela valores da literatura para compostos similares.

Tabela 5.5: Parâmetro de rede e parâmetros livres do Sb (sítio 24g -  $0, y, z$ ) em algumas escuteruditas. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas estimadas na última casa decimal.

Composto	$a_0$ (Å)	$y$	$z$
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (Neste trabalho)	9,2433	0,3380	0,1616
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ (Neste trabalho)	9,2654	0,3335	0,1569
$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (Experimental <sup>10</sup> )	9,0971(6)	0,33678(9)	0,16021(8)
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ <sup>b</sup> (Experimental <sup>128</sup> )	9,1395(2)	0,33696(6)	0,16042(5)
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (Experimental <sup>129</sup> )	9,1957(8)	0,3335(9)	0,1572(5)

Os valores calculados neste trabalho são coerentes com os resultados da literatura. Observa-se ainda que os parâmetros de rede obtidos através de cálculos *ab initio* apresentam valores cerca de 1% superiores aos valores experimentais. Esse valor ligeiramente superior ao resultado experimental está de acordo com a tendência típica dos resultados obtidos com funcionais GGA.<sup>72,130</sup>

### 5.1.3 Efeito da Pressão sobre a Estrutura Cristalina

Após a obtenção da estrutura de equilíbrio para as escuteruditas ternárias  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  à pressão de 0 GPa, as posições atômicas livres do átomo de antimônio foram otimizadas para uma série de parâmetros de rede fixos. A Figura 5.1 mostra a variação da energia total em função da variação do volume para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , onde a curva pontilhada e a curva cheia representam a equação de estado de Murnaghan ajustada aos valores de energia que foram calculados para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectivamente.

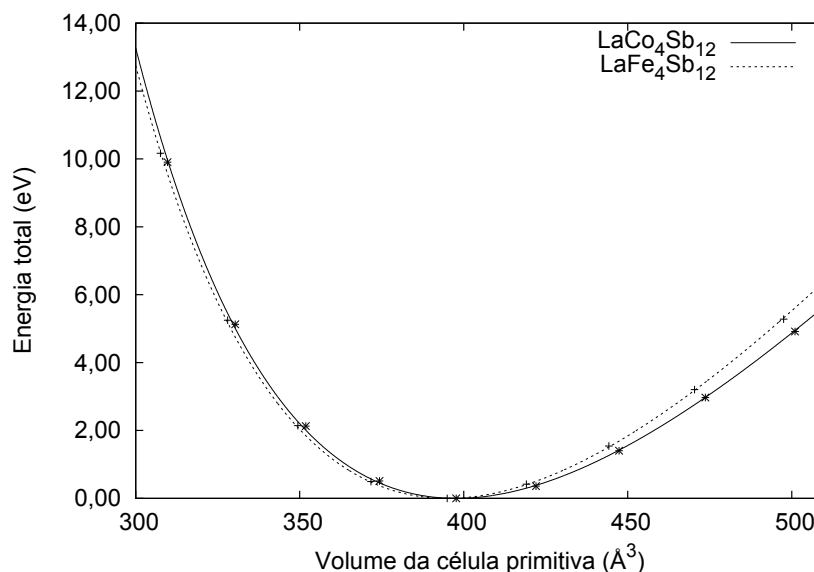


Figura 5.1: Energia total vs volume da cela primitiva para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

Na Tabela 5.6 tem-se os valores do módulo volumétrico ( $B_0$ ) e sua primeira derivada em relação à pressão ( $B'_0$ ) para as escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , obtidos a partir do ajuste da equação de estado de Murnaghan (Equação 3.22) aos dados da Figura 5.1. Os valores calculados nesse trabalho estão de acordo com valores experimentais e teóricos reportados na literatura.

Tabela 5.6: Módulo volumétrico de algumas escuteruditas ternárias. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas estimadas na última casa decimal.

Composto	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (Neste trabalho)	99,0	5,0
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ (Neste trabalho)	93,3	5,3
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ( <i>Ab initio</i> <sup>131</sup> )	101,4	-
$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (Experimental <sup>6</sup> )	89(2)	3,5(5)
$\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ (Experimental <sup>132</sup> )	88(4)	4(1)
$\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ (Experimental <sup>132</sup> )	97(5)	8(1)
$\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ (Experimental <sup>132</sup> )	98(4)	8(1)
$\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ (Experimental <sup>132</sup> )	111(5)	5(1)

A Figura 5.2 apresenta um gráfico mostrando a dependência com a pressão das posições livres  $y$  e  $z$  do Sb nessas escuteruditas. A variação das posições atômicas do Sb com a pressão terá um efeito sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$ , como será discutido mais adiante. De fato, a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  é linearmente dependente da distância La-Sb.

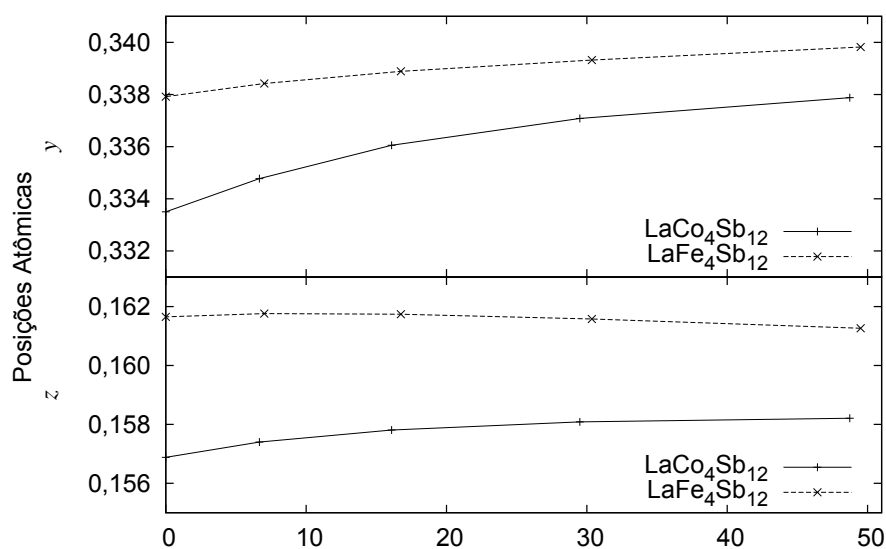


Figura 5.2: Dependência com a pressão dos parâmetros  $y$  e  $z$  (Sb:  $24g - 0, y, z$ ) nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . As linhas contínua e tracejada são um guia para os olhos.

### Módulo Volumétrico dos Poliedros de Primeira Coordenação

A estrutura cristalina de escuteruditas tais como o  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  pode ser representada como um *framework* de octaedros  $(\text{Co,Fe})\text{Sb}_6$  compartilhando os vértices, com o íon  $\text{La}^{+3}$  ocupando o centro da cavidade (posição 2a). Na Figura 5.3 tem-se uma representação dessa estrutura.

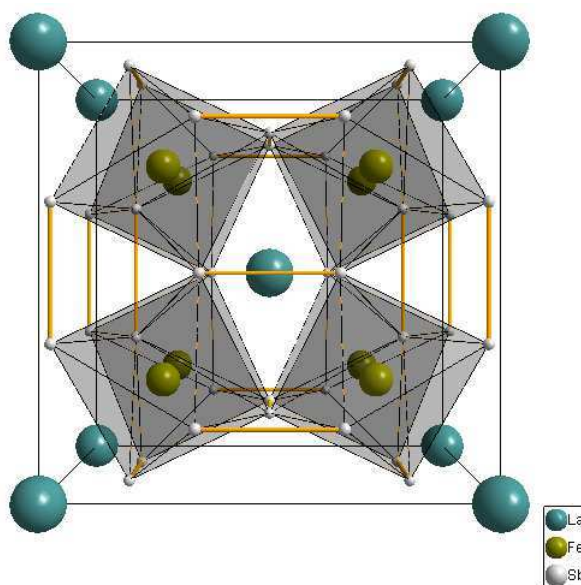


Figura 5.3: Representação dos octaedros em torno do íon lantânio nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .



Uma análise da dependência do volume dos octaedros (Co,Fe)Sb<sub>6</sub> e da cavidade foi realizada de forma a verificar o comportamento desses mediante a aplicação de pressão. Os volumes dos octaedros e da cavidade foram calculados a partir das posições atômicas otimizadas, a cada pressão, utilizando o programa IVTON.<sup>133</sup> Os valores do módulo volumétrico dos octaedros e da cavidade são apresentados na Tabela 5.7. De forma a efetuar uma melhor comparação entre os módulos volumétricos dos octaedros e da cavidade com os módulos volumétricos da cela unitária dos compostos LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> e LaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> o ajuste da equação de estado de Murnaghan foi realizado mantendo fixo os valores da primeira derivada do módulo volumétrico em relação à pressão ( $B'_0$ ) em 5,0 e 5,3 para o LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> e LaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, respectivamente.

Tabela 5.7: Comparação entre o módulo volumétrico da cela unitária, dos poliedros de primeira coordenação (Co,Fe)Sb<sub>6</sub> e da cavidade ao redor do íon La<sup>+3</sup> para as escuteruditas LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> e LaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

Composto	$B_0$ (GPa)		
	Cela unitária	Poliedros (Co,Fe)Sb <sub>6</sub>	Cavidade
LaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	99,0	105,7	103,5
LaCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	93,3	95,7	104,9

Observa-se na Tabela 5.7 que a cavidade ao redor do íon La<sup>+3</sup> é mais rígida que a cela unitária para ambos os compostos. O mesmo ocorre se for permitida a variação do valor da  $B'_0$  no ajuste da equação de estado de Murnaghan. Nesse caso os valores de  $B_0$  convergem para 103,0 GPa e 103,1 GPa para os compostos LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> e LaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, respectivamente, e o valor de  $B'_0$  converge para 5,1 para ambas as escuteruditas.

Uma vez que o módulo volumétrico da cavidade é maior que o módulo volumétrico do *framework* pode-se concluir que os octaedros (Co,Fe)Sb<sub>6</sub> também estão envolvidos no mecanismo responsável pela diminuição do volume da cela unitária com o aumento da pressão. De fato, a maior compressibilidade do LaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> em relação ao LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> deve-se à maior compressibilidade dos octaedros de CoSb<sub>6</sub>. Esses apresentam uma compressibilidade de aproximadamente 10% superior aos octaedros de FeSb<sub>6</sub>. O módulo volumétrico dos octaedros de FeSb<sub>6</sub> continuam superiores ao dos octaedros de CoSb<sub>6</sub> mesmo se for permitida a variação do valor de  $B'_0$  no ajuste da equação de estado de Murnaghan, sendo que neste caso os módulos volumétricos são de 101,7 GPa e 94,7 GPa, respectivamente. Em ambos os casos o valor de  $B'_0$  converge para 5,4.

A razão pela qual os octaedros de FeSb<sub>6</sub> são mais rígidos que os de CoSb<sub>6</sub> pode ser encontrada a partir de uma análise da variação das distâncias interatômicas e dos ângulos

entre as ligações com o aumento da pressão. Na Tabela 5.8 são apresentadas as distâncias interatômicas e os ângulos das ligações inter e intrapoliedros das estruturas de equilíbrio, bem como as suas derivadas em relação a pressão a 0 GPa. Existem dois ângulos intrapoliedros distintos (Sb-TM-Sb onde TM=Co,Fe) os quais são relacionados por simetria e são dados por  $90 \pm \Delta$ , de modo que apenas um deles é apresentado na Tabela 5.8. Destaca-se nessa tabela que, enquanto a compressibilidade das ligações Fe,Co-Sb é praticamente a mesma para ambos os compostos, a derivada dos ângulos intrapoliedros Sb-Co-Sb em relação à pressão é praticamente 3 vezes maior que a derivada dos ângulos Sb-Fe-Sb. Disto resulta que o octaedro  $\text{CoSb}_6$  é mais compressível que o  $\text{FeSb}_6$  e, conseqüentemente, que a escuterudita  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  é mais compressível que  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Tabela 5.8: Distâncias interatômicas (Sb-Sb e TM-Sb, TM = Fe,Co, em Å) e ângulos (intrapoliedros Sb-TM-Sb, TM = Fe,Co e interpoliedros Sb-Sb-Sb, em graus) a 0 GPa. Os valores entre parênteses correspondem à compressibilidade das ligações atômicas ( $-d \ln r/dP$ , em unidades de  $10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) e às derivadas dos ângulos em relação à pressão (em unidades de  $10^{-4}$  graus  $\text{GPa}^{-1}$ ) a 0 GPa.

Composto	Sb-Sb	TM-Sb	Sb-TM-Sb	Sb-Sb-Sb
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$	2,989(3,2)	2,582(3,3)	84,4(-240)	46,0(-35)
	2,997(3,9)			51,2(-210)
				109,42(<1)
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$	2,907(2,9)	2,590(3,5)	86,1(-710)	45,1(5)
	3,085(5,0)			51,8(-470)
				109,37(<1)

### 5.1.4 Frequência Vibracional do Íon $\text{La}^{+3}$

Nessa seção serão apresentadas as frequências vibracionais calculadas para o íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , à 0 GPa e 1 GPa. Essas frequências vibracionais, que são chamadas na literatura inglesa de *bare frequencies*, não correspondem exatamente aos modos de vibração do íon La, uma vez que são calculadas a partir do deslocamento do íon La em relação a sua posição de equilíbrio enquanto os demais átomos da cela unitária são mantidos fixos.

A Figura 5.4 apresenta a energia total para os compostos  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  em função do deslocamento do íon  $\text{La}^{+3}$  ao longo do eixo trigonal da cela unitária, à (a) 0 GPa e (b) 1 GPa. Como pode ser observado na Figura 5.4 o desvio do comportamento harmônico é mais aparente na escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , em ambas as pressões. A Figura 5.4 (c) apresenta ainda uma comparação entre a variação da energia total em função do deslocamento do íon  $\text{La}^{+3}$  para os compostos  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , à 0 GPa e 1 GPa.

Polinômios de quarta ordem ajustaram perfeitamente todos os dados exibidos na Figura 5.4, sendo que todas as diferenças foram inferiores a 1,5 meV.

