

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Marcos Lima Dias

*Investigação por DFT de fios de Fe, Co e Ni  
dopados*

SÃO LUÍS, JANEIRO DE 2015

Marcos Lima Dias

*Investigação por DFT de fios de Fe, Co e Ni  
dopados*

Monografia apresentada ao curso de Física da  
Universidade Federal do Maranhão como requisito  
parcial para a obtenção dos graus de Licenciatura  
e Bacharelado em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz

SÃO LUÍS, JANEIRO DE 2015

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca Setorial - CCET/UFMA

Dias, Marcos Lima.

32 f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Maranhão, Curso de Física,  
2015.

1. Transferência de carga. 2. Fios finitos. 3. DFT. 4. Impurezas. I. Título.

CDU 539.143.5

Marcos Lima Dias

# *Investigação por DFT de fios de Fe, Co e Ni dopados*

Monografia apresentada ao curso de Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para a obtenção dos graus de Licenciatura e Bacharelado em Física.

Aprovado em: 25/01/2015 .

Comissão Examinadora



---

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz. - UFMA (Orientador)



---

Prof. Dr. Antônio Pinto Neto. - UFMA



---

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal - UFMA

# Sumário

<b>Sumário</b>	<b>3</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>5</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>6</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>11</b>
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>13</b>
2.1 Sistemas Multieletrônicos . . . . .	13
2.2 Separação de Born-Oppenheimer . . . . .	14
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	15
2.4 Aproximação de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	16
2.5 Teoria do Funcional da Densidade - DFT . . . . .	17
2.5.1 As equações de Kohn e Sham . . . . .	17
2.5.2 Aproximação LDA . . . . .	19
2.5.3 Aproximação GGA . . . . .	20
2.6 Interação Elétron-núcleo Aproximada pelo Pseudopotencial . . . . .	21
2.6.1 Expansão em Ondas Planas (PW) e em Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW) . . . . .	21
2.6.2 Método do pseudopotencial . . . . .	22
2.6.3 Pseudopotencial de norma conservada . . . . .	24

<b>3</b>	<b>Otimização das Estruturas de fios finitos de Fe, Co e Ni com impurezas</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>29</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>30</b>

# Lista de Figuras

2.1	Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham . . . . .	20
2.2	Ilustração do método do pseudopotencial. A pseudofunção e o pseudopotencial são representados em linha tracejada, ao passo que a função de onda e o potencial reais, em linha cheia. . . . .	23
3.1	Ilustração de uma cadeia unidimensional com cinco átomos: quatro de Co e um de Fe como impureza na extremidade direita . . . . .	26

# Lista de Tabelas

3.1	Fios de Co e Ni com impureza de Fe e com suas respectivas variações de energia (eV) e carga (medida em unidade de carga elétrica elementar $ e $ ). Os sinais negativos indicam menor energia e perda de carga. . . . .	27
3.2	Fios de Fe e Ni com impureza de Co e com suas respectivas variações de energia (eV) e carga ( $ e $ ). . . . .	28
3.3	Fios de Co e Fe com impureza de Ni e com suas respectivas variações de energia (eV) e carga ( $ e $ ). . . . .	28

## *Agradecimentos*

A Deus por ter me ajudado a vencer mais uma batalha importante em minha vida e por estar sempre comigo.

Ao meu pai, Antônio, e à minha mãe, Maria, pelo amor e por cuidarem de mim.

Aos meus irmãos Thamison, Kenysson e, em especial, Marcelo pelo apoio.

À minha tia, Simone, e ao meu tio, Adjelson, pela hospitalidade durante o curso.

Ao meu primo Zaqueu Júnior pela companhia.

Aos demais familiares que torceram por mim.

Ao João Alfíeres por ter me dado a honra de se tornar meu grande amigo ao longo do curso, por ter sido meu parceiro de estudo e por me ajudar na elaboração deste trabalho.

À Elaine Barbosa e ao Werison Alves pela amizade e pelo carinho.

À Rosinete Rodrigues e ao Jerdson Serejo por me assistirem no laboratório de simulação.

Aos amigos construídos no Programa de Educação Tutorial-PET e durante curso, Andrey Borges, Antônio Martins, Daniel França (especialmente por ter me ajudado nesta obra), Ednilson Rodrigues, Elivaldo Ribeiro, Ezequiel Melo, Felipe Falcão, Jaciara Machado, João Luís, Joel Anderson, Joel Félix, Joel Reis, Kayman Jhosef, Leonilson Ribeiro, Letícia Lisboa, Lucas Franco, Marcelo Augusto, Marcos Vinícius, Maria Aguida, Moises Pereira, Rafael Santiago, Ulisses Junior, Zaquiel Dias e a tantos outros, que me perdoarão por não ter citado seus nomes.

Ao Pe. Marcelo Pépin e à Espírito Santo por me ampararem quando precisei.

Ao Prof. Antônio Pinto pelo apoio, amizade e pelos ensinamentos, sobretudo, de vida.

Ao Prof. Eduardo Diniz por ter tido paciência e dedicação em me orientar.

Aos Profs. Carlos William e Jerias Batista pelo incentivo e pela ajuda.

A Hordoney Martins e a Julio Aldo pela importância que tiveram em me auxiliar na ingresso do curso.

À Universidade Federal do Maranhão e, especialmente, ao PET-Física pelo espaço e pela assistência cedidos aos meus estudos.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação.

