



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM FÍSICA

Jessé de Oliveira Rodrigues Neto

Teoria do Funcional da Densidade Aplicado ao BiFeO_3

Fortaleza - CE
2019

Jessé de Oliveira Rodrigues Neto

Teoria do funcional da densidade Aplicado ao BiFeO_3

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

Universidade Federal do Ceará - Departamento de Física

Fortaleza - CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N385t Neto, Jessé de Oliveira Rodrigues.
Teoria do Funcional da Densidade : Aplicado ao BiFeO₃ / Jessé de Oliveira Rodrigues Neto. – 2019.
64 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Ciências Biológicas, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.
1. Física da Matéria Condensada. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Ferrita de Bismuto. 4.
BiFeO₃. I. Título.

CDD 570

Jessé de Oliveira Rodrigues Neto

Teoria do funcional da densidade: Aplicado ao BiFeO_3

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Aprovado em 04 de Dezembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Geancarlo Zanatta
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará - UFC

*A todos que amei, amo e
sempre amarei.*

*Nothing is too wonderful to be true, if it be
consistent with the laws of nature.*

Michael Faraday

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe Dona Socorro, heroína que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Ao professor Carlos William de Araújo Paschoal, pela orientação, apoio e confiança.

Aos amigos e colegas pela força e torcida para que tudo desse certo.

Sou grato a todos os professores que foram muito importantes na minha vida acadêmica.

Sou grato a Universidade Federal do Ceará por me proporcionar o ambiente necessário para meu aprendizado.

Sou grato ao CNPQ por patrocinar meus estudos.

Sou grato a todos aqueles que tiveram paciência nos momentos de tensão e empenho.

Resumo

A física da matéria condensada tem como foco principal o desenvolvimento e caracterização de materiais. Uma classe de materiais muito importantes são os multiferróicos, aqueles que possuem duas ou mais ordens ferróicas, pois esses possuem uma vasta gama de aplicações, por exemplo, dispositivos de armazenamento de dados. A Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) é um dos multiferróicos mais estudados por apresentar magnetoeletricidade em temperatura ambiente. Neste trabalho será apresentada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em seu aspecto teórico, partindo dos teoremas existenciais, passando pelo desenvolvimento das equações efetivas para uma partícula, concluindo com as ferramentas necessárias para que o DFT seja aplicado computacionalmente. E, por fim, o DFT será utilizado para calcular a estrutura de bandas da BiFeO_3 .

Palavras-chave: Física da Matéria Condensada; Teoria do Funcional da Densidade; Ferrita de Bismuto; BiFeO_3 .

Abstract

Condensed matter physics has its main focus in the development and characterization of materials. One class of high importance materials is multiferroics, as they have a wide range of applications and there is still a lot of basic physics to be developed. BiFeO_3 is one of the most studied multiferroics because it has magnetoelectricity at room temperature. In this work, the Density Functional Theory will be developed in its theoretical spectrum, starting from existential theorems, through the development of the effective equations for one particle, concluding with the necessary tools for DFT to be applied computationally. And finally, the DFT will be applied to Bismuth Ferrite to calculate its band structure.

Keywords: Condensed Matter Physics; Density Functional Theory; Bismuth Ferrite; BiFeO_3 .

Sumário

Sumário	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	3
2.1 Problema de Muitos Corpos	3
2.2 Teoremas de Existência	4
2.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn: caso não-degenerado	4
2.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn: caso degenerado	9
2.2.3 Sistemas Spin-Polarizado	11
2.3 Equações efetivas de partícula única	15
2.3.1 Equações de Kohn-Sham: caso não degenerado	15
2.3.2 Equações de Kohn-Sham: caso degenerado	20
2.3.3 Equações de KS para sistemas spin-polarizados	23
2.4 Funcionais de Troca-Correlação	26
2.4.1 Aproximação local spin-densidade (LSDA)	26
2.4.2 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)	27
2.4.3 Além do GGA	27
2.4.4 L(S)DA+U: Repulsão coulombiana localizada	27
2.5 Expansão em Ondas Planas	28
2.5.1 Ondas Planas	28
2.5.2 O termo de Hartree em Ondas Planas	30
2.5.3 O termo de Troca-Correlação em Ondas Planas	31
2.5.4 O Potencial Externo - Fatores de Estrutura e Forma	32