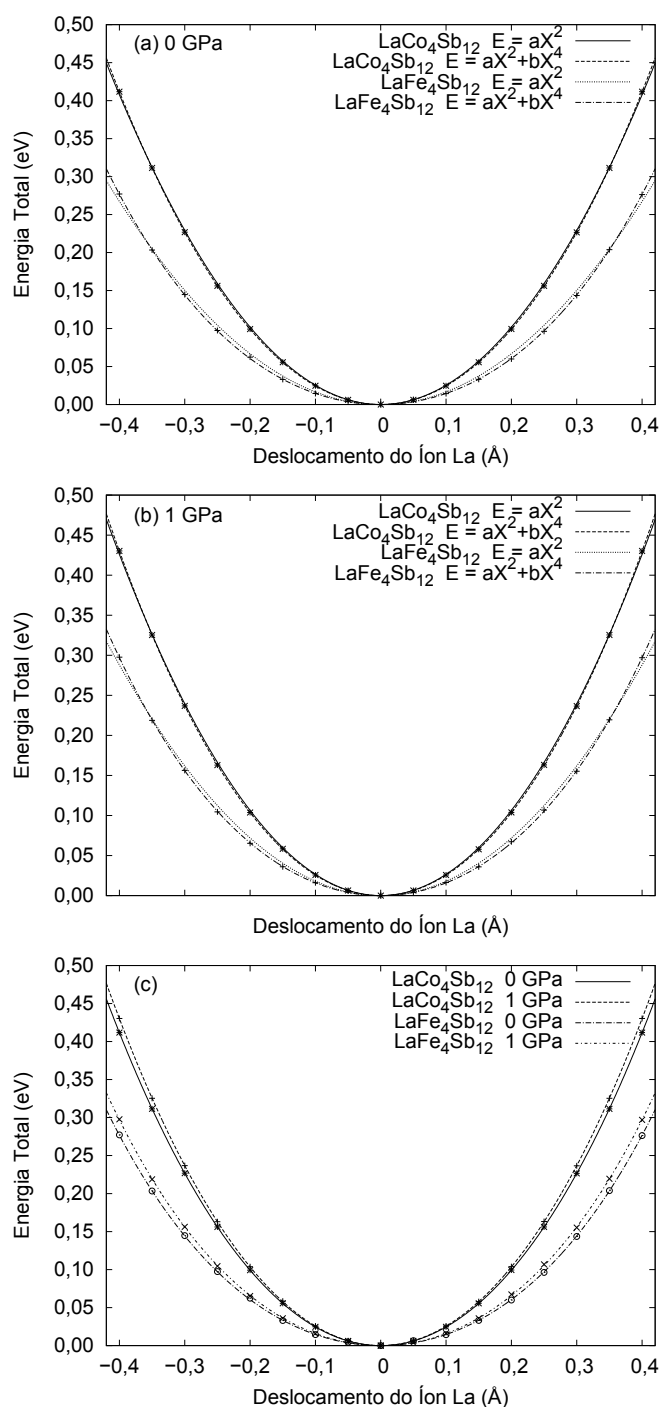


Figura 5.4: Variação da energia total vs deslocamento do íon lantânio para os compostos  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , à (a) 0 GPa e (b) 1 GPa. As curvas correspondem a um ajuste de um polinômio de segunda e de quarta ordem aos dados. Observa-se uma maior anarmonicidade no potencial da escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  em ambas as pressões. Em (c), tem-se a variação da energia total vs deslocamento do íon lantânio para os compostos  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , à (a) 0 GPa e (b) 1 GPa. As curvas correspondem a um ajuste de um polinômio de quarta ordem aos dados.

A Tabela 5.9 apresenta as frequências vibracionais calculadas a partir do ajuste de um polinômio de quarta ordem aos dados mostrados na Figura 5.4. A Tabela 5.9 apresenta ainda os valores do parâmetro de deslocamento atômico (ADP - *atomic displacement parameter*) calculados para o íon  $\text{La}^{+3}$  nos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . A frequência calculada para o composto  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  a 0 GPa está em perfeito acordo com o valor calculado por Feldman et. al.<sup>48</sup> As incertezas estimadas (do ajuste) para as frequências apresentadas na Tabela 5.9 são todas inferiores a  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 5.9: *Bare frequencies* e ADP do íon lantânio nos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

Composto	Frequência Vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )		ADP ( $\text{\AA}^2$ )	
	0 GPa	1 GPa	0 GPa	1 GPa
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$	75,6	78,7	0,00162	0,00154
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$	97,9	100,1	0,00124	0,00121

De modo a verificar se as diferenças entre as frequências vibracionais dos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  dependem da interação lantânio-metal ou se essas dependem simplesmente da estrutura do *framework*, cálculos foram realizados utilizando-se as funções bases do composto  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  e a estrutura otimizada (parâmetro de rede e posições atômicas) do composto  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , ou seja, procurou-se verificar a influência da interação lantânio-metal utilizando-se um *framework* fixo. Nesse caso, obteve-se uma frequência vibracional de  $77 \text{ cm}^{-1}$ , que é um valor muito próximo ao valor obtido no composto  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Assim, conclui-se que a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  depende da estrutura do *framework* da escuterudita ternária.

Mais especificamente a variação da frequência vibracional é dependente da distância La-Sb, a qual é menor que a distância (Co,Fe)-Sb em ambas as escuteruditas. Como pode ser observado na Figura 5.5 a frequência vibracional decresce linearmente com a distância. Desta forma, a influência do metal (Co e Fe nesse caso) na frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  é indireta, pois o metal influencia nos valores do parâmetro de rede e nas posições atômicas do Sb na estrutura de equilíbrio, e conseqüentemente, na distância La-Sb.

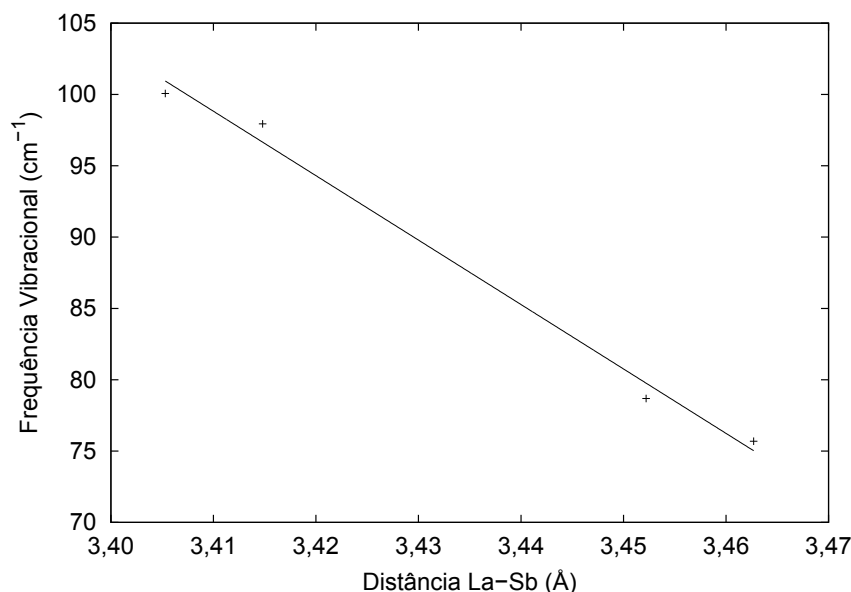


Figura 5.5: Variação da frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  em função da distância La-Sb. A linha contínua corresponde ao ajuste de uma equação linear aos dados.

Além do *framework* da cavidade, a pressão também apresenta um efeito na frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$ . Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 5.9, até mesmo uma pressão moderada apresenta um efeito mensurável na frequência vibracional do íon lantânio. Com o aumento de 1 GPa na pressão observa-se um aumento de 3,1 e 2,2  $\text{cm}^{-1}$  na frequência vibracional dos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectivamente.

Observa-se que a escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  apresenta um aumento na frequência vibracional com a pressão de aproximadamente 40% a mais que a escuterudita com Co. Esse resultado encontra-se consistente com o fato mencionado anteriormente que relaciona as frequências vibracionais com a distância La-Sb. De fato, a 0 GPa a derivada com a pressão da distância La-Sb é aproximadamente 20% superior (em módulo) para a escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  em relação à escuterudita  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , provocando assim uma maior variação na frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nesse composto.

A aplicação de pressão também afeta o ADP do íon  $\text{La}^{+3}$  nos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . A 0 GPa os valores calculados para o ADP do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  foram, respectivamente, de 0,00162  $\text{Å}^2$  e de 0,00124  $\text{Å}^2$ . Os valores calculados estão de acordo com o valor obtido por Chakoumakos *et al.*, que estimou 0,0022(2)  $\text{Å}^2$  como o limite máximo para o ADP do íon  $\text{La}^{+3}$  a 0 K na escuterudita  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ .<sup>10</sup> Já a 1 GPa os valores calculados foram de 0,00154  $\text{Å}^2$  e de 0,00121  $\text{Å}^2$ .

Observa-se uma variação de aproximadamente 5% no ADP do íon  $\text{La}^{+3}$  na escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  com um aumento na pressão de apenas 1 GPa.

O efeito mensurável da pressão sobre a frequência vibracional e o ADP do íon  $\text{La}^{+3}$  sugere a possibilidade do uso de pressões moderadas como uma forma de controle da frequência vibracional e da amplitude do deslocamento em torno da posição de equilíbrio da espécie hóspede em escuteruditas ternárias e, conseqüentemente, esse resultado sugere a interessante possibilidade de utilizar a pressão como um parâmetro termodinâmico que permita explorar de forma controlada o efeito do movimento de vibração da espécie hóspede sobre a condutividade térmica de escuteruditas ternárias. Neste sentido, os resultados *ab initio* reportados nesse trabalho sugerem a possibilidade da realização de experimentos do efeito da pressão sobre a espécie hóspede e sobre a condutividade térmica em escuteruditas ternárias.

## 5.2 Reação de Auto-Inserção no $\text{CoSb}_3$

Para a utilização do método NEB torna-se necessário obter-se as estruturas otimizadas correspondentes aos dois estados entre os quais deseja-se encontrar a barreira de ativação. Desta forma, inicialmente, foram obtidas as estruturas das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em diferentes pressões. Essas estruturas são apresentadas na Seção 5.2.1. Já na Seção 5.2.2 são apresentados os resultados obtidos a partir da utilização do método NEB em diferentes pressões. Por fim, na Seção 5.2.3 são apresentados os resultados obtidos no cálculo da frequência vibracional do antimônio inserido no interior da cavidade no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

### 5.2.1 Estruturas do $\text{CoSb}_3$ e $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ em diferentes pressões

Na Figura 5.6 tem-se um fluxograma mostrando as alterações na estrutura cristalina do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  quando submetido à altas pressões. A partir da análise da Figura 5.6 pode-se verificar a existência de diferenças qualitativas entre as estruturas da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em pressões inferiores e superiores à 20 GPa. Esses resultados estão de acordo com evidências experimentais.<sup>6</sup> Pode ser observado ainda na Figura 5.6 que a estrutura obtida a 40 GPa mantém-se estável após a diminuição da pressão até 0 GPa. Já a estrutura obtida à pressão de 20 GPa não mostrou-se estável a 0 GPa.

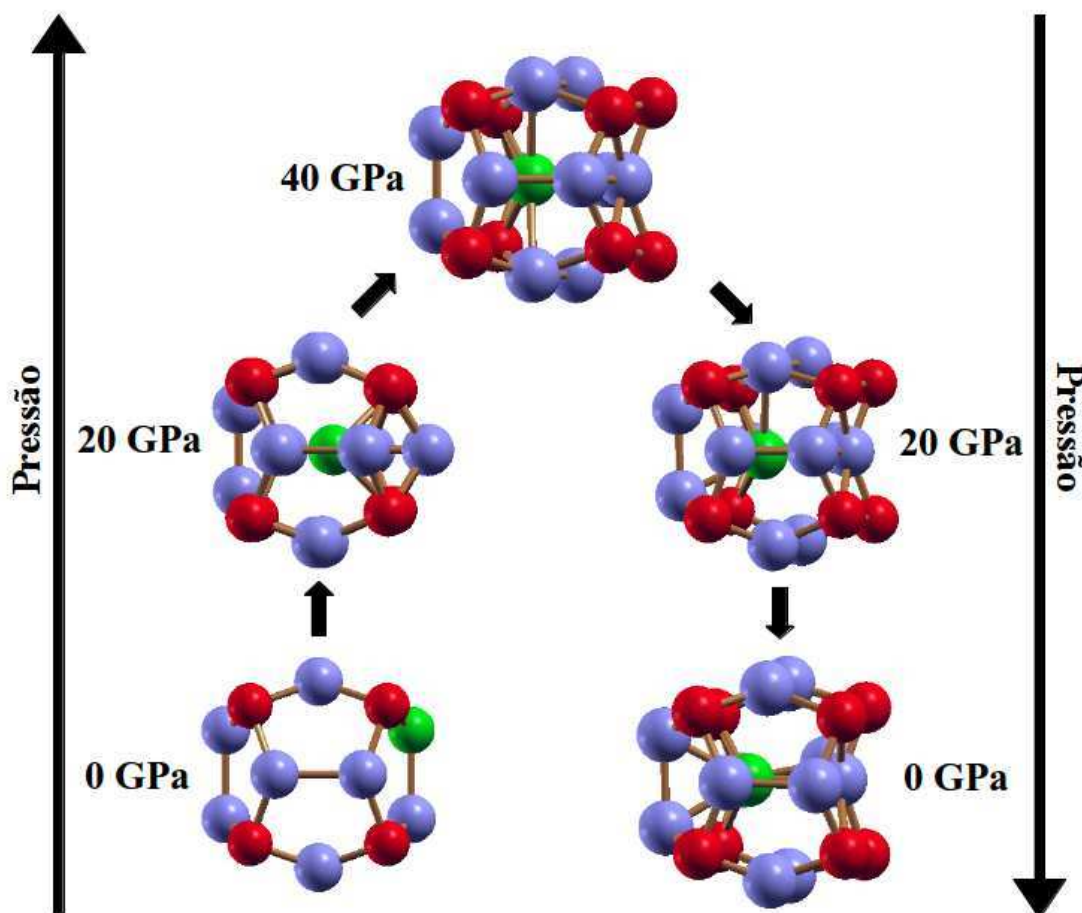


Figura 5.6: Estrutura cristalina da cavidade do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em diferentes pressões. As esferas azuis correspondem aos átomos de antimônio, as esferas vermelhas aos átomos de cobalto e a esfera verde ao átomo de antimônio no interior da cavidade.