*“ Eu imagino Deus como a fonte de toda a energia que criou e mantém o equilíbrio do Universo.*

*Eu vejo Deus na flor e na abelha que suga o néctar para produzir o mel.*

*Eu vejo Deus no pássaro que devora a abelha; e no homem que devora o pássaro; e no verme que devora o homem.*

*Eu vejo Deus em cada estrela no céu, nas minhas noites nas pousadas; e nos olhos tristes de cada boi, ruminando na invernada.*

*Eu só não vejo Deus é no homem que devora o homem; e por isso acho que ainda tenho muito o que aprender nesses caminhos da vida...”*

(Palavras de um peão boiadeiro, conhecido como o filho do Diabo, que se casou com uma santa, em uma roda de viola, numa dessas pousadas da vida...)

## Resumo

Neste trabalho, por meio da teoria do funcional da densidade e do código SIESTA, investigamos propriedades eletrônicas em fios de ferro, cobalto e níquel com até cinco átomos, incluindo uma impureza de Co ou Ni, Fe ou Co e Fe ou Ni, respectivamente. Os fios mais estáveis e as transferências de carga entre eles e suas impurezas são obtidos considerando-se as posições da impureza na cadeia atômica.

PALAVRAS-CHAVE: fios finitos; impurezas; DFT; transferência de carga.

## **Abstract**

Here, using the density functional theory and the SIESTA code, we investigate electronic properties of wires made of Iron, Cobalt and Nickel with up to five atoms, including an impurity of Co or Ni, Fe or Co and Fe or Ni, respectively. The most stable wires and charge transfers between them and their impurities are obtained considering the positions of the impurity in the atomic chain.

**KEYWORDS:** finite wires; impurities; DFT; charge transfer.

# Capítulo 1

## Introdução

Quando estudamos sistemas físicos multiparticulares em escala atômica, devemos recorrer à equação Schrödinger. Mas, nesse caso, não é tarefa fácil resolvê-la diretamente. As primeiras tentativas de contornar esse problema foram feitas por Thomas e Fermi, onde a energia passou a ser descrita como um funcional da densidade eletrônica associada a de um gás homogêneo de elétrons. Tal abordagem abriu caminho a para a formulação de um novo método que ficou conhecido como teoria do funcional da densidade (DFT), a qual é alicerçada nos dois teoremas de Hohenberg e Kohn [1] e no formalismo autoconsistente de Kohn e Shan [2]. As ideias de Kohn e Shan implicam no surgimento de um termo denominado energia de troca e correlação que é calculado apenas através de algumas aproximações, como por exemplo a LDA e a GGA [3]. Em uma outra aproximação muito utilizada, podemos substituir os núcleos e os elétrons mais fortemente ligados a eles, denominados elétrons de caroço, por um pseudopotencial atuando sobre os elétrons de valência, de maneira que seja gerado na prática os mesmos resultados reais. O advento da DFT possibilitou o desenvolvimento do estudo de nanoestruturas que têm grande aplicação tecnológica, tal como nanofios [7]. No contexto deste trabalho, utilizando a DTF sobre a base da aproximação GGA e do método do pseudopotencial por meio do código SIESTA, investigamos propriedades eletrônicas em fios (com até cinco átomos) de ferro com impureza de cobalto ou níquel, fios de cobalto com impurezas de ferro ou níquel e fios de níquel com impurezas de ferro ou cobalto. As posições das impurezas são permutadas em cada fio e as transferências de carga entre eles e seus respectivos átomos impuros são calculadas

levando-se em consideração as diferenças de carga entre os átomos livres e formando as ligações. Além disso, as variações das energias de configuração eletrônica são referidas às energias dos correspondentes fios que têm impurezas nas extremidades.

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

### 2.1 Sistemas Multieletrônicos

Para descrever sistemas físicos de muitas partículas interagentes tais como átomos e moléculas, precisamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, uma vez que todas as informações físicas estão contidas nas funções de onda. Considerando um sistema de  $p$  elétrons e  $q$  núcleos, essa equação fica escrita na seguinte forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

Em que  $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_p\}$  e  $\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_q\}$  são os vetores que indicam as posições dos  $p$  elétrons e dos  $q$  núcleos, respectivamente. O operador  $\hat{H}$  representa o hamiltoniano não relativístico do sistema, expresso por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.2)$$

O primeiro termo,  $\hat{T}_e = \sum_{i=1}^p -\frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla_i^2$ , e o segundo,  $\hat{T}_n = \sum_{k=1}^q -\frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2$ , em ordem, são os operadores energia cinética associados elétrons e aos núcleos. O terceiro termo,  $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^p \sum_{j<i}^p \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ , é o operador energia potencial de interação elétron-elétron, enquanto o quarto,  $\hat{V}_{nn} = \sum_{k=1}^q \sum_{l<k}^q \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$ , de interação próton-próton. O último termo,  $\hat{V}_{en} = \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^q \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$ , é o operador energia potencial de interação elétron-próton.

## 2.2 Separação de Born-Oppenheimer

Não existe uma solução analítica para a equação de Schrödinger quando consideramos um sistema de muitas partículas interagentes. No entanto, para simplificar esse problema, a separação dos movimentos nuclear e eletrônico é a primeira opção. Em termos físicos, essa separação é feita porque os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons e, portanto, podem ser considerados estáticos, enquanto os elétrons se movem submetidos ao potencial desses núcleos fixos.