O parâmetro de rede calculado para a fase  $\text{CoSb}_3$  a 0 GPa foi de 9,111 Å. Já os valores obtidos para as posições livres do átomo de Sb (sítio 24g - 0, y, z) foram de  $y = 0,3338$  e  $z = 0,1592$ . Os valores calculados neste trabalho estão coerentes com os valores experimentais da literatura.<sup>134–137</sup> A superestimação de aproximadamente 1% no parâmetro de rede está de acordo com a tendência típica observada em resultados obtidos com os funcionais GGA.<sup>72,130</sup>

O parâmetro de rede obtido para a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a 0 GPa foi de 9,033 Å, que é um valor inferior ao parâmetro de rede calculado para a fase  $\text{CoSb}_3$  nas mesmas condições. Desta forma, não foi possível reproduzir, através de cálculos de primeiros princípios, o aumento no volume de 2,5% observado experimentalmente devido a inserção de átomos de Sb no interior da cavidade do  $\text{CoSb}_3$ .<sup>7</sup> De fato, o volume obtido através de cálculos de *ab initio* para a fase de inserção a 0 GPa é aproximadamente 3% menor que o volume do  $\text{CoSb}_3$  a 0 GPa.



Em relação à posição do átomo de Sb no interior da cavidade, verificou-se que esse não se encontra situado no centro da cavidade (sítio  $2a$ ). Esse resultado está de acordo com o observado experimentalmente por Miotto *et al.*<sup>138,139</sup> Porém, para a estrutura cristalina obtida à pressão de 40 GPa, as distâncias calculadas para o átomo de Sb hóspede em relação ao centro da cavidade (sítio  $2a$ ) foram superiores à distância de 0,35 Å<sup>138,139</sup> observada experimentalmente, em condições ambiente, por Miotto *et al.*<sup>138</sup> Mais especificamente, os valores calculados foram de 1,41 Å, 0,99 Å e 0,88 Å a 0 GPa, 20 GPa e 40 GPa, respectivamente. Já a distância do átomo de Sb hóspede em relação ao centro calculada para a estrutura cristalina obtida a pressão de 20 GPa foi de 0,25 Å. A partir desse resultado é de se supor que possivelmente a estrutura observada experimentalmente seja qualitativamente similar à estrutura obtida a pressão de 20 GPa.

Porém, como já mencionado, não foi possível obter, através de cálculos de primeiros princípios, a estrutura cristalina de menor energia a 0 GPa corresponde a estrutura otimizada previamente a 20 GPa. De fato, testes mostraram que essa estrutura mantém-se estável somente até pressões próximas a 5 GPa. Um possível motivo para não ter sido possível obter essa estrutura a 0 GPa, embora ela seja termodinamicamente metaestável em condições ambiente, está no fato que, em cálculos de primeiros princípios, o efeito de entropia é negligenciado. De fato, nesse tipo de cálculo é considerada somente a entalpia e pode ser que a estrutura a 0 GPa seja estabilizada devido à uma contribuição da entropia à energia livre de Gibbs.

### 5.2.2 Variação da Energia de Ativação da Reação de Auto-Inserção com a Pressão

De forma a efetuar uma comparação da energia de ativação da reação de auto-inserção em diferentes pressões utilizou-se o método NEB. Mais especificamente, o método NEB foi executado em pressões de 0, 20 e 40 GPa. Para estimar a energia de ativação da reação de auto-inserção em cada uma dessas pressões utilizou-se como estado inicial a estrutura original do  $\text{CoSb}_3$  na pressão desejada e como estado final a estrutura da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  obtida a 40 GPa re-otimizada em cada uma das respectivas pressões. Para a representação discreta do caminho da reação de auto-inserção foram utilizadas 19 imagens.

Na Figura 5.7 tem-se um gráfico com a barreira de ativação em função da pressão. Observa-se na Figura 5.7 que a energia de ativação da reação de auto-inserção diminui com o aumento da pressão. De fato, a energia de ativação da reação é de cerca de 5,59 eV (67,4



kJ/mol) a 0 GPa, de 2,85 eV (34,4 kJ/mol) a 20 GPa e 1,61 eV (19,4 kJ/mol) a 40 GPa. Desta forma, conclui-se que a pressão atua como a força motriz para que a reação de auto-inserção ocorra, uma vez que em altas pressões tem-se uma redução significativa na barreira energética da reação.

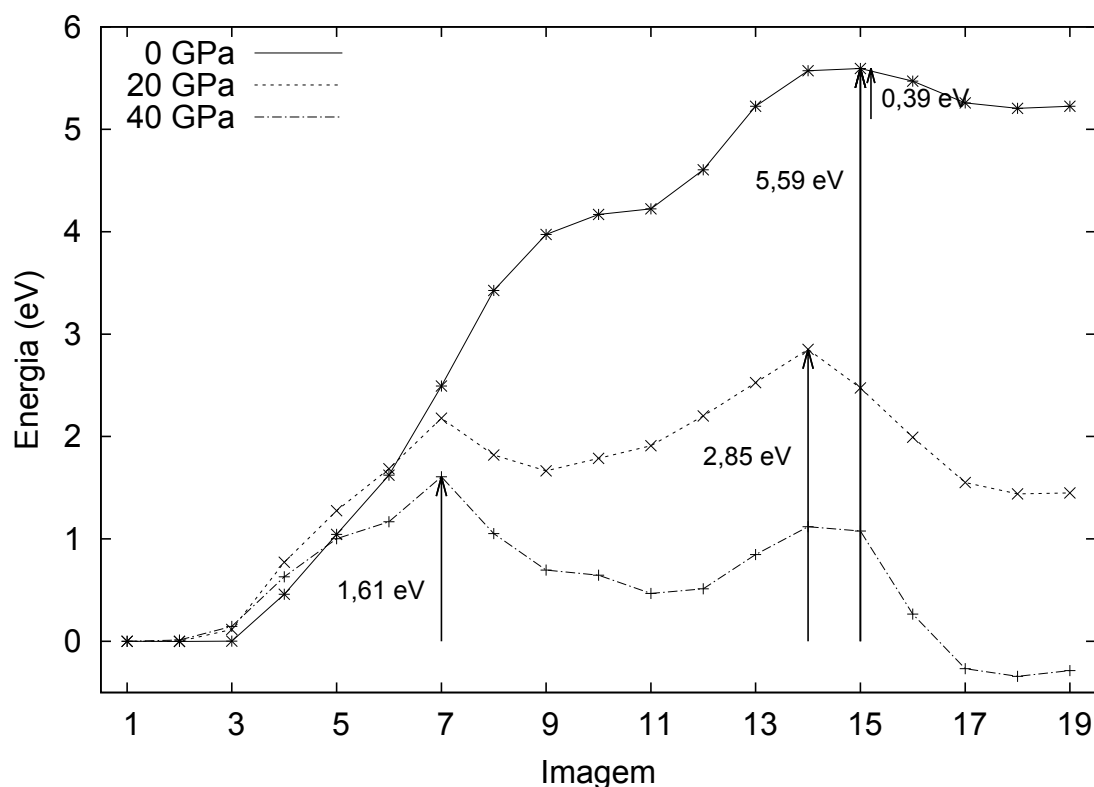


Figura 5.7: Variação da barreira energética da reação de auto-inserção  $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em função da pressão.

Observa-se ainda, no gráfico da Figura 5.7, que a barreira de energia para a reação de desinserção a 0 GPa, ou seja, a reação inversa àquela provocada pela aplicação de altas pressões, é de 0,39 eV (4,70 kJ/mol). Este resultado está de acordo com a observação experimental de que a fase de auto-inserção converte-se em  $\text{CoSb}_3$  com um aquecimento moderado.<sup>138</sup>

### 5.2.3 Frequência Vibracional do Sb Hóspede no $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$

Para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi utilizado o programa CRYSTAL06.<sup>75</sup> Nessa seção são listadas as funções base que foram usadas nos cálculos da frequência vibracional do antimônio hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . Após é apresentada a estrutura otimizada para a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a 0 GPa com o programa CRYSTAL06. Para a obtenção dessa estrutura utilizou-se como ponto de partida a estrutura da fase

$Sb_xCoSb_{3-x}$  obtida a 40 GPa e previamente otimizada a 0 GPa utilizando o programa PWscf. Por fim, são apresentadas as frequências vibracionais calculadas para o átomo de antimônio hóspede.

### Funções Base

Para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede no  $Sb_xCoSb_{3-x}$  foram utilizadas como ponto de partida as funções base dos átomos de Co e Sb otimizadas para o composto  $LaCo_4Sb_{12}$ , apresentadas na Seção 5.1.1. Os expoentes e os coeficientes correspondentes aos orbitais de valência dessas bases foram re-otimizados para o composto  $CoSb_3$ . Nas Tabelas 5.10 e 5.11 tem-se, respectivamente, as funções base dos átomos de Sb e Co, re-otimizadas para o  $CoSb_3$ .

Tabela 5.10: Expoentes (em unidades atômicas) e os coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de antimônio na escuterudita  $CoSb_3$ .

Tipo	Expoentes	Coeficientes		
		s	p	d
s	3800050,0	0,0000486		
	564308,0	0,0003860		
	121928,0	0,00227		
	30989,2	0,0112		
	8957,34	0,0462		
	2854,27	0,1547		
	1010,46	0,3504		
	401,637	0,4279		
sp	168,558	0,1944		
	10787,6	-0,000266	0,00106	
	2519,06	-0,00602	0,00955	
	775,298	-0,052	0,0564	
	274,832	-0,1466	0,2169	
	110,914	0,1223	0,4507	
	51,5139	0,5905	0,4396	
	24,8344	0,4507	0,2011	
sp	234,618	0,00668	-0,0134	
	92,7012	-0,03	-0,0667	
	38,5202	-0,3196	0,0185	
	17,4224	-0,0112	0,8425	
	8,1227	0,9139	1,293	
	3,8715	0,4359	0,4201	
sp	7,6379	-4,7123	-0,0785	
	3,7156	1,2910	0,5824	
	1,6815	11,0387	1,026	
sp	0,7071	1,0	1,0	
sp	0,4195	1,0	1,0	
sp	0,127	1,0	1,0	
d	370,506			0,0133
	110,315			0,093
	41,3256			0,3003
	17,0678			0,471
	7,4459			0,3145
	3,0287			0,0507
	6,4328			0,1893
	2,4951			0,5454
d	0,9469			0,4851
	0,3071			1,0

Tabela 5.11: Expoentes (em unidades atômicas) e os coeficientes das funções gaussianas s, p e d para o átomo de cobalto na escuterudita  $\text{CoSb}_3$ .

Tipo	Expoentes	Coeficientes		
		s	p	d
s	341701,0	0,000227		
	48850,0	0,001929		
	10400,9	0,0111		
	2718,99	0,0501		
	819,661	0,1705		
	283,878	0,3692		
	111,017	0,4033		
	46,4757	0,1433		
sp	855,558	-0,0054	0,0088	
	206,504	-0,0684	0,062	
	69,0516	-0,1316	0,2165	
	27,2653	0,2616	0,4095	
	11,5384	0,6287	0,3932	
sp	4,2017	0,2706	0,225	
	51,5542	0,0182	-0,0287	
	18,9092	-0,2432	-0,0937	
	7,7251	-0,849	0,2036	
sp	3,5428	0,8264	1,4188	
	1,3897	1,0	1,0	
sp	0,4686	1,0	1,0	
d	38,3309			0,0446
	10,6966			0,224
	3,5642			0,5013
	1,1578			0,5931
d	0,3061			1,0

## Estrutura Cristalina

O programa CRYSTAL06 utiliza como dados de entrada, além das funções base, informações que caracterizam o sistema, como o grupo espacial de simetria, os parâmetros de rede e as posições atômicas. Assim, para a obtenção do grupo espacial correspondente à estrutura da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , previamente otimizada com o programa PWscf, utilizou-se o programa FINDSYM.<sup>123,124</sup> Como resultado, obteve-se que a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  corresponde a uma estrutura pseudo-cúbica, mais precisamente uma estrutura monoclinica, grupo espacial  $\text{Pm}\bar{6}$ .<sup>125</sup>

A estrutura monoclinica foi re-otimizada utilizando o programa CRYSTAL06,<sup>75</sup> obtendo-se os parâmetros de rede  $a = 9.0948 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.0628 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.2470 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 90.1390^\circ$ . Na Figura 5.8 tem-se uma representação da estrutura cristalina da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a 0 GPa. Já na tabela 5.12 tem-se as posições atômicas da estrutura cristalina que foi utilizada para o cálculo da frequência vibracional do antimônio hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

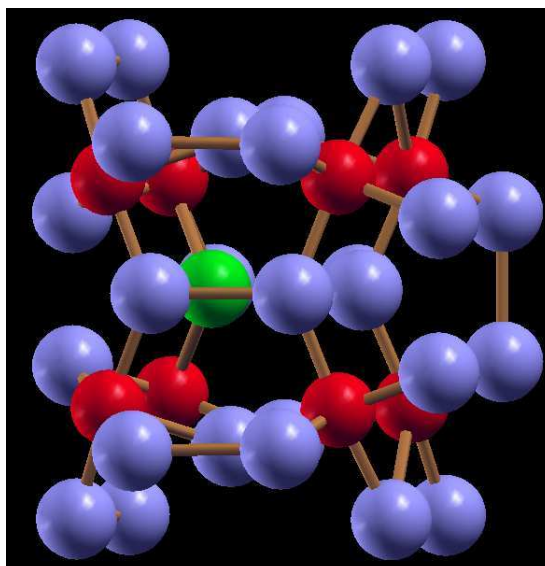


Figura 5.8: Representação da estrutura cristalina do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  a 0 GPa. As esferas azuis correspondem aos átomos de antimônio, as esferas vermelhas aos átomos de cobalto e o átomo verde ao átomo de antimônio no interior da cavidade.

Tabela 5.12: Posições atômicas da estrutura cristalina que foi utilizada para o cálculo da frequência vibracional do átomo de antimônio hospede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

Átomo	x	y	z
Co	0,2463	0,2631	0,2574
Co	0,8081	0,7541	0,4112
Co	0,7021	0,2441	0,7303
Co	0,1940	0,7526	0,7464
Sb	0,9470	0,6701	0,8475
Sb	0,9710	0,6647	0,1817
Sb	0,8001	0,0000	0,6160
Sb	0,6172	0,8345	0,9768
Sb	0,8620	0,0000	0,2854
Sb	0,2916	0,8398	0,9968
Sb	0,1084	0,0000	0,6639
Sb	0,1692	0,0000	0,3437
Sb	0,5147	0,1665	0,3437
Sb	0,4492	0,1606	0,6496
Sb	0,3202	0,5000	0,1174
Sb	0,0713	0,3316	0,5018
Sb	0,2943	0,5000	0,7804
Sb	0,7088	0,5000	0,4657
Sb	0,6344	0,5000	0,0996
Sb	0,6111	0,5000	0,7837
Sb	0,3678	0,5000	0,4286

### Frequência Vibracional do Átomo de Sb Hóspede

Para o cálculo das *bare frequencies* do Sb hóspede na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , o átomo de antimônio foi deslocado em três direções ortogonais entre si ( $[111]$ ,  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$ ), sendo que o deslocamento foi efetuado com uma variação máxima de  $\pm 0.4\text{\AA}$ . A Figura 5.9 apresenta a energia total em função do deslocamento do átomo de Sb ao longo das direções (a)  $[111]$ , (b)  $[0\bar{1}1]$  e (c)  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . Como pode ser observado na Figura 5.4, um polinômio de quarta

ordem não representou adequadamente os valores calculados. Assim, de forma a calcular as frequências vibracionais do antimônio hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  optou-se pela utilização de um potencial de Morse.<sup>126,127</sup> Todos os dados exibidos na Figura 5.9 puderam ser ajustados por um potencial de Morse, sendo que todas as diferenças foram inferiores a 7 meV.

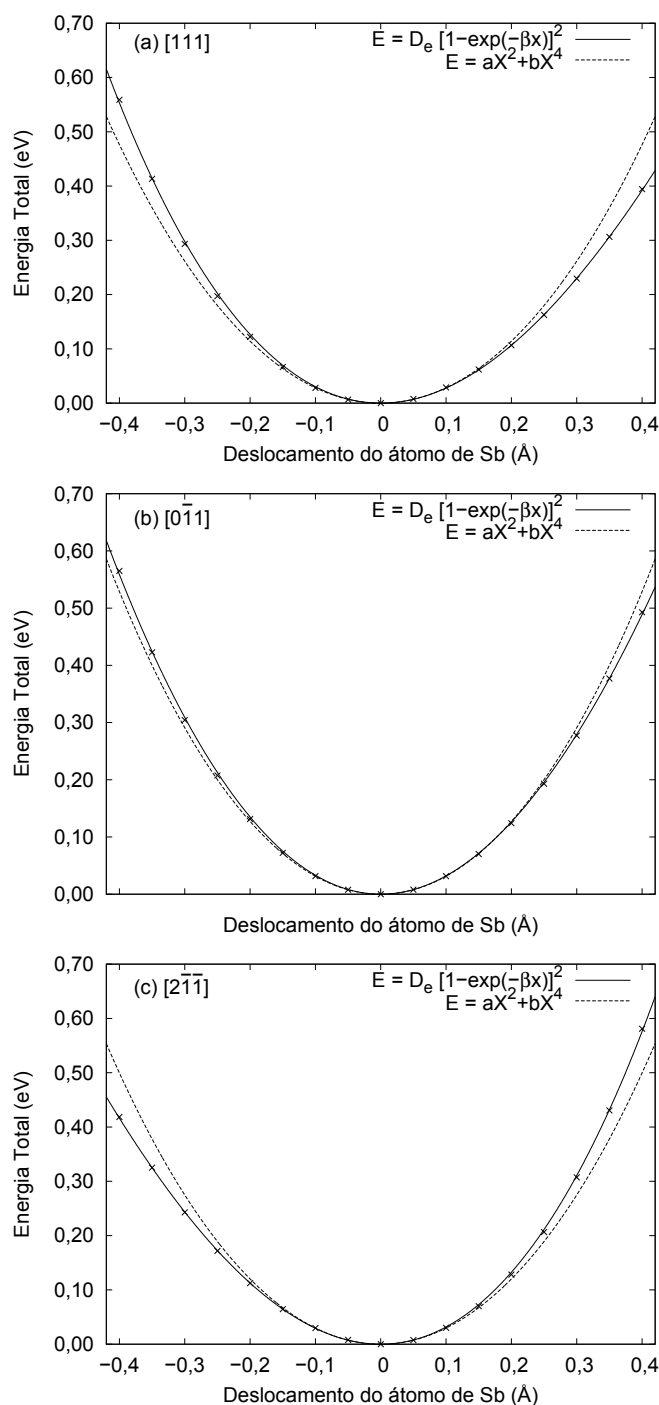


Figura 5.9: Variação da energia total vs deslocamento do átomo hóspede de Sb no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  ao longo das direções (a) [111], (b)  $[0\bar{1}1]$  e (c)  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . As linhas cheia e tracejada correspondem a um ajuste de um polinômio de quarta ordem e um potencial de Morse aos dados, respectivamente.

Na Tabela 5.13 tem-se os valores calculados para as *bare frequencies* do átomo de Sb hóspede a partir do ajuste de um potencial de Morse aos resultados dos cálculos *ab initio*. Na Tabela 5.13 tem-se ainda os valores do parâmetro de deslocamento atômico (ADP - *atomic displacement parameter*) que foram calculados para o átomo de Sb hóspede nas direções  $[0\bar{1}1]$ ,  $[111]$  e  $[2\bar{1}1]$ . Os valores calculados para as *bare frequencies* do átomo de Sb hóspede nas direções  $[0\bar{1}1]$ ,  $[111]$  e  $[2\bar{1}1]$  são superiores ao valor de  $97,7 \text{ cm}^{-1}$  que foi calculado para as *bare frequencies* do íon  $\text{La}^{+3}$  na escuterudita  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Mais especificamente, esses valores são aproximadamente 2%, 16% e 19% superiores ao valor calculado para as *bare frequencies* do íon  $\text{La}^{+3}$  no  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Esses valores mais elevados devem-se em parte ao efeito da massa (a massa do átomo de Sb é aproximadamente 12% menor que a do átomo de La) e, também ao fato das distâncias Sb-Co no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  serem inferiores a distância La-Sb no  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  a 0 GPa.

Tabela 5.13: *Bare frequencies* ( $\text{cm}^{-1}$ ) e ADP ( $\text{\AA}^2$ ) do átomo de antimônio hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

Direção	Frequência Vibracional	ADP
$[0\bar{1}1]$	99,5	0,00139
$[111]$	113,9	0,00122
$[2\bar{1}1]$	116,8	0,00119

Os valores dos ADPs calculados para o antimônio hóspede estão de acordo com os valores típicos para o ADP da espécie hóspede em escuteruditas ternárias.<sup>1,9,10</sup> Desta forma, é de se supor que a fase de auto-inserção  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  apresente uma redução na condutividade térmica por fônons devido ao modo de chocalho do átomo de Sb hóspede e, também, é possível ainda que a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  apresente uma figura de mérito ZT superior àquela observada para o  $\text{CoSb}_3$  devido ao espalhamento de fônons provocados pelos defeitos que foram criados a partir da migração do átomo de Sb para o interior da cavidade. De fato, um estudo recente demonstrou que a condutividade elétrica da fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  é 20 vezes maior do que a do  $\text{CoSb}_3$  e há indícios experimentais de que a condutividade térmica da fase de auto-inserção é inferior à do  $\text{CoSb}_3$ .<sup>139</sup>

# Capítulo 6

## Conclusões

Nesse trabalho foi realizado um estudo, através de cálculos *ab initio*, da influência dos átomos que compõem a estrutura da cavidade sobre a frequência vibracional da espécie hóspede em escuteruditas ternárias. Mais especificamente foram realizadas simulações computacionais visando verificar o efeito dos átomos da cavidade sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Foi realizado ainda um estudo para verificar o efeito da pressão sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  nessas mesmas escuteruditas.

A substituição de ferro por cobalto no *framework* da cavidade das escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  apresentou um pequeno efeito no parâmetro de rede, posições atômicas e no módulo volumétrico dessas escuteruditas. Entretanto, essa substituição provocou um aumento de aproximadamente 30% na frequência vibracional (*bare frequencies*) do íon La inserido no interior da cavidade. A influência da substituição de ferro por cobalto sobre a frequência vibracional do íon  $\text{La}^{+3}$  é indireta, uma vez que a frequência vibracional desse é linearmente dependente da distância La-Sb. A substituição do metal (Co por Fe) influencia nos valores do parâmetro de rede e nas posições atômicas do Sb na estrutura de equilíbrio, e conseqüentemente, na distância La-Sb.

A pressão apresentou um efeito mensurável sobre a frequência vibracional da espécie hóspede nas escuteruditas  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Particularmente, a escuterudita  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  exibiu um aumento de quase 5% na frequência vibracional do íon La com um aumento na pressão de apenas 1 GPa. Esses resultados abrem a possibilidade do uso de pressões moderadas como uma forma simples de atuar de forma controlada sobre a espécie hóspede em escuteruditas ternárias e em outros compostos termoelétricos de estrutura aberta.

Para o estudo da reação de auto-inserção na escuterudita  $\text{CoSb}_3$  foram otimizadas as estruturas cristalinas da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em diferentes pressões. Mais especificamente,

essas estruturas foram obtidas em pressões de 0, 20 e 40 GPa. A partir da análise das estruturas pode-se verificar a existência de diferenças qualitativas entre as estruturas da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em pressões inferiores e superiores à 20 GPa.

De modo a evidenciar o papel desempenhado pela pressão na reação de auto-inserção no  $\text{CoSb}_3$  foi calculada a barreira energética da reação de auto-inserção a 0, 20 e 40 GPa. A partir da utilização do método NEB em diferentes pressões, verificou-se que o valor da barreira energética da reação de auto-inserção diminuiu com o aumento da pressão. De fato, os valores calculados para a barreira energética da reação de auto-inserção a 0, 20 e 40 GPa foram de 5,59 eV, 2,85 eV e 1,61 eV, respectivamente. Desta forma, pode-se concluir que a pressão atua como a força motriz para que a reação de auto-inserção ocorra.

Por fim, foram calculadas as frequências vibracionais (*bare frequencies*) e o ADP do átomo de Sb hóspede no  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , à pressão ambiente. Uma vez que a cavidade do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  apresenta uma estrutura não simétrica, os valores das *bare frequencies* e do ADP foram calculados em três direções distintas e ortogonais entre si. Os valores calculados para o ADP nas direções  $[0\bar{1}1]$ ,  $[111]$  e  $[2\bar{1}1]$  foram de  $0,00139 \text{ \AA}^2$ ,  $0,00122 \text{ \AA}^2$  e  $0,00119 \text{ \AA}^2$ , respectivamente. Esses valores são condizentes com os valores de  $0,00162 \text{ \AA}^2$  e  $0,00124 \text{ \AA}^2$  que foram calculados para as escuteruditas ternárias  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ .<sup>1,10</sup> Assim, é de se supor que a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  apresente uma redução na condutividade térmica por fônons compatível ao observado em outras escuteruditas ternárias.

Os resultados teóricos do efeito da pressão na frequência vibracional da espécie hóspede em escuteruditas ternárias sugerem a realização de experimentos que permitam avaliar o efeito da pressão sobre a condutividade térmica em escuteruditas ternárias. Isto permitiria explorar, de forma controlada, por meio de difração de raio X e medição simultânea da condutividade térmica em pressões moderadas, o efeito da amplitude dos modos de chocalho sobre a condutividade térmica por fônons em escuteruditas ternárias, sem as complicações advindas da substituição de elementos hóspedes ou de elementos componentes da cavidade.



# Referências Bibliográficas

- [1] Martinotto, A. L.; Gava, V.; Perotoni, C. A. The influence of pressure and transition-metal (TM = Fe,Co) on the lanthanum bare frequency in  $\text{LaTM}_4\text{Sb}_{12}$ . *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 104112.
- [2] Martinotto, A. L.; Jornada, F. H.; Cassol, L. A.; Gava, V.; Dorneles, R. V.; Perotoni, C. A. Generation of continuous random networks by simulated annealing. *The 23th Annual ACM Symposium on Applied Computing* **2008**, *1*, 48–49.
- [3] Jornada, F. H.; Gava, V.; Martinotto, A. L.; Cassol, L. A.; Perotoni, C. A. Modeling custom amorphous carbon structures with Simulated Annealing. *J. Phys-Condens Mat.* **2010**, *22*, 395402.
- [4] Gava, V.; Martinotto, A. L.; Perotoni, C. A. First-principles mode Grüneisen parameters and negative thermal expansion in  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 195503.
- [5] Sales, B. C.; Mandrus, D.; Williams, R. K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science* **1996**, *272*, 1325–1328.
- [6] Kraemer, A. Efeitos da aplicação de altas pressões sobre compostos com estrutura de escuterudita. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- [7] Kraemer, A.; Gallas, M. R.; Jornada, J.; Perotoni, C. A. Pressure-Induced self-insertion reaction in  $\text{CoSb}_3$ . *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 024105.
- [8] Matsui, K.; Hayashi, J.; Akahira, K.; Ito, K.; Takeda, K.; Sekine, C. Pressure-induced irreversible isosymmetric transition of  $\text{TSb}_3$  (T=Co, Rh and Ir). *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *215*, 012005.

- [9] Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Mandrus, D. Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 2475–2481.
- [10] Chakoumakos, B. C.; Sales, B. C.; Mandrus, D.; Keppens, V. Disparate atomic displacements in skutterudite-type  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , a model for thermoelectric behavior. *Acta Crystallogr. B* **1999**, *55*, 341–347.
- [11] Tritt, T. M. *Thermoelectric materials: new directions and approaches : symposium held March 31-April 3, 1997, San Francisco, California, USA*; Materials Research Society symposia proceedings; Materials Research Society, 1997.
- [12] Bell, L. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science* **2008**, *321*, 1457.
- [13] Disalvo, F. J. Thermoelectrics cooling and power generation. *Science* **1999**, *285*, 703.
- [14] Sales, B. C.; Mandrus, D.; Chakoumakos, B. C.; Keppens, V.; Thompson, J. R. Filled skutterudite antimonides: electron crystals and phonon glasses. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 15081–15089.
- [15] Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, H. J. *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*; Springer, 2001.
- [16] Figueirêdo, C. A. Produção de novos materiais termoelétricos em altas pressões. Exame de Qualificação (Doutorado em ciência dos materiais), Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2011.
- [17] Nolas, G. S.; Morelli, D. T.; Tritt, T. M. Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 89–116.
- [18] Rowe, D.; Bhandari, C. *Modern Thermoelectrics*; Holt Saunders Ltd, 1983.
- [19] Slack, G. A. *CRC handbook of thermoelectrics. (ed. D. M. Rowe).*; CRC Press, 1995; p 407.
- [20] Perottoni, C. A. Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões. Tese (Doutorado em física), Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2000.