Com tal consideração, podemos desprezar o termo de energia cinética dos núcleos no hamiltoniano, o qual passa agora a ser escrito na seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \quad (2.3)$$

Sendo  $\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$  chamado de hamiltoniano eletrônico.

Podemos perceber que ele comuta com o vetor posição dos núcleos, ou seja:

$$\left[ \hat{H}_{ele}, \vec{R} \right] = 0 \quad (2.4)$$

Isso significa que  $\hat{H}_{ele}$  e  $\vec{R}$  têm autofunções simultâneas e podem ser diagonalizados simultaneamente, permitindo as autoenergias do hamiltoniano eletrônico serem determinadas para posições nucleares  $\vec{R}$ , isto é:

$$\hat{H}_{ele}\xi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R})\xi_m(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

Notemos que  $\xi_m(\vec{r}, \vec{R})$  é a autofunção eletrônica de estado e  $\varepsilon_m(\vec{R})$  é a autoenergia eletrônica correspondente. Assim, as autoenergias do hamiltoniano total do sistema podem ser decompostas como a adição das autoenergias eletrônicas com o termo associado a repulsão nuclear, a saber [3]:

$$E_m(\vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R}) + \sum_{k=1}^q \sum_{l < k}^q \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (2.6)$$

Como as autofunções eletrônicas e suas correspondentes autoenergias são funções de  $\vec{R}$ , é possível construir um conjunto completo de autofunções do hamiltoniano eletrônico tal que podemos expressar a autofunção total como combinação linear delas, conforme a seguir:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{m=1}^p \varphi_m(\vec{R})\xi_m(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

Os coeficientes  $\varphi_m(\vec{R})$  da expansão são funções exclusivamente de  $\vec{R}$ , bem como soluções da equação para o movimento dos núcleos que, a partir das equações (2.1) e (2.7), é dada por [3]:

$$\left(\hat{T}_n + E_n(\vec{R})\right) \varphi_m(\vec{R}) = E_n \varphi_m(\vec{R}) + \sum_{m=1}^p C_{nm}(\vec{R}, \nabla) \varphi_m(\vec{R}) \quad (2.8)$$

Em que o termo  $\hat{T}_n$  é o operador energia cinética associado aos núcleos,  $E_n(\vec{R})$  é um potencial efetivo determinado a partir das equações (2.5) e (2.6) e os coeficientes  $C_{nm}$  são expressos como [3]:

$$C_{nm}(\vec{R}, \nabla) = \sum_{k=1}^q \frac{1}{M_k} (\alpha_{nm}^k \nabla_k + \beta_{nm}^k) \quad (2.9)$$

Os termos  $\alpha_{nm}^k$  e  $\beta_{nm}^k$  [3] representam matrizes cujos elementos da diagonal principal são denominados de adiabáticos, ao passo que os elementos fora da diagonal são chamados de acoplamentos não adiabáticos. Eles são dados pelas expressões subsequentes:

$$\alpha_{nm}^k = \int \xi_m^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_k \xi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \text{ e } \beta_{nm}^k = \frac{1}{2} \int \xi_m^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_k^2 \xi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \quad (2.10)$$

Se os coeficientes  $C_{nm}$  forem irrelevantes, obteremos a seguinte equação de Schrödinger independente do tempo somente para os núcleos:

$$\left(\hat{T}_n + E_n(\vec{R})\right) \varphi_m(\vec{R}) = E_n \varphi_m(\vec{R}) \quad (2.11)$$

As equações (2.5) e (2.8) tornam possível determinar os estados dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, de forma dissociável. Essa abordagem é o conteúdo da separação de Born-Oppenheimer.

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se que todos elementos  $\alpha_{nm}^k$  e  $\beta_{nm}^k$  são nulos. Isso implica que a descrição dos núcleos é regida pela equação (2.11) e que a função de onda total (equação (2.7)) agora é dada simplesmente por [3]:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi_n(\vec{R}) \xi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.12)$$

Essa consideração, que separa a equação de Schrödinger em uma que descreve a apenas o estado eletrônico e outra, o estado nuclear, é válida somente na medida em que  $C_{nm} \approx 0$

( $\alpha_{nm}^k \approx \beta_{nm}^k \approx 0$  pela (2.10)), ou seja, quando não existe acoplamento significativo entre os estados eletrônicos, o que não é o caso, por exemplo, de estados eletrônicos degenerados nos quais há cruzamento entre as curvas de potencial [3].

## 2.4 Aproximação de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac

Os primeiros trabalhos baseados na densidade eletrônica foram desenvolvidos de forma independente por Thomas (1927) e Fermi (1928), originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Nesse modelo, a energia cinética de um sistema de elétrons é escrita como um funcional da densidade, aproximada pela de um gás homogêneo de elétrons não interagentes, sob a forma [3]:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \kappa \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d^3r - \frac{e}{2} \int [\rho(\vec{r})] [2v_n(\vec{r}) + v_e(\vec{r})] d^3r + V_{nn} \quad (2.13)$$

Em que  $\kappa = \frac{3h^2}{10M_e} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}$ ,  $v_n(\vec{r})$  é o potencial devido aos núcleos e  $v_e(\vec{r})$ , aos elétrons. A primeira integral está associada à energia cinética dos elétrons, a segunda é devido à atração elétron-núcleo, o terceiro termo diz respeito à repulsão elétron-elétron e último, à interação núcleo-núcleo.

Na aproximação de Thomas-Fermi, não foi considerado a energia de troca (exchange) do gás de elétrons. Isso foi feito apenas em 1930, quando Dirac adicionou à equação (2.13) esse termo dado por [3]:

$$E_{ex} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3r \quad (2.14)$$

De maneira que podemos escrever a energia como um novo funcional, conhecido como aproximação de Thomas-Fermi-Dirac, expresso do seguinte modo:

$$E_{TFD}[\rho(\vec{r})] = E_{TF}[\rho(\vec{r})] + E_{ex}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

O tratamento via Thomas-Fermi descreve muito mal as energias de coesão nos cristais, bem como fornece as energias de ligação mais altas para moléculas do que as energias dos átomos isolados que as formam [3].

Na próxima seção, falaremos de uma extensão dessas ideias que ficou conhecida como teoria do funcional da densidade.

## 2.5 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A DFT consiste em uma excelente ferramenta matemática para o estudo de sistemas multieletrônicos fundamentada em cálculos de primeiros princípios, na qual contornamos a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para  $p$  elétrons interagentes (portanto com  $3p$  variáveis, se não levarmos em conta o spin) que não tem solução analítica e passamos a tratar o problema por meio de um funcional de energia escrito apenas em termos da densidade eletrônica, dependendo assim somente de três variáveis. Essa teoria tem como base dois teoremas, conforme a seguir, propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn [1]:

**Teorema 1.** *O potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  que age sobre um sistema de partículas interagentes é determinado univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ , exceto por uma constante.*

**Corolário 1.** *Uma vez que o hamiltoniano é completamente definido, salvo por uma constante, as funções de onda não só do estado fundamental, mas também do estado excitado são determinadas. Portanto, todas as propriedades do sistema são inteiramente conhecidas dada apenas a densidade do estado fundamental.*

**Teorema 2.** *Pode ser definido um funcional universal para a energia  $E[\rho(\vec{r})]$  em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e, para um dado potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , esse funcional tem um mínimo global na densidade exata do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ .*

**Corolário 2.** *O funcional  $E[\rho(\vec{r})]$  é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental.*

### 2.5.1 As equações de Kohn e Sham

Um ano após formulação desses teoremas, Kohn e Sham [2] trataram um sistema de elétrons interagentes por meio de um sistema não interagente com a escolha de um potencial adequado, tornando o problema um pouco mais simples.

A partir dos teoremas de Hohenberg e Kohn, podemos escrever o funcional da energia

como [3]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

Em que o primeiro está associado ao potencial externo, o segundo é devido à interação elétron-elétron e o terceiro termo é um funcional universal expresso por:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.17)$$

Sendo  $T_0[\rho(\vec{r})]$  a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  a energia de troca e correlação de um sistema interagente com a mesma densidade, incluindo ainda a parte que contém correção da energia cinética.

A condição de vínculo é que a carga total seja fixa, isto é:

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N \quad (2.18)$$

Assim, aplicando o teorema variacional ao funcional (2.16), juntamente com a condição de vínculo (2.18), obtemos:

$$\delta \left[ E[\rho(\vec{r})] - \lambda \left( \int \rho(\vec{r})d^3r - N \right) \right] = 0 \quad (2.19)$$

Com  $\lambda$  sendo o multiplicador de Lagrange. Reescrevendo a expressão acima, temos:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) - \lambda \right\} d^3r = 0 \quad (2.20)$$

O termo  $v_{xc}(\vec{r})$  é denominado potencial de troca-correlação (exchange-correlation), dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.21)$$

Dado o funcional energia cinética:

$$T_0[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{m=1}^p \int \psi_m^*(\vec{r})\nabla^2\psi_m(\vec{r})d^3r \quad (2.22)$$

E dada a densidade eletrônica:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^p \psi_m^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Podemos encontrar a solução da equação (2.20), sob as condições das expressões (2.18) e (2.23), resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula, a saber [3]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla^2 + v_{KS}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r}) \quad , \text{ com } m = 1, 2, 3, \dots, p \quad (2.24)$$

Os termos entre parênteses representam o hamiltoniano  $\hat{h}_{KS}$  de Kohn-Sham (KS), enquanto  $v_{KS}[\rho(\vec{r})]$  é o potencial efetivo escrito como:

$$v_{KS}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

As equações (2.24) são chamadas de equações de Kohn-Sham e podem ser resolvidas de forma autoconsistente, no sentido de que primeiramente o potencial  $v_{KS}[\rho(\vec{r})]$  é calculado a partir uma densidade eletrônica inicial e depois utilizado para encontrar as autofunções  $\psi_m(\vec{r})$ , as quais produzirão uma nova densidade por meio da expressão (2.23), repetindo o ciclo. O processo é feito até se chegar a uma diferença mínima desejada entre duas densidades consecutivas, conforme mostra a figura 2.1. Esse método, que dá origem ao funcional de troca e correlação, apresenta uma dificuldade em princípio, haja vista que não existe um funcional exato, nem mesmo uma forma de determiná-lo com precisão. Diante de tal situação, foi preciso lançar mão de algumas aproximações para o termo  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , como a LDA (Local Density Approximation), proposta por Kohn e Sham, e a GGA (Generalized Gradient Approximation).