- [21] Kraemer, A.; Perottoni, C. A.; Jornada, J. Isothermal equation of state for the skutterudites  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{LaFeCo}_3\text{Sb}_{12}$ . *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 173–176.
- [22] Keppens, V.; Mandrus, D.; Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Dai, P.; Coldea, R.; Maple, M. B.; Gajewski, D. A.; Freeman, E. J.; Bennington, S. Localized vibrational modes in metallic solids. *Nature* **1998**, *395*, 876.
- [23] Willardson, R. K.; Tritt, T. M. *Semiconductors and semimetals*; Semiconductors and semimetals; Academic Press, 2001.
- [24] Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Slack, G. A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 164–170.
- [25] Chang, F. K. *Structural health monitoring, 2005: advancements and challenges for implementation*; DEStech Pub., 2005.
- [26] Koza, M. M.; Johnson, M. R.; Viennois, R.; Mutka, H.; Girard, L.; Ravot, D. Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled  $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 805.
- [27] Koza, M. M.; Johnson, M. R.; Viennois, R.; Mutka, H.; Girard, L.; Ravot, D. Dynamics of La and Ce filled  $x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudite structures. *25th International Conference on Thermoelectrics* **2006**, 70–73.
- [28] Miotto, F. Reação de desinserção em  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais), Programa de Pós-graduação em Materiais, UCS, Caxias do Sul, 2010.
- [29] Chemello, E. Potencial interatômico e cálculo de propriedades termodinâmicas do tungstato de zircônia. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais), Programa de Pós-graduação em Materiais, UCS, Caxias do Sul, 2009.
- [30] Jornada, F. H. Propriedades elásticas e estruturais de materiais amorfos de carbono gerados por simulated annealing. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- [31] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

- [32] Goldsmid, H. J. *Introduction to Thermoelectricity*; Springer Series in Materials Science, 2010.
- [33] Pollock, D. *Thermoelectricity Theory, Thermometry, Tool*; American Society for Testing and Materials, 1985.
- [34] Alves, L. M. Estudo da solidificação e do processamento cerâmico de ligas de silício-germânio para aplicações termoelétricas. Dissertação (Mestrado em Física e Ciência dos Materiais), Instituto de Física de São Carlos, USP, São Paulo, 1995.
- [35] Majumdar, A. Thermoelectricity in semiconductor nanostructures. *Science* **2004**, *303*, 777.
- [36] Chung, D. D. L. *Composite Materials: Science and Applications*; Engineering Materials and Processes; Springer, 2010.
- [37] Costa, V. A. Estudo das propriedades termoelétricas de fios quânticos de telureto de chumbo. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, SP, 2010.
- [38] Zide, J. M. O. *Molecular Beam Epitaxial Growth of III-V Semimetal/III-V Semiconductor Nanocomposites for Energy Conversion Applications*; University of California, Santa Barbara, 2007.
- [39] Volz, S. *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*; Topics in Applied Physics; Springer, 2010.
- [40] Li, J. F.; Liu, W. S.; Zhao, L. D.; Zhou, M. High-performance nanostructured thermoelectric materials. *Asia Mater.* **2010**, *4*, 152 – 158.
- [41] Toberer, E. S.; May, A. F.; Snyder, G. J. Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 624–634.
- [42] Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Freurial, J. P.; Gogna, P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1043–1053.

- [43] Zhu, P.; Imai, Y.; Isoda, Y.; Shinohara, Y.; Jia, X.; Zou, G. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *J. Phys-Condens Mat.* **2005**, *17*, 7319.
- [44] Bentiën, A.; Christensen, M.; Bryan, J. D.; Sanchez, A.; Paschen, S.; Steglich, F.; Stucky, G. D.; Iversen, B. B. Thermal conductivity of thermoelectric clathrates. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045107.
- [45] Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Mandrus, D.; Sharp, J. W. Atomic Displacement Parameters and the Lattice Thermal Conductivity of Clathrate-like Thermoelectric Compounds. *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 528 – 532.
- [46] Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Slack, G. A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 164.
- [47] Meisner, G. P.; Morelli, D. T.; Hu, S.; Yang, J.; Uher, C. Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: solid solutions of fully filled and unfilled end members. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3551–3554.
- [48] Feldman, J. L.; Singh, D. J.; Mazin, I. I.; Mandrus, D.; Sales, B. C. Lattice dynamics and reduced thermal conductivity of filled skutterudites. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, R9209–R9212.
- [49] Tritt, T. M. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, And Applications*; Physics of Solids and Liquids; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004.
- [50] Kanatzidis, M. G.; Mahanti, S. D.; Hogan, T. P. *Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride*; Fundamental Materials Research; Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.
- [51] Chen, G.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Fleurial, J. P.; Caillat, T. Recent developments in thermoelectric materials. *Int Mater. Rev.* **2003**, *48*, 45–66.
- [52] Tong, X. C. *Advanced Materials for Thermal Management of Electronic Packaging*; Springer Series in Advanced Microelectronics; Springer, 2010.
- [53] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH, 2002.

- [54] Becke, A. D. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [55] Liu, H.; Wang, J.; X., X. H.; Wei, J.; Gong, B. Polycrystalline LaFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> material manufactured by melt-freeze-annealing method. *Prog. Cryst. Growth. Ch.* **2000**, *40*, 285–291.
- [56] Fratesi, G. Low temperature methane-to-methanol conversion on transition metal surface an ab initio study. Tese (Doutorado em Física), International School for Advanced Studies, Trieste, 2005.
- [57] Wardle, M. G.; Goss, J. P.; Briddon, P. R. First-Principles Study of the Diffusion of Hydrogen in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 205504.
- [58] Erhart, P.; Albe, K. First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 115207.
- [59] Huang, G. Y.; Wang, C. Y.; Wang, J. T. First-principles study of diffusion of zinc vacancies and interstitials in ZnO. *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 199 – 204.
- [60] Goss, J. P.; Briddon, P. R. Theoretical study of Li and Na as *n*-type dopants for diamond. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*.
- [61] Jiang, D. E.; Carter, E. A. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 214103.
- [62] Trinkle, D. R.; Hennig, R. G.; Srinivasan, S. G.; Hatch, D. M.; Jones, M. D.; Stokes, H. T.; Albers, R. C.; Wilkins, J. W. New Mechanism for the  $\alpha$  to  $\omega$  Martensitic Transformation in Pure Titanium. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 025701.
- [63] Caspersen, K. J.; Carter, E. A. Finding transition states for crystalline solid-solid phase transformations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*.
- [64] Sheppard, D.; Xiao, P.; Chemelewski, W.; Johnson, D. D.; Henkelman, G. A generalized solid-state nudged elastic band method. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*.
- [65] Bernholc, J. Computational materials science: the era of applied quantum mechanics. *Phys. Today* **1999**, *52*, 30–35.
- [66] Bernholc, J. The virtual matter laboratory. *Contemp. Phys.* **1997**, *38*, 115–130.

- [67] Cohen, M. L. Predicting new materials and their properties. *Solid State Commun.* **1998**, *107*, 589–596.
- [68] Kohanoff, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*; Cambridge University Press, 2006; p 307.
- [69] Cohen, M. L. Software for the quantum-mechanical simulation of the properties of crystalline materials: state of the art and prospects. *J. Mol. Struct.* **1999**, *463*, 125–127.
- [70] Heller, A.; Parker, A. Experiment and theory have a new partner: simulation. *Science & Technology Review* **2005**, 4–13.
- [71] Feldman, J. L.; Singh, D. J. Lattice dynamics of skutterudites: first-principles and model calculations for CoSb<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 6273–6282.
- [72] Figueirêdo, C. A.; Perottoni, C. A. B3LYP density functional calculations on the ground-state structure, elastic properties, and compression mechanism of  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 184110.
- [73] Ghosez, P.; Veithen, M. First-principles study of filled and unfilled antimony skutterudites. *J. Phys-Condens Mat.* **2007**, *19*, 096002.
- [74] Szabó, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; Dover Publications, 1996; p 466.
- [75] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D’Arco, P.; Llunell, M. CRYSTAL06 - User’s manual. 2007.
- [76] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R. et al. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys-Condens Mat.* **2009**, *21*, 395502.
- [77] Filho, T. S. A. Modelo de solvatação teórica de Flavonóis. Tese (Doutorado em física), Programa de Pós-graduação em Física, UFPA, Belém - Brasil, 2009.

- [78] Morgon, N. H.; Custódio, R. Funções de base: o ajuste variacional. *Texto didático para o site ChemKeys* **2001**, <http://chemkeys.com/br/2001/02/18/funcoes-de-base-o-ajuste-variacional/>. Acesso em: jan. 2011.
- [79] Curtiss, L. A.; Gordon, M. S. *Computational materials chemistry: methods and applications*; Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [80] Yates, J. T.; Johnson, J. K. *Molecular physical chemistry for engineers*; University Science Books, 2007.
- [81] Marques, M. A.; Botti, S. O que é e para que serve a teoria dos funcionais de densidade. *Gazeta de Física* **2006**, *29*, 10–15.
- [82] Corà, F.; Alfredsson, M.; Mallia, G.; Middlemiss, D. S.; Mackrodt, W. C.; Dovesi, R.; Roberto, O. In *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*; Kaltsoyannis, N., McGrady, J. E., Eds.; Springer Berlin / Heidelberg, 2004; Vol. 113; pp 171–232.
- [83] Wilson, N.; Muscat, J. The calculation of structural, elastic and phase stability properties of minerals using first principles techniques: a comparison of HF, DFT and Hybrid functional treatments of exchange and correlation. *Mol. Simulat.* **2002**, *28*, 903 – 915.
- [84] Morgon, N. H.; Coutinho, K. R. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Editora Livraria da Física, 2007.
- [85] Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*; John Wiley & Sons, 2004; Vol. 1.
- [86] Towler, M. D. An introductory guide to gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations. *Notes for Summer School Ab initio modelling in solid-state chemistry* **2000**,
- [87] Oliveira, I. S.; de Jesus, V. L. B. *Introdução a Física do Estado Sólido*; Livraria da Física, 2005.
- [88] Alvim, R. S. Estudo da desativação do agente VX usando o MgO por cálculos ab initio. Dissertação (Mestrado em química), Departamento de Química, UFJF, Juiz de Fora, 2009.



- [89] Brandt, A.; Bernholc, J.; Binder, K. *Multiscale computational methods in chemistry and physics*; IOS Press, 2001.
- [90] Vitos, L. *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications*; Springer, 2007.
- [91] Gomes, L. C. Instabilidades Estruturais e Eletrônicas em Nanofios de Silício com Metais Encapsulados. Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, SP, 2010.
- [92] Fang, Z.; K. Terakura,; Sawada, H.; Miyazaki, T.; Solovyev, I. In *Physics meets mineralogy: Condensed-matter physics in geosciences*; Aoki, H., Syono, Y., Hemley, R. J., Eds.; Cambridge University Press, 2000; pp 124–142.
- [93] Reikher, A.; Barkhudarov, M. R. *Casting: An Analytical Approach (Engineering Materials and Processes)*; Springer, 2007.
- [94] Tyuterev, V. G.; Vast, N. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *Comp. Mater. Sci.* **2006**, *38*, 350–353.
- [95] Holzapfel, W. B. Physics of solids under strong compression. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 29–90.
- [96] Rogers, D. W. *Computational chemistry using the PC*; John Wiley & Sons, 2003.
- [97] Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *The Structure of Matter: An Introduction to Quantum Mechanics*; Oxford University Press, 2001.
- [98] Seddon, J. M.; Gale, J. D. *Thermodynamics and statistical mechanics*; Royal Society of Chemistry, 2001.
- [99] Dunitz, J. D.; Schomaker, V.; Trueblood, K. N. Interpretation of atomic displacement parameters from diffraction studies of crystals. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 856–867.
- [100] Sales, B.; Chakoumakos, B.; Mandrus, D.; Sharp, J. Atomic Displacement Parameters and the Lattice Thermal Conductivity of Clathrate-like Thermoelectric Compounds. *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 528 – 532.

- [101] Garg, J. Thermal conductivity from first-principles in bulk, disordered, and nanostructured materials. Tese (Doutorado em engenharia mecânica), Massachusetts Institute Of Technology, MIT, Cambridge, 2011.
- [102] Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- [103] Henkelman, G.; Jonsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- [104] Amorim, R. G. Estudo da influência de defeitos estruturais nas propriedades de nanotubos de carbono. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, USP, São Paulo, 2000.
- [105] Gupta, D. *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*; Elsevier: Burlington, MA, 2005.
- [106] Buyya, R. *High performance cluster computing: architecture and systems*; Prentice Hall, 1999; Vol. 1.
- [107] Foster, I.; Kesselman, C.; Tueck, S. The anatomy of the grid: enabling scalable virtual organizations. *Int. J. Supercomput. Ap.* **2001**, *15*, 220–222.
- [108] Moreira, I. P. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Saunders, V.; Orlando, R. Ab initio study of MF<sub>2</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni) rutile-type compounds using the periodic unrestricted Hartree-Fock approach. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7816–7823.
- [109] Ruiz, E.; Llunell, M.; Alemany, Calculation of exchange coupling constants in solid state transition metal compounds using localized atomic orbital basis sets. *J. Solid State Chem.* **2003**, 400–411, [http://www.crystal.unito.it/Basis\\_Sets/cobalt.html](http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/cobalt.html). Acesso em: nov. 2009.
- [110] Towler, M. Antimony basis sets for the crystal program. 1995; [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/Sb\\_basis.txt](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/Sb_basis.txt). Acesso em: nov. 2009.

- [111] Towler, M. Lanthanum basis sets for the crystal program. 1995; [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/La\\_basis.txt](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/La_basis.txt). Acesso em: nov. 2009.
- [112] Towler, M. D. Billy. 2009; <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>. Acesso em: nov. 2009.
- [113] Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*; Lecture notes in chemistry; Springer-Verlag, 1988.
- [114] Mounet, N.; Marzari, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 205214.
- [115] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [116] Anderson, D. G. Iterative procedures for nonlinear integral equations. *J. ACM* **1965**, *12*, 547–560.
- [117] Corso, A. D. Cobalt - PBE ultrasoft pseudopotential. 2010; <http://www.quantum-espresso.org/pseudo/1.3/html/Co.html>. Acesso em: jun. 2009.
- [118] Nocedal, J.; Wright, S. *Numerical optimization*; Springer, 1999.
- [119] Gale, J. D. GULP - General Utility Lattice Program. 2011; <https://projects.ivec.org/gulp/>. Acesso em: jan. 2011.
- [120] Gale, J. GULP - A computer program for the symmetry adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1997**, *93*, 629.
- [121] Gale, J.; Rohl, A. The General Utility Lattice Program. *Mol Simulat.* **2003**, *29*, 291.
- [122] Ojamä, L.; Hermansson, K.; Pisani, C.; Causà, M.; Roetti, C. Structural, vibrational and electronic properties of a crystalline hydrate from *ab initio* periodic Hartree-Fock calculations. *Acta Crystallogr. B* **1994**, *50*, 268–279.
- [123] Stokes, H. T. FINDSYM. 2011; <http://stokes.byu.edu/findsym.html>. Acesso em: Out. 2011.