## 2.5.2 Aproximação LDA

Na LDA, considera-se que em um ponto  $\vec{r}$  a densidade de um sistema de elétrons é igual à densidade de um gás de elétrons homogêneo, cuja variação é suave na vizinhança de  $\vec{r}$ . Portanto, o funcional de troca e correlação é reescrito da forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d^3 r \quad (2.26)$$

Em que  $\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$  é o funcional de energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo com densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Nessa aproximação, o funcional  $\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$  pode ser escrito ainda como a adição entre o termo de troca  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  e o de correlação  $\epsilon_{cor}[\rho(\vec{r})]$  separadamente, como segue:

$$\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

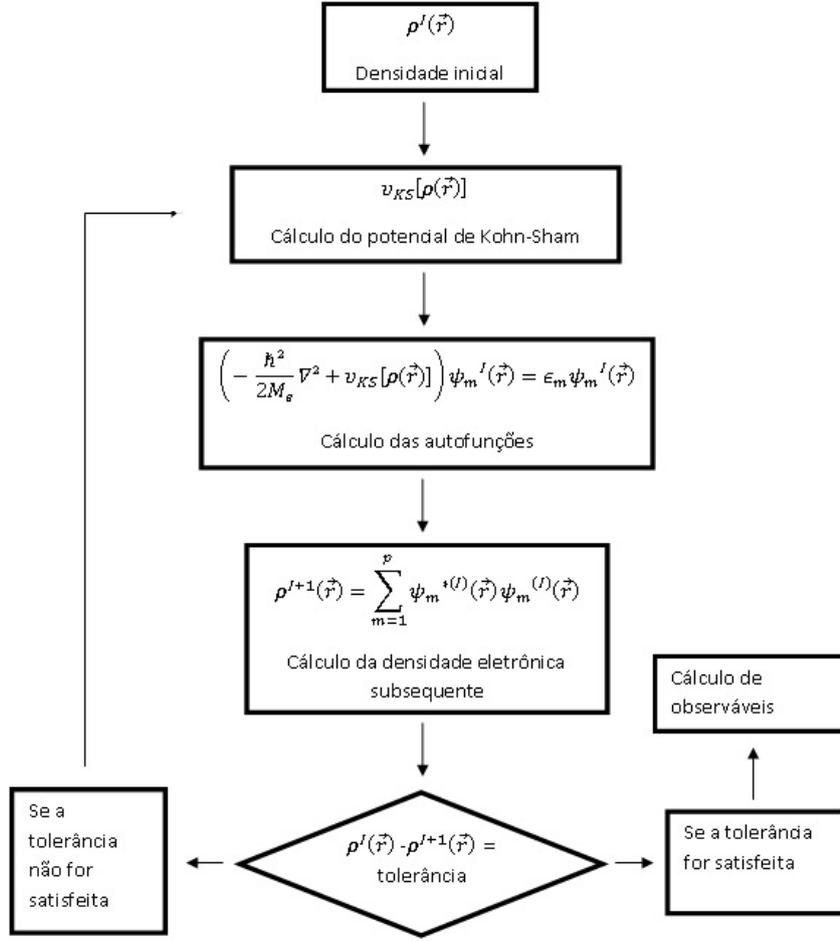


Figura 2.1: Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham

De onde obtemos:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \} d^3r \quad (2.28)$$

A aplicação da LDA em sistemas atômicos e moleculares tem resultados razoavelmente precisos, exceto nos casos em que tratamos de uma distribuição eletrônica altamente inhomogênea.

### 2.5.3 Aproximação GGA

Quando lidamos com sistemas multieletrônicos reais, na maioria dos casos, é mais conveniente utilizarmos a GGA, já que nem sempre a densidade é homogênea. Por isso, como segunda aproximação, é utilizado um funcional de troca e correlação que passa a depender do gradiente

da densidade eletrônica sob a forma:

$$E_{exc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d^3r \quad (2.29)$$

Do ponto de vista matemático, essa aproximação é razoavelmente boa porque nos permite conhecer o comportamento funcional em um ponto e sua vizinhança ainda que a função não seja tão bem comportada.

## 2.6 Interação Elétron-núcleo Aproximada pelo Pseudopotencial

### 2.6.1 Expansão em Ondas Planas (PW) e em Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW)

Para descrever o método do pseudopotencial, primeiramente é necessário destacar algumas questões que levaram a sua formulação, como a PW e a OPW.

Ao tratar de sistemas periódicos, cujos potenciais  $V(\vec{r})$  verificam a relação  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{G})$ , sendo  $\vec{G}$  um vetor de translação da rede cristalina, o teorema de Bloch [6] garante que as soluções particulares da equação de Schrödinger devem ter uma estrutura específica dada por:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = u(\vec{k}, \vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.30)$$

Em que  $\vec{k}$  é um novo número quântico e  $u(\vec{k}, \vec{r})$  com  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  obedecendo as seguintes propriedades, respectivamente:

$$u(\vec{k}, \vec{r}) = u(\vec{k}, \vec{r} + \vec{G}) \quad (2.31)$$

$$\psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{G}) = \psi(\vec{k}, \vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.32)$$

É possível perceber com isso que a solução geral da equação de Schrödinger para sistemas cristalinos pode ser escrita então como uma combinação linear dessas soluções particulares, método esse denominado expansão em ondas planas (PW).

Considerando uma função do tipo  $\exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]$ , a qual satisfaz o teorema de Bloch, a função de onda de um estado eletrônico estacionário  $\vec{k}$  pode ser, portanto, expressa como:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.33)$$

Com a equação (2.33) e com um hamiltoniano  $\hat{H}(\vec{r}) = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r})$  tal que  $\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{G})$ , podemos encontrar os autovalores de energia na equação de Schrödinger através da seguinte equação secular [3]:

$$\det \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_e} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \varepsilon \right] \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - V_{\vec{G}-\vec{G}'} \right\} = 0 \quad (2.34)$$

Sendo  $\varepsilon$  as autoenergias e  $V_{\vec{G}-\vec{G}'} = \int \hat{V}(\vec{r}) \exp[i(\vec{G} - \vec{G}')] d^3r$  (com a integral feita sobre uma célula unitária) englobando os termos de interação elétron-núcleo, núcleo-núcleo, o termo de Hartree e o de troca e correlação.

O método PW fornece bons resultados apenas nos casos em que se tem um número muito grande de ondas planas na expressão (2.33) e os cálculos podem não convergir em algumas situações. Isso acontece porque as funções de ondas eletrônicas oscilam fortemente nas proximidades dos núcleos, como mostrado na figura 2.2.

Uma forma de simplificar esse problema é dividir os estados eletrônicos em dois tipos: os estados de caroço, onde os elétrons mais internos aos átomos estão fortemente ligados e, por isso, não participam das ligações químicas; e os estados de valência, nos quais os elétrons mais afastados dos núcleos atômicos, que são os principais contribuintes para as reações químicas, estão fracamente ligados.

Foi proposto por Herring em 1940 um novo método, denominado OPW, onde se assumiu o fato de que os estados de valência e de caroço sejam ortogonais, superpondo-se as ondas planas e os estados de caroço. Esse método embora tenha reduzido o número de ondas planas de base, não facilitou a priori os cálculos computacionais, pois além de ainda apresentar dificuldades de convergência, os termos de ortogonalização que aparecem na equação secular assumem formas complicadas.

## 2.6.2 Método do pseudopotencial

Já vimos que é muito difícil investigar um sistema multieletrônico levando em conta diretamente todas as interações entre as partículas e que os métodos PW e OPW não mostraram resultados satisfatórios. Para superar essas dificuldades, foi proposto um modelo, conhecido como pseudopotencial, em que o potencial de interação coulombiana gerado pelos elétrons de caroço é substituído por um pseudopotencial que age sobre as pseudofunções de onda de valência

(vide figura 2.2). Isso foi feito considerando a autofunção de um dado estado eletrônico expresso como um combinação linear de OPW's. Quando substituído na equação de Schrödinger para um hamiltoniano periódico, essas autofunções geram a mesma equação secular, ou seja, as mesmas autoenergias.

Assim a equação de Schrödinger para o pseudopotencial fica escrita como [3]:

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{PS}\right) |\psi_{\vec{k}m}^{PS}(\vec{r})\rangle = \varepsilon_{\vec{k}m} |\psi_{\vec{k}m}^{PS}(\vec{r})\rangle \quad (2.35)$$

Sendo  $|\psi_{\vec{k}m}^{PS}(\vec{r})\rangle$  denominada pseudofunção e  $\hat{V}_{PS} = \hat{V}(\vec{r}) + \hat{V}_R$ , em que  $\hat{V}_R$  é um potencial de repulsivo associado a todos os estados de caroço.

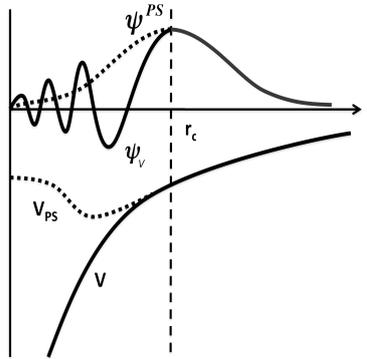


Figura 2.2: Ilustração do método do pseudopotencial. A pseudofunção e o pseudopotencial são representados em linha tracejada, ao passo que a função de onda e o potencial reais, em linha cheia.

O pseudopotencial e a pseudofunção são construídos assumindo-se que eles sejam equivalentes, respectivamente, ao potencial e a função de onda verdadeiros a partir de um raio de corte  $r_c$ , conforme mostra a figura 2.2.

Existem basicamente duas maneiras de se obter os pseudopotenciais. A primeira delas trata dos pseudopotenciais empíricos, os quais são ajustados por meio de um conjunto de parâmetros experimentais, enquanto a segunda diz respeito a pseudopotenciais *ab initio*, que são desenvolvidos para facilitar a resolução da equação de Schrödinger ou de Dirac para o átomo.

### 2.6.3 Pseudopotencial de norma conservada

Os pseudopotenciais *ab initio* são os mais utilizados em DFT, principalmente aqueles que são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada. Podemos encontrá-los através da resolução autoconsistente da equação de Kohn-Sham considerando o sistema simetricamente esférico. Escrevemos a parte radial dessa equação como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{PS}^l(r) \right] R_{PS}^l(r) = \varepsilon_l R_{PS}^l(r) \quad (2.36)$$

Em que  $R_{PS}^l(r)$  é a pseudofunção radial,  $\hat{V}_{PS}^l(r)$  é o pseudopotencial e  $\varepsilon_l$  é a autoenergia, ambos indexados pelo número quântico azimutal  $l$ .