- [124] Stokes, H. T.; Hatch, D. M. FINDSYM: Program for Identifying the Space Group Symmetry of a Crystal. *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 237–238.
- [125] Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry*; Springer-Verlag, 2002.
- [126] Laurendeau, N. M. *Statistical thermodynamics: fundamentals and applications*; Cambridge University Press, 2005.
- [127] Berendsen, H. J. C. *Simulating the physical world: hierarchical modeling from quantum mechanics to fluid dynamics*; Cambridge University Press, 2007.
- [128] Braun, D. J.; Jeitschko, W. Preparation and structural investigations of antimonides with the  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  structure. *J. Less-Common Met.* **1980**, *72*, 147–156.
- [129] Hornbostel, M. D.; Hyer, E. J.; Thiel, J.; Johnson, D. C. Rational synthesis of metastable skutterudite compounds using multilayer precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2665–2668.
- [130] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
- [131] Shirovani, I.; Noro, T.; Hayashi, J.; Sekine, C.; Giri, R.; Kikegawa, T. Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 357–363.
- [132] Shirovani, I.; Noro, T.; Hayashi, J.; Sekine, C.; Giri, R.; Kikegawa, T. X-ray study with synchrotron radiation for P- and Sb-based skutterudite compounds at high pressures. *J. Phys-Condens Mat.* **2004**, *16*, 7853–7862.
- [133] Zunic, T. B.; Vickovic, I. *IVTON* – A program for the calculation of geometrical aspects of crystal structures and some crystal chemical applications. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 305–306.
- [134] Mandrus, D.; Migliori, A.; Darling, T. W.; Hundley, M. F.; Peterson, E. J.; Thompson, J. D. Electronic transport in lightly doped  $\text{CoSb}_3$ . *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 4926–4931.

- [135] Schmidt, T.; Kliche, G.; Lutz, H. D. Structure refinement of skutterudite-type cobalt triantimonide,  $\text{CoSb}_3$ . *Acta Crystallogr.* **1987**, *43*, 1678–1679.
- [136] Lefebvre-Devos, I.; Lassalle, M.; Wallart, X.; Olivier-Fourcade, J.; Monconduit, L.; Jumas, J. C. Bonding in skutterudites: combined experimental and theoretical characterization of  $\text{CoSb}_3$ . *Phys. Rev. B* **2001**, *63*.
- [137] Takizawa, H.; Miura, K.; Ito, M.; Suzuki, T.; Endo, T. Atom insertion into the  $\text{CoSb}_3$  skutterudite host lattice under high pressure. *J. Alloy Compd.* **1999**, *282*, 79 – 83.
- [138] Miotto, F.; Figueirêdo, C. A.; Ramos, G. R.; Amorim, G.; Gallas, M. R.; Perottoni, C. A. Antimony desinsertion reaction from  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 043529.
- [139] Figueirêdo, C. A. Produção de novos materiais termoelétricos em altas pressões. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre.

## Apêndice A: Arquivo de entrada para o programa ld1.x da suite Quantum-Espresso

```
&input
  title='Sb'
  zed=51.
  rel=1,
  config='[Kr] 4d10.0 5s2.0 5p3.0 5d-2.0'
  iswitch=3,
  dft='PBE'
/
&inputp
  lloc=0,
  pseudotype=3,
  nlcc = .true. ,
  file_pseudopw='Sb.pbe-rrkjus.UPF'
/
3
5P 2 1 3.00 0.00 2.70 2.70 1
5D 3 2 -2.00 0.20 2.70 2.70 1
5S 1 0 2.00 0.00 1.90 1.90 1
```

## Apêndice B: Arquivo de entrada para o programa GULP

```

opti conv nodsym
title
SbxCoSb3-x
end
cell
8.9862412817 8.9862412817 8.9862412817 90.000000 90.000000 90.0
frac
Co      0.250000000  0.250000000  0.250000000  0.000000
Co      0.750000000  0.750000000  0.250000000  0.000000
Co      0.750000000  0.250000000  0.750000000  0.000000
Co      0.250000000  0.750000000  0.750000000  0.000000
Co      0.750000000  0.750000000  0.750000000  0.000000
Co      0.250000000  0.250000000  0.750000000  0.000000
Co      0.250000000  0.750000000  0.250000000  0.000000
Co      0.750000000  0.250000000  0.250000000  0.000000
Sb      0.000000000  0.666386986  0.840832283  0.000000
Sb      0.000000000  0.333613014  0.840832283  0.000000
Sb      0.000000000  0.666386986  0.159167717  0.000000
Sb      0.000000000  0.333613014  0.159167717  0.000000
Sb      0.840832283  0.000000000  0.666386986  0.000000
Sb      0.666386986  0.840832283  0.000000000  0.000000
Sb      0.840832283  0.000000000  0.333613014  0.000000
Sb      0.333613014  0.840832283  0.000000000  0.000000
Sb      0.159167717  0.000000000  0.666386986  0.000000
Sb      0.666386986  0.159167717  0.000000000  0.000000
Sb      0.159167717  0.000000000  0.333613014  0.000000
Sb      0.333613014  0.159167717  0.000000000  0.000000
Sb      0.500000000  0.166386963  0.340832271  0.000000
Sb      0.500000000  0.833613037  0.340832271  0.000000
Sb      0.500000000  0.166386963  0.659167729  0.000000
Sb      0.500000000  0.833613037  0.659167729  0.000000
Sb      0.340832271  0.500000000  0.166386963  0.000000
Sb      0.166386963  0.340832271  0.500000000  0.000000
Sb      0.340832271  0.500000000  0.833613037  0.000000
Sb      0.833613037  0.500000000  0.500000000  0.000000
Sb      0.659167729  0.500000000  0.166386963  0.000000
Sb      0.166386963  0.659167729  0.500000000  0.000000
Sb      0.659167729  0.500000000  0.833613037  0.000000
Sb      0.500000000  0.500000000  0.500000000  0.000000
space
1
species
Co core 0.0
Sb core 0.0
harmonic
Sb Sb 3.0 3.6 4.0
Co Sb 3.0 2.8 3.8
einstein
32 0.500000000  0.500000000  0.500000000 10
28 0.833613037  0.500000000  0.500000000 10

```

## **Apêndice C: Artigo Publicado**



## Influence of pressure and transition metal ( $T=\text{Fe,Co}$ ) on the lanthanum bare frequency in $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$

A. L. Martinotto, V. Gava, and C. A. Perotoni\*

*Universidade de Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul, RS, Brazil*

(Received 11 December 2009; revised manuscript received 21 February 2010; published 23 March 2010)

In this paper we explore, by means of first-principles calculations, the influence of pressure and transition-metal ( $T=\text{Fe,Co}$ ) on the structure and lanthanum bare frequency in  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . The guest ion bare frequency decreases almost linearly with the La-Sb distance. Substitution of Fe for Co in the framework structure promotes a reduction in the La bare frequency from around 98 to 76  $\text{cm}^{-1}$  at 0 GPa. Accordingly, the influence of the transition metal on the La bare frequency is thus an indirect effect of the former on the equilibrium La-Sb distance. A pressure increase to 1 GPa changes the guest bare frequency by 3.1  $\text{cm}^{-1}$  and 2.2  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively. The measurable effect of pressure on the La bare frequency and, consequently, on La atomic displacement parameter, points to the possibility of using even moderate pressures to tune the guest rattling mode amplitude and controllably explore the resulting effect on the lattice thermal conductivity of ternary skutterudites and other similar open framework thermoelectric materials.

DOI: [10.1103/PhysRevB.81.104112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.104112)

PACS number(s): 64.30.-t, 71.15.Nc, 62.50.-p

### I. INTRODUCTION

In recent years a continued research effort has been focused on skutterudite compounds. These compounds have attracted so much attention due to a variety of electrical and magnetic properties, including superconductivity, metal-insulator transition, and ferromagnetism.<sup>1-3</sup> However, by far most of the interest in these compounds is due to their excellent thermoelectric properties. In fact, some skutterudite compounds have high thermoelectric figures of merit and are pursued as strong candidates for applications in thermoelectric devices.<sup>4-6</sup>

Skutterudites are body-centered-cubic compounds, space group  $Im\bar{3}$ , with a general formula  $\square TX_3$ , where  $T$  is a transition-metal (site  $8c$ :  $1/4,1/4,1/4$ ),  $X$  are pnictide atoms (site  $24g$ :  $0,y,x$ ) and  $\square$  corresponds to a site at the center of a cage formed by the  $TX_3$  framework (site  $2a$ :  $0,0,0$ ), which may be empty (as in the binary skutterudites) or totally/partially filled by rare-earth ions (in ternary or quaternary skutterudites). Figure 1 illustrates the local structure of a ternary skutterudite around the rare-earth ion site. In ternary (or quaternary) skutterudites the rare-earth ion inside the oversized cage rattles around the equilibrium position with large amplitudes. These rattling modes reduce significantly the lattice thermal conductivity of the filled skutterudites, thus improving their thermoelectric efficiency.<sup>4,6-12</sup>

In this work we will focus on two totally filled ternary skutterudites, namely,  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . While  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  can be prepared from the elements, the cobalt antimonide can be obtained only up to a limiting stoichiometry corresponding to  $\text{La}_{0.23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ .<sup>8</sup> Besides the end members, the mixed iron and cobalt antimonide  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  has been also the subject of previous studies.<sup>9,13,14</sup> Accordingly,  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  constitute good choices to study the effect on the La bare frequency of substituting iron for cobalt in the skutterudite framework. By bare frequency we refer to the frequency obtained from the variation in total energy as a function of the displacement of the La sublattice

relative to the  $T_4\text{Sb}_{12}$  framework ( $T=\text{Fe,Co}$ ), whose atoms are kept fixed at their equilibrium positions.<sup>15,16</sup> Previous studies have dealt with the bare frequencies of different guest ions in the same framework structure.<sup>15,16</sup> By keeping the same guest ion (i.e., La) while changing only a portion of the atoms in the framework (i.e., substituting Fe for Co) we hope to be able to explore more subtle effects of the guest-host interaction in filled ternary skutterudites.

This paper will proceed as follows: in the next section we present some computational details relevant to the calculations performed with  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$ . In Sec. III we present the main results obtained from the density-functional theory (DFT) calculations on  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  concerning the structure, bulk modulus, and La bare frequencies. The paper ends with a discussion on the effect of moderate pressures over the La atomic displacement parameter in  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  and how this could be relevant to explore the relationship between the guest ion rattling mode amplitude and the lattice thermal conductivity in totally and partially filled ternary skutterudites.

### II. COMPUTATIONAL DETAILS

All the calculations were performed in the athermal limit, with the CRYSTAL06 computer code.<sup>17</sup> The crystalline orbitals were each expressed as a sum of atomic-centered Gaussian functions over all equivalent sites in the periodic system. Total energies were evaluated according to density-functional theory with the B3LYP gradient-corrected hybrid exchange-correlation density functional.<sup>18</sup> All-electron basis sets were employed for both lanthanum,<sup>19</sup> cobalt,<sup>20</sup> iron,<sup>21</sup> and antimony.<sup>22</sup> The outermost Gaussian exponents and coefficients for La, Sb, and Co valence basis sets were optimized by minimizing the total energy for  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Exponents and coefficients for the Fe outermost orbitals were optimized by minimizing the total energy for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ .<sup>23</sup>

The calculations were performed with the following tolerances (in atomic units) for the evaluation of the infinite

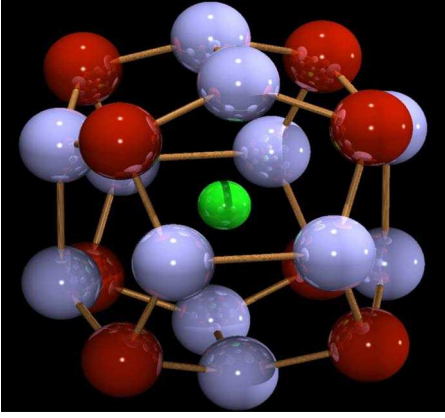


FIG. 1. (Color online) Representation of the  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  local crystal structure around the lanthanum ion (small green sphere), showing the oversized cage formed by the transition-metal ( $T=\text{Fe}, \text{Co}$ —red spheres) and Sb (blue spheres) atoms.

Coulomb and exchange series:  $10^{-12}$  for the exchange overlap, Coulomb overlap, Coulomb penetration, and the first exchange pseudo-overlap; and  $10^{-24}$  for the second exchange pseudo-overlap tolerance.<sup>17</sup> Such tight tolerances were needed in order to reduce the numerical noise in the calculation of the variation in total energy for small displacements of La from its equilibrium position. The Fock matrix has been diagonalized at 45  $k$  points within the irreducible Brillouin zone, corresponding to a shrinkage factor of 6 in the Monkhorst net.<sup>24</sup> The number of  $k$  points in the Gilat net was set to 249, corresponding to a shrinkage factor of 12.<sup>25</sup> To improve convergence, the Anderson's method<sup>26</sup> was employed and the Fock matrix was updated with a mixing of 85% with the previous Fock matrix at each iteration of the self-consistent field procedure.

Full geometry optimization (cell constant and atomic positions) was performed using analytical gradients combined with a quasi-Newton optimization scheme.<sup>17</sup> Convergence was achieved when the maximum gradient, the root-mean-square (rms) gradient, the maximum atomic displacement and the rms atomic displacement on all atoms become less than 0.000009 a.u., 0.000006 a.u., 0.000018 a.u., and 0.000012 a.u., respectively. To reduce the influence of numerical noise, all the calculations were performed keeping the same set of indexed bielectronic integrals selected from a reference geometry. The tolerance for energy convergence was set to  $10^{-7}E_h$ .

Bulk moduli ( $B_0$ ) and their pressure first derivative ( $B'_0$ ) for  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  were obtained from the fitting of the Murnaghan equation of state (EOS) to total energy versus unit-cell volume curves.<sup>27</sup> The deformations used to generate the strained lattices were limited to  $\pm 8\%$  of the optimized lattice parameters. Atomic positions were fully relaxed after each deformation of the unit cell. The bulk modulus of the cage around the La ion in  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  was calculated by fitting a Murnaghan EOS to the cage volume versus pressure data. The cage volume was calculated from the optimized atomic positions for each lattice parameter using the program IVTON.<sup>28</sup> The same procedure was applied for the calculation of the bulk moduli of  $\text{FeSb}_6$  and  $\text{CoSb}_6$  first-coordination polyhedra.

TABLE I. Lattice parameter and Sb atomic position free parameters (site  $24g=0,y,z$ ) for some filled skutterudite antimonides. The figures in parenthesis are the uncertainties in the last significant digit.