Reescrevendo a expressão (2.36) para  $\hat{V}_{PS}^l(r)$ , temos:

$$\hat{V}_{PS}^l(r) = \varepsilon_l + \frac{1}{2} \left[ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{R_{PS}^l(r)} \frac{d^2}{dr^2} R_{PS}^l(r) \right] \quad (2.37)$$

Construímos os pseudopotenciais de norma conservada a fim de satisfazer as seguintes condições [3, 5]:

1. As autoenergias obtidas devem ser idênticas às verdadeiras.
2. Para  $r \geq r_c$ , as pseudofunções devem ser iguais às funções de onda reais.
3. A carga total na região  $r \leq r_c$  deve ser a mesma quer seja calculada pelas pseudofunções, quer seja pelas autofunções originais.
4. A derivada logarítmica da pseudofunção deve ser equivalente a da função de onda real.

As propriedades 2 e 3 estão ilustradas na figura 2.2. A exigência 4 garante que erros em medidas de espalhamento sejam desprezíveis. E ainda as condições 3 e 4 asseguram que esses potenciais possam ser transferíveis [3].

## Capítulo 3

# Otimização das Estruturas de fios finitos de Fe, Co e Ni com impurezas

Neste capítulo, investigamos as propriedades eletrônicas de fios de ferro, cobalto e níquel, todos com até cinco átomos, incluindo a impureza. Os fios de ferro contém impurezas de Co ou Ni, os fios de cobalto possuem impurezas de Fe ou Ni e os fios de níquel têm impurezas de Fe ou Co. A estabilidade de cada fio, bem como a transferência de carga são analisados levando-se em conta as posições das impurezas. Na otimização dos cálculos, utilizamos o código SIESTA. Fizemos o uso do método do pseudopotencial e para o funcional de troca e correlação, a aproximação GGA. Como funções de base, adotamos a DZP (double-zeta mais funções de polarização). A adição de funções de polarização permite descrever melhor os elétrons nos orbitais, pois tratam das deformações sofridas por eles. A base DZP é muito localizada e, por isso, os orbitais tendem a ser nulos a partir de um raio de corte. Esse raio é controlado por um parâmetro denominado *energy shift*, que nos nossos cálculos foi adotado como  $0,02 Ry$ . Outros parâmetros importantes, que são utilizados para o cálculo de convergência da energia total, são o *meshcutoff* e o número de pontos  $k$  na primeira Zona Brillouin. Podemos entender o *meshcutoff* da seguinte forma: quando o estado eletrônico é escrito como uma combinação linear de ondas planas (equação 2.33), precisamos de um número muito grande de funções de base e, portanto, de vetores  $\vec{G}$  de translação da rede recíproca; esse problema pode ser simplificado com a escolha de um vetor máximo  $\vec{G}_c$ , chamado de *cutoff*, que trunca a expansão; para um  $\vec{G}_c$ , temos uma energia de corte dada por  $E = \frac{\hbar^2}{2M_e} \left( \vec{k} + \vec{G}_c \right)$ ; para o parâmetro *meshcutoff*,

utilizamos o valor de 600  $Ry$ .

Quando queremos encontrar observáveis físicos que têm uma dependência funcional com  $k$ , tal como a energia, a priori, precisamos calcular integrais sobre infinitos pontos  $k$ . Mas isso se torna computacionalmente difícil. Devido as propriedades de simetria, foi possível mostrar [8] que, em vez de somar sobre todos os pontos, basta apenas sobre alguns pontos  $k$  na primeira zona de Brillouin. Como tratamos de cadeias de átomos unimesionais, o número de pontos  $k$  estabelecido é igual a um.

Para diminuir os graus de liberdade do sistema, fixamos uma das extremidades dos fios e localizamos as posições iniciais de cada átomo de dois em dois angstroms. Por isso, para que fosse mantida uma cadeia linear, a imagem periódica de cada átomo foi indexada com  $10 \text{ \AA}$ . Os fios foram considerados estáveis com a temperatura eletrônica de  $10K$  e com a tolerância para a força de  $0,01 \text{ eV/\AA}$  nas posições de equilíbrio dos átomos. Analisamos as estruturas das seguintes formas:  $X_m Y X_n$ , em que X representa a espécie atômica, Y, a impureza e  $1 \leq m + n \leq 4$ , conforme mostra um exemplo na figura 3.1

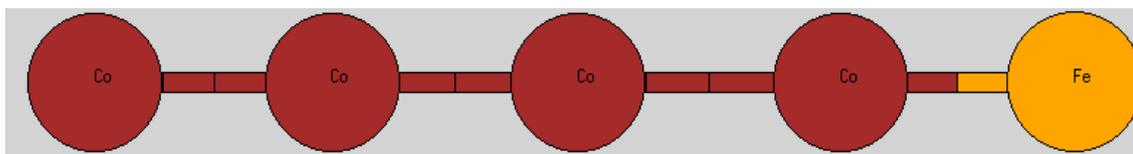


Figura 3.1: Ilustração de uma cadeia unidimensional com cinco átomos: quatro de Co e um de Fe como impureza na extremidade direita

As tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 a seguir mostram todos os fios otimizados. As variações de energia de cada um deles foram calculadas com referência às energias dos respectivos fios cujas impurezas estão na extremidade. Por outro lado, as variações de carga são obtidas como a diferença entre as cargas do átomo da impureza ligado e livre.

Conforme a tabela 3.1, podemos perceber que os fios com impureza de Fe no meio apresentam, em geral, uma configuração eletrônica com energia maior do que aqueles com a impureza na extremidade, enquanto o átomo de Fe tende a transferir cargas para o fio quando a cadeia aumenta.

Os fios nos quais as impurezas são Co mostram uma certa tendência em ter energia maior com o Co na extremidade. No entanto, os átomos de Co ganham carga nos fios de Fe, enquanto

Fio	$\Delta E$	$\Delta q$	Fio	$\Delta E$	$\Delta q$
CoFe	-	0	NiFe	-	-0,03
Co <sub>2</sub> Fe	0	-0,05	Ni <sub>2</sub> Fe	0	-0,05
CoFeCo	0,15	0,04	NiFeNi	-0,15	-0,03
Co <sub>3</sub> Fe	0	0,01	Ni <sub>3</sub> Fe	0	-0,04
Co <sub>2</sub> FeCo	0,08	-0,07	Ni <sub>2</sub> FeNi	0,08	-0,09
Co <sub>4</sub> Fe	0	-0,06	Ni <sub>4</sub> Fe	0	-0,07
Co <sub>3</sub> FeCo	0,09	-0,04	Ni <sub>3</sub> FeNi	0,85	-0,07
Co <sub>2</sub> FeCo <sub>2</sub>	1,13	-0,12	Ni <sub>2</sub> FeNi <sub>2</sub>	0,19	-0,13

Tabela 3.1: Fios de Co e Ni com impureza de Fe e com suas respectivas variações de energia (eV) e carga (medida em unidade de carga elétrica elementar  $|e|$ ). Os sinais negativos indicam menor energia e perda de carga.

perdem nos fios de Ni, como mostra a tabela 3.2.

De acordo com a tabela 3.3, notamos que os fios com impureza de Ni, a medida em que a cadeia atômica cresce, revelam uma preferência em ter Ni no meio. Podemos ainda notar que a impureza tende a aumentar sua carga nos fios de Co e diminuí-la nos fios de Ni.

Fio	$\Delta E$	$\Delta q$	Fio	$\Delta E$	$\Delta q$
FeCo	—	0,01	NiCo	—	0
Fe <sub>2</sub> Co	0	0	Ni <sub>2</sub> Co	0	-0,03
FeCoFe	0,20	0,02	NiCoNi	-0,47	0
Fe <sub>3</sub> Co	0	0,07	Ni <sub>3</sub> Co	0	-0,03
Fe <sub>2</sub> CoFe	-0,08	0,08	Ni <sub>2</sub> CoNi	-1,14	-0,05
Fe <sub>4</sub> Co	0	0,04	Ni <sub>4</sub> Co	0	-0,06
Fe <sub>3</sub> CoFe	-0,14	0,08	Ni <sub>3</sub> CoNi	-0,04	-0,04
Fe <sub>2</sub> CoFe <sub>2</sub>	-0,05	-0,01	Ni <sub>2</sub> CoNi <sub>2</sub>	-0,07	-0,09

Tabela 3.2: Fios de Fe e Ni com impureza de Co e com suas respectivas variações de energia (eV) e carga ( $|e|$ ).

Fio	$\Delta E$	$\Delta q$	Fio	$\Delta E$	$\Delta q$
CoNi	—	0	FeNi	—	0,03
Co <sub>2</sub> Ni	0	-0,01	Fe <sub>2</sub> Ni	0	0
CoNiCo	0,26	0,08	FeNiFe	0,02	0,10
Co <sub>3</sub> Ni	0	0,05	Fe <sub>3</sub> Ni	0	0,06
Co <sub>2</sub> NiCo	-0,03	0,02	Fe <sub>2</sub> NiFe	-0,15	0,02
Co <sub>4</sub> Ni	0	0,02	Fe <sub>4</sub> Ni	0	0,05
Co <sub>3</sub> NiCo	-0,01	0,07	Fe <sub>3</sub> NiFe	-0,11	0,12
Co <sub>2</sub> NiCo <sub>2</sub>	-0,37	0,01	Fe <sub>2</sub> NiFe <sub>2</sub>	-0,41	0,05

Tabela 3.3: Fios de Co e Fe com impureza de Ni e com suas respectivas variações de energia (eV) e carga ( $|e|$ ).

# Capítulo 4

## Conclusões

Verificamos que os fios cuja impureza é o Fe são mais estáveis quando essa impureza está próxima às extremidades. Além disso, o Fe tende a perder carga mais ou menos a proporção que o cadeia atômica aumenta, fato que acontece também com o Co como impureza nos fios de Ni. Os fios de Fe e Ni com impureza de Co e os de Co e Fe com impureza Ni apresentam maior estabilidade se as impurezas estiverem mais afastadas das extremidades. As impurezas de Ni, assim como as de Co nos fios de Fe tendem a ganhar carga. As observações de transferência de carga estão de acordo com a previsão teórica, já que a ordem crescente de eletronegatividade dos átomos é Fe, Co e Ni.

As transferências de carga não ocorrem de forma bem definida em função das posições das impurezas e provavelmente atingirão um ponto de saturação para longos fios, pois, nesse caso, os átomos distantes exercerão pouca influência sobre as cargas das impurezas.

# Referências Bibliográficas

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, Nov 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation. *Phys. Rev.*, 140:A1133, Nov 1965.
- [3] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [4] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, 2004.
- [5] Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge, 2006.
- [6] Charles Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*. LTC, 2006.
- [7] M. Saubanère, J. L. Ricardo-Chávez, and G. M. Pastor. Electronic and magnetic properties of Co and Ni impurities in Cu wires: First-principles investigation of local moment formation in one dimension. *Phys. Rev. B* 82:054436, Aug 2010.
- [8] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)