Compound	$a_0$ (Å)	$y$	$z$
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (This work)	9.2433	0.3380	0.1616
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ (This work)	9.2654	0.3335	0.1569
$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ <sup>a</sup> [Exp. (Ref. 9)]	9.0971(6)	0.33678(9)	0.16021(8)
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ <sup>b</sup> [Exp. (Ref. 29)]	9.1395(2)	0.33696(6)	0.16042(5)
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ <sup>b</sup> [Exp. (Ref. 30)]	9.1957(8)	0.3335(9)	0.1572(5)

<sup>a</sup>Actual composition:  $\text{La}_{0.743}\text{Fe}_{2.74}\text{Co}_{1.26}\text{Sb}_{12}$ . Lattice parameter at 296 K.

<sup>b</sup>Lattice parameter at 296 K.

The harmonic bare frequencies of La in  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  at 0 and 1 GPa were obtained from the variation in total energy for small displacements of the La ion along the unit-cell trigonal axis. La displacements were constrained to be within  $\pm 0.4$  Å of the origin. In these calculations the framework atoms were kept fixed at their equilibrium positions, both at 0 and at 1 GPa.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Full optimization of the  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  crystal structure was obtained by minimizing the total energy in the athermal limit, at zero pressure, as a function of three parameters, namely, the lattice parameter and  $y$  and  $z$  Sb atomic position free parameters. Table I shows the optimized parameters along with a comparison with some experimental results for similar skutterudites. The slight overestimation of the lattice parameter is expected according to the general trend observed with DFT calculations.<sup>31</sup>

After performing full optimization of the  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  crystal structures at zero pressure, the Sb atomic position was optimized for a series of fixed lattice parameters. Figure 2 shows the variation in total energy versus primitive cell volume for  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . The fitting of a Murnaghan equation of state to the data in Fig. 2 yielded the bulk modulus and its pressure derivative, at zero pressure, for  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , as given in Table II. The values for  $B_0$  and  $B'_0$  obtained from density-functional theory calculations with the B3LYP hybrid functional are well within the range of recent experimental and theoretical results for similar filled skutterudite antimonides. Figure 3 shows the dependence with pressure of Sb atomic position  $y$  and  $z$  free parameters for  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$ .

The crystal structure of skutterudites such as  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  has been represented in the literature either as a simple cubic transition-metal unit cell with four-membered Sb rings along the [100], [010], and [001] crystallographic directions or, alternatively, as a framework structure consisting of corner-sharing  $\text{TSb}_6$  octahedra, with La occupying the interstitial site  $2a$ . It has been pointed out, however, that at least for  $\text{CoSb}_3$ , the shorter Sb-Sb bonds in the four-membered rings

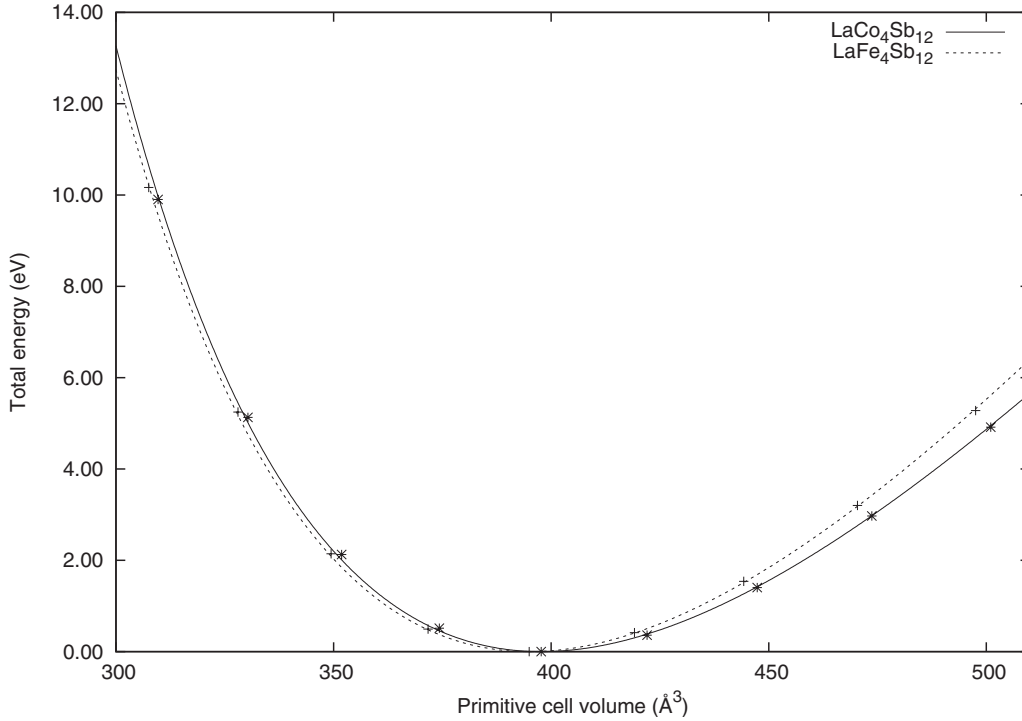


FIG. 2. Variation in total energy with primitive cell volume for  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$ . Dotted and full lines represent the Murnaghan EOS fitted to energy vs volume data for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively.

and the Co-Sb bonds in the  $\text{CoSb}_6$  octahedra are qualitatively similar and, thus, neither of the above mentioned representations of the skutterudite structure could be regarded as fully compatible with recent theoretical and experimental results concerning the electronic charge distribution in  $\text{CoSb}_3$ .<sup>34,35</sup> This issue will be further explored here by observing the evolution of  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  crystal structures under isotropic stress.

In Table III we compare the bulk moduli for the unit cell, the cage around La, and the  $\text{TSb}_6$  polyhedra in  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . The volume of the cage formed by Fe, Co and Sb atoms around La in the skutterudite structure and the  $\text{TSb}_6$  polyhedral volume were calculated from the parameters of the optimized structures (at each pressure) using IVTON.<sup>28</sup> To allow a better comparison with the bulk moduli previ-

TABLE II. Bulk modulus ( $B_0$ ) and its pressure derivative ( $B'_0$ ), at zero pressure, for some filled skutterudite antimonides. The figures in parenthesis are the uncertainties in the last significant digit.

Compound	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (This work)	99.0	5.0
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ (This work)	93.3	5.3
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ [ <i>Ab initio</i> (Ref. 32)]	101.4	
$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ [Exp. (Ref. 12)]	89(2)	3.5(5)
$\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [Exp. (Ref. 33)]	88(4)	4(1)
$\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ [Exp. (Ref. 33)]	97(5)	8(1)
$\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ [Exp. (Ref. 33)]	98(4)	8(1)
$\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ [Exp. (Ref. 33)]	111(5)	5(1)

ously calculated for the unit cell of the iron and cobalt skutterudites, the fittings of the Murnaghan EOS to the pressure-volume data for the skutterudite cages and  $\text{TSb}_6$  polyhedra were performed keeping the bulk modulus pressure derivative  $B'_0$  fixed at the values given in Table II for the unit-cell EOS. If  $B'_0$  is allowed to vary in the fitting of the cage's EOS,  $B_0$  converges to 103.0 GPa and 103.1 GPa for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively, while  $B'_0$  converges to 5.1 for both compounds. It is noteworthy that the cage around La is slightly less compressible than the whole framework structure for both  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . This observation leads to the conclusion that compression of the transition-metal first-coordination polyhedra is also involved in the mechanism responsible for reducing the skutterudite unit-cell volume upon pressure increase. In fact, the greater compressibility of the  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  unit cell can be ascribed to the greater compressibility of the  $\text{CoSb}_6$  octahedra, which is approximately 10% more compressible than  $\text{FeSb}_6$ . The polyhedral bulk modulus for  $\text{FeSb}_6$  remains greater than that for  $\text{CoSb}_6$  even if  $B'_0$  is allowed to vary (101.7 GPa and 94.7 GPa, respectively, with  $B'_0$  converging to 5.4 for both iron and cobalt first-coordination polyhedra).

The reason why  $\text{FeSb}_6$  octahedra are more stiff than  $\text{CoSb}_6$  in the ternary  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites can be figured out by analyzing how bond lengths and bond angles vary with pressure. Table IV gives the equilibrium bond distances and intrapolyhedral and interpolyhedral bond angles and their pressure derivatives at zero pressure. There are two distinct intrapolyhedral Sb-T-Sb ( $T=\text{Fe, Co}$ ) angles which are related by symmetry as  $90^\circ \pm \Delta$ , and just one of them is presented in Table IV. It is noteworthy that, while the Fe,Co-Sb bond compressibility is almost the same, the in-

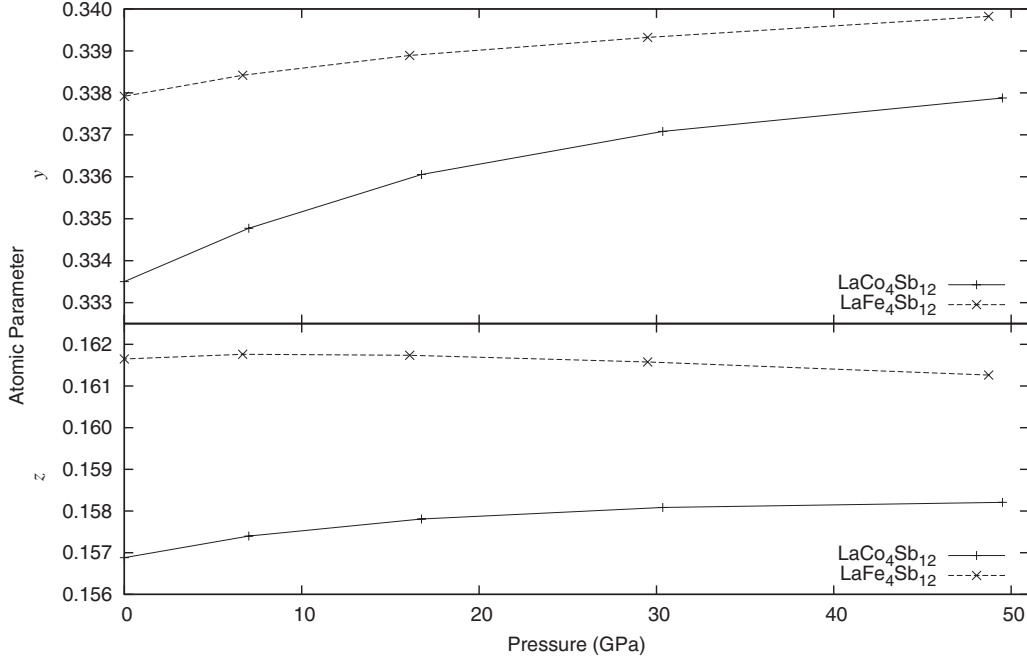


FIG. 3. Pressure dependence of Sb  $y$  and  $z$  atomic position free parameters for  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$ .

trapolyhedral Sb-Co-Sb angle derivative with respect to pressure is almost three times greater than that for Sb-Fe-Sb, contributing to make the  $\text{CoSb}_6$  octahedra more compressible than  $\text{FeSb}_6$  and, thus,  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  more compressible than  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Interestingly, bond compressibilities for  $T$ -Sb are always intermediate between those of the two distinct Sb-Sb bonds. In other words, the transition-metal bond to Sb is stiffer (weaker) than the longer (shorter) Sb-Sb bond, in accordance with the conclusions drawn from previous theoretical and experimental studies on the electronic charge distribution in  $\text{CoSb}_3$ .<sup>34,35</sup>

Crystal symmetry imposes some constraints on the pressure dependence of the skutterudite lattice parameter and bond lengths. In fact, in terms of the lattice parameter  $a$  and the two Sb atomic position free parameters  $y$  and  $z$ , the two distinct Sb-Sb distances in the skutterudite structure are given by  $r_1 = 2az$  and  $r_2 = a(1 - 2y)$ , while the  $T$ -Sb distance is given by  $r_3 = \frac{a}{4}[1 + (1 - 4y)^2 + (1 - 4z)^2]^{1/2}$ . For both  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $r_2 > r_1$ . Using this notation, the skutterudite lattice parameter first derivative with respect to the pressure can be written as

$$a' = [(a - 2r_1)r_1' + (a - 2r_2)r_2' + 8r_3r_3'] \left( \frac{3}{2}a - r_1 - r_2 \right)^{-1}, \quad (1)$$

where the prime stands for pressure derivative. Bond lengths and bond compressibilities given in Table IV satisfy the above relationship within 1%.

We now turn our attention to the main point of this paper, i.e., the effect of pressure and the transition metal on the La bare frequency in the ternary skutterudites  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . The variation in total energy as a function of La displacement from its equilibrium position in  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  is shown in Fig. 4. The calculations were performed for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  crystal structures optimized for lattice parameters corresponding to 0 and 1 GPa. Deviation from harmonic behavior is more apparent in the skutterudite with iron, both at 0 and at 1 GPa. Figure 4 also shows a comparison of the variation in total energy as a function of La displacement for  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  both at 0 GPa and at 1 GPa. Table III gives the La harmonic bare frequencies calculated from the fitting of fourth-order

TABLE III. Comparison between the bulk moduli at zero pressure for the unit cell, the transition-metal ( $T=\text{Fe}, \text{Co}$ ) first coordination polyhedra and the cage around La for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . In the fitting of pressure-volume data, the bulk modulus pressure derivative at zero pressure ( $B_0'$ ) was kept fixed at the values found for the unit cell, i.e., 5.0 and 5.3 for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively. Also presented in this table are the La bare frequencies calculated for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$  at 0 and 1 GPa.

Compound	Bulk modulus (GPa)			La bare frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Unit cell	$T\text{Sb}_6$	Cage	0 GPa	1 GPa
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$	99.0	105.7	103.5	75.6	78.7
$\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$	93.3	95.7	104.9	97.9	100.1



TABLE IV. Bond lengths (Sb-Sb and  $T$ -Sb,  $T=Fe, Co$ , in angstrom) and angles (intrapolyhedral Sb- $T$ -Sb,  $T=Fe, Co$ , and interpolyhedral Sb-Sb-Sb, in degrees) at zero pressure for  $LaFe_4Sb_{12}$  and  $LaCo_4Sb_{12}$ . The figures in parenthesis are bond compressibilities ( $-d \ln r/dP$ , in units of  $10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) and derivatives of the angles with respect to pressure (in units of  $10^{-4} \text{ degrees GPa}^{-1}$ ), at zero pressure.

Compound	Sb-Sb	$T$ -Sb	Sb- $T$ -Sb	Sb-Sb-Sb
$LaFe_4Sb_{12}$	2.989(3.2)	2.582(3.3)	84.4(-240)	46.0(-35)
	2.997(3.9)			51.2(-210)
				109.42(<1)
$LaCo_4Sb_{12}$	2.907(2.9)	2.590(3.5)	86.1(-710)	45.1(5)
	3.085(5.0)			51.8(-470)
				109.37(<1)

polynomial to the *ab initio* data shown in Fig. 4. All data exhibited in Fig. 4 for  $LaT_4Sb_{12}$  could be well fitted by fourth-order polynomial (within 1.5 meV) both at 0 and at 1 GPa. Despite the calculations were performed in different approximations [generalized gradient approximation versus local-density approximation (LDA)], it is worth noting that the La bare frequency calculated for  $LaFe_4Sb_{12}$  at zero pressure is in very good agreement with the LDA calculations by Feldman *et al.*<sup>15</sup> The fitting uncertainties for the bare frequencies quoted in Table III were always less than  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

The lattice parameter, Sb atomic position free parameters and bulk modulus do not change appreciably with the substitution of Fe for Co in  $LaT_4Sb_{12}$ . Indeed, the lattice parameter and Sb atomic position free parameters vary by less than 1% and, at most, 3%, respectively, while the bulk modulus varies by 6%. On the other hand, when Fe substitutes for Co in  $LaT_4Sb_{12}$  the La bare frequency diminishes by approximately 23%. Thus, despite the substitution of atoms in the cage does not significantly alters the crystal structure and bulk modulus, it has a very pronounced effect on La bare frequency.

In order to verify whether the La bare frequency depends on the particular La- $T$  ( $T=Fe, Co$ ) interaction or it is purely a result of the local structure of the confinement cage around La, calculations were performed using the optimized lattice parameter and Sb atomic position for  $LaFe_4Sb_{12}$  and substituting Co for Fe. In this way we were able to check the influence of the transition metal while keeping the same structure-related parameters. The bare frequency for  $LaCo_4Sb_{12}$  with the lattice parameter and Sb atomic position optimized for  $LaFe_4Sb_{12}$ ,  $77.2 \text{ cm}^{-1}$ , result very close to the value obtained for  $LaFe_4Sb_{12}$ . Furthermore, the analysis of the results quoted in Table III reveals that the guest ion bare frequency in  $LaT_4Sb_{12}$  does not varies monotonically either with the cage volume or the La-Co distance. Instead, it does decreases almost linearly with the La-Sb distance (which is shorter than the La-Co distance for both  $LaT_4Sb_{12}$ ). The influence of the transition metal on the La bare frequency is, therefore, indirect: the metal (in our case, Co or Fe) influences the skutterudite equilibrium lattice parameter and Sb atomic position, so determining the La-Sb distance and, thus, the La bare frequency. The influence of the Sb atoms from

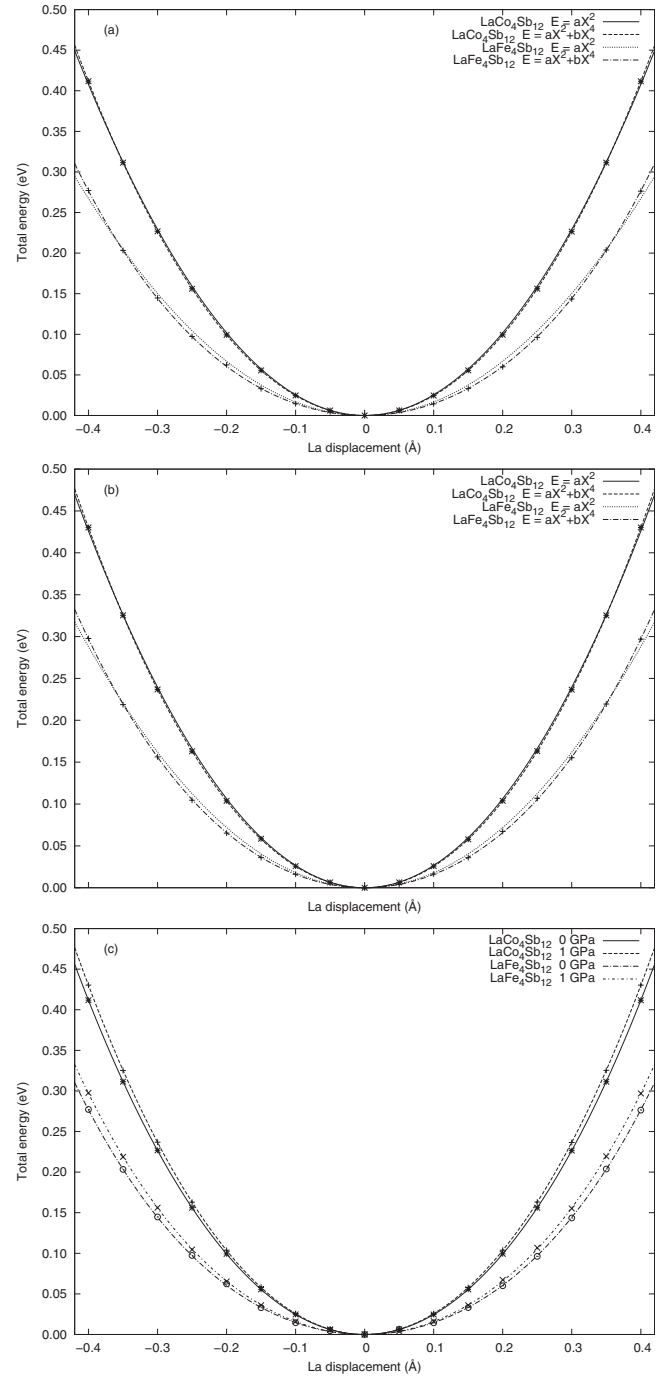


FIG. 4. Variation in total energy vs lanthanum displacement for  $LaT_4Sb_{12}$  (a) at 0 GPa and (b) at 1 GPa. The lines represent second- and fourth-order polynomial fitting curves. Observe the greater anharmonicity of the potential in the iron skutterudite at both pressures. In (c), variation in total energy vs lanthanum displacement in  $LaT_4Sb_{12}$  at 0 and 1 GPa. Lines represent fourth-order polynomial fitting curves.

the cage on the La bare frequency, pointed out by the frozen-phonon calculations described in this work, is consistent with recent dynamical studies which have pointed out strong evidence of a coupling between cage vibrational modes and the rattler ion in  $LaFe_4Sb_{12}$ .<sup>36</sup>

Besides the transition metal, pressure also has a marked effect on the La bare frequency. This is indeed the case, as the results quoted in Table III show that even a moderate pressure increase of 1 GPa has a measurable effect on the La bare frequency, which changes by  $3.1 \text{ cm}^{-1}$  and  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively. Moreover, the increase in guest bare frequency with pressure is about 40% greater for the iron skutterudite. This is consistent with the above observation relating the La bare frequency to the La-Sb distance. In fact, at zero pressure, the modulus of the La-Sb distance pressure derivative is about 20% greater for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , leading to a greater variation in the rattler bare frequency with pressure in the iron skutterudite.

The effect of pressure on the rattling of La inside the  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  cages may also affect the lanthanum's isotropic atomic displacement parameter (ADP). From the La bare frequencies, the isotropic ADP for lanthanum can be estimated as<sup>37,38</sup>

$$U_{iso} = \langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu} \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \quad (2)$$

or, for  $h\nu \gg 2kT$ ,

$$U_{iso} = \langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu}, \quad (3)$$

where  $\nu$  can be taken as the La bare frequency. The above expression yields  $\langle u^2 \rangle = 0.00162 \text{ \AA}^2$  and  $0.00124 \text{ \AA}^2$  for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively, at zero pressure. Our estimate agrees well with Chakoumakos *et al.*, who estimated  $0.0022(2) \text{ \AA}^2$  as an upper limit for the thermal contribution to La atomic displacement parameter at 0 K, from the analysis of the temperature dependence of lanthanum isotropic displacement parameter in  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ .<sup>9</sup> Calculations of La displacement parameter in  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  for the equilibrium structures at 1 GPa yields  $0.00154 \text{ \AA}^2$  and  $0.00121 \text{ \AA}^2$  for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectively. This represents a variation of almost 5% for the lanthanum's ADP in the iron skutterudite over a pressure increase of only 1 GPa, relatively easy to access experimentally.

The sensibility of lanthanum's ADP on the external pressure suggests an interesting experimental approach to investigate how the amplitude of the guest rattling modes influ-

ences the lattice thermal conductivity of ternary skutterudites. In fact, measurements of the heat conductivity of filled skutterudites under a moderate pressure of 1 GPa or even of a few gigapascals seems feasible and could be performed along with x-ray and/or neutron diffraction to allow the simultaneous determination of the guest ion ADP. Our results suggest that pressure should be a very efficient way to controllably tune the amplitude of guest ion rattling modes, thus enabling the exploration of the resulting effect on the ternary skutterudite lattice thermal conductivity.

#### IV. CONCLUSIONS

In this work we have reported on first-principles calculations of the crystal structure, bulk modulus, and La bare frequencies in the antimonides skutterudites  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ . The lattice parameter and Sb atomic position free parameters optimized at zero pressure are in good agreement with the available experimental data and the bulk moduli are consistent with the values available in the literature for similar antimonides skutterudites. The substitution of iron for cobalt in the cage framework has only a minor effect on lattice parameter, Sb atomic position and bulk modulus. However, the substitution of the transition metal changes considerably the La bare frequency, which was shown to decrease almost linearly with the La-Sb distance. Pressure also has a marked effect on the guest ion bare frequency, particularly for  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , which exhibits an increase of almost 5% in the La bare frequency upon a pressure increase of only 1 GPa. The marked effect of pressure on the filler bare frequency (and, consequently, on its atomic displacement parameter) suggests a very effective way to explore the effect of the guest ion rattling amplitude on the lattice thermal conductivity of ternary skutterudites.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Ricardo Vargas Dorneles and Gunther Johannes Lewczuk Gerhardt, who granted access to the computer clusters where most of the calculations presented in this paper were performed. This work was partially supported by the Brazilian agency CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

\*caperott@ucs.br

<sup>1</sup>G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple, and R. P. Guertin, *J. Appl. Phys.* **57**, 3073 (1985).

<sup>2</sup>C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirogami, and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3218 (1997).

<sup>3</sup>M. S. Torikachvili, C. Rossella, M. W. McElfresha, M. B. Maple, R. P. Guertin, and G. P. Meisner, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 365 (1986).

<sup>4</sup>B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Science* **272**, 1325 (1996).

<sup>5</sup>D. T. Morelli and G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.* **77**, 3777 (1995).

<sup>6</sup>G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, and C. Uher, *Phys.*

*Rev. Lett.* **80**, 3551 (1998).

<sup>7</sup>V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, and S. Bennington, *Nature (London)* **395**, 876 (1988).

<sup>8</sup>G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack, *Phys. Rev. B* **58**, 164 (1998).

<sup>9</sup>B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. Mandrus, and V. Keppens, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **55**, 341 (1999).

<sup>10</sup>G. D. Mahan, *Solid State Phys.* **51**, 81 (1997).

<sup>11</sup>G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* **48**, 45 (2003).

<sup>12</sup>A. C. Kraemer, M. R. Gallas, J. A. H. da Jornada, and C. A.

- Perottoni, Phys. Rev. B **75**, 024105 (2007).
- <sup>13</sup>A. C. Kraemer, C. A. Perottoni, and J. A. H. da Jornada, Solid State Commun. **133**, 173 (2005).
- <sup>14</sup>H. Liu, J. Y. Wang, and X. B. Hu, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **40**, 285 (2000).
- <sup>15</sup>J. L. Feldman, D. J. Singh, I. I. Mazin, D. Mandrus, and B. C. Sales, Phys. Rev. B **61**, R9209 (2000).
- <sup>16</sup>P. Ghosez and M. Veithen, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 096002 (2007).
- <sup>17</sup>R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, and M. Llunell, *CRYSTAL2006 User's Manual* (University of Torino, Torino, 2006).
- <sup>18</sup>A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- <sup>19</sup>M. D. Towler (unpublished), available at [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/La\\_basis.txt](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/La_basis.txt)
- <sup>20</sup>E. Ruiz, M. Llunell, and P. Alemany, J. Solid State Chem. **176**, 400 (2003).
- <sup>21</sup>I. de P. R. Moreira, R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, and R. Orlando, Phys. Rev. B **62**, 7816 (2000).
- <sup>22</sup>M. D. Towler (unpublished), available at [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/Sb\\_basis.txt](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/Sb_basis.txt)
- <sup>23</sup>See supplementary material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.81.104112> for the optimized Gaussian basis sets used in this work.
- <sup>24</sup>H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- <sup>25</sup>G. Gilat and J. L. Raubenheimer, Phys. Rev. **144**, 390 (1966).
- <sup>26</sup>D. G. Anderson, J. ACM **12**, 547 (1965).
- <sup>27</sup>F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944).
- <sup>28</sup>T. Balic Zunic and I. Vickovic, J. Appl. Crystallogr. **29**, 305 (1996).
- <sup>29</sup>D. J. Braun and W. Jeitschko, J. Less-Common Met. **72**, 147 (1980).
- <sup>30</sup>M. D. Hornbostel, E. J. Hyer, J. Thiel, and D. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **119**, 2665 (1997).
- <sup>31</sup>A. Zupan and M. Causà, Int. J. Quantum Chem. **56**, 337 (1995).
- <sup>32</sup>C. Recknagel, N. Reinfried, P. Hahn, W. Schnelle, H. Rosner, Yu. Grin, and A. Leithe-Jasper, Sci. Technol. Adv. Mater. **8**, 357 (2007).
- <sup>33</sup>I. Shirovani, T. Noro, J. Hayashi, C. Sekine, R. Giri, and T. Kikegawa, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7853 (2004).
- <sup>34</sup>I. Lefebvre-Devos, M. Lassalle, X. Wallart, J. Olivier-Fourcade, L. Monconduit, and J. C. Jumas, Phys. Rev. B **63**, 125110 (2001).
- <sup>35</sup>A. Ohno, S. Sasaki, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Sakata, and B. B. Iversen, Phys. Rev. B **76**, 064119 (2007).
- <sup>36</sup>M. M. Koza, M. R. Johnson, R. Viennois, H. Mutka, L. Girard, and D. Ravot, Nature Mater. **7**, 805 (2008).
- <sup>37</sup>B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson, Phys. Rev. B **56**, 15081 (1997).
- <sup>38</sup>J. D. Dunitz, V. Schomaker, and K. N. Trueblood, J. Phys. Chem. **92**, 856 (1988).