2.5.5	Cálculo da Densidade Eletrônica	32
2.5.6	Energia de Corte	33
3	Ferrita de Bismuto	34
3.1	Introdução Histórica	34
3.2	O diagrama de fase da Ferrita de Bismuto	36
3.3	Estrutura Cristalina	37
3.4	Aplicações em Dispositivos	39
4	Resultados e Discussão	43
4.1	Detalhes Computacionais	43
4.2	Parâmetros de Convergência	43
4.3	Estrutura de Banda	46
5	Conclusão	48

Lista de Figuras

2.1	Correspondência entre os potenciais externos, associados com o estado fundamental e a densidade fundamental, no caso degenerado. Fonte: [9]	10
2.2	Espectro de energia de uma única partícula no sistema de KS degenerado. Fonte: [9]	21
3.1	célula unitária da perovskita do tipo ABX_3 . Fonte: [12].	35
3.2	Diagrama composicional da Bismuta de Ferrita. Fonte: [8]	36
3.3	Célula unitária do $BiFeO_3$ em temperatura ambiente. Fonte: Autor.	37
3.4	Volume da célula unitária calculado em função da energia total para $BiFeO_3$ antiferromagnético em possíveis arranjos estruturais diferentes. Fonte: [18] .	38
3.5	Possível diagrama de fase do $BiFeO_3$ em função da pressão e da temperatura. Os pontos sólidos são dados experimentais. Fonte: [8]	39
3.6	Energia total como função do ângulo romboedral, α_R , para o $BiFeO_3$ na fase $R3c$ ferroelétrica. Fonte: [18]	40
3.7	Medida experimental da radiação Thz para o $BiFeO_3$. Fonte: [8]	41
3.8	Relação entre o plano magnético que contém os spins, o vetor de polarização ferroelétrica e o vetor de propagação da cicloide. Girar a polarização em 71° (ou seja, alternar apenas um dos componentes da polarização) resulta em uma alteração do sistema magnético plano, o que significa que a magnetização do sub-retículo pode ser comutada por uma tensão aplicada. Fonte: [8]	42
4.1	Célula primitiva do $BiFeO_3$ utilizada para a otimização geométrica do funcional GGA PW-91. Fonte: Autor.	44
4.2	Parâmetros de convergência utilizados pelo CASTEP para a obtenção da célula otimizada em função do número de passos. Onde a curva em quadrados representa a mudança de energia (eV/átomo), em triângulos para cima a força máxima (eV/Å), em triângulos para baixo o estresse máximo (GPa) e em círculos o deslocamento máximo (Å). Fonte: Autor.	45

-
- 4.3 Convergência da energia para a otimização geométrica do BiFeO_3 . Fonte: Autor. 46
- 4.4 Zona de Brillouin construída para a célula primitiva otimizada do BiFeO_3 .
Fonte: Autor. 47
- 4.5 Estrutura de Bandas para o BiFeO_3 utilizando o PW-91. a) Estrutura completa. b) Região da estrutura de bandas ampliada, onde $E_g = 1,6\text{eV}$ é a energia do *bandgap*. Fonte: Autor. 47

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros estruturais, experimental e convergidos, do BiFeO_3 para diferentes funcionais de troca-correlação. Fonte: Autor.	44
-----	---	----

Capítulo 1

Introdução

O progresso na ciência e tecnologia tem como um dos focos principais o entendimento e aplicação de materiais. Para compreender as propriedades de uma amostra, o método mais eficiente é realizando experimentos. Todo avanço feito na tecnologia de medidas traz um enorme desenvolvimento na área de materiais, contudo, quanto mais avançado mais o equipamento, mais recursos esse irá consumir. Isso gera um crescimento de custos e, algumas vezes, é até mesmo inviável realizar tal medida. Por exemplo, o estudo de transições de fase em altas pressões é uma dificuldade para os cientistas.

A teoria vem sendo uma ferramenta indispensável para compreender a natureza, e a filosofia do estudo teórico é diferente do experimento. Pelo experimento, o fenômeno é observado, mas suas origens permanecem desconhecidas. Cabe aos cientistas analisar os dados da medida e postular teorias que melhor explicam o fenômeno. A teoria pode explicar como a natureza se comporta mas nem sempre sabe dizer o porquê daquele comportamento, e a teoria, talvez, não pode ser provada correta mas o experimento pode provar se ela estar errada. Uma pergunta pertinente é por que se deve confiar em algo que não pode ter sua comprovação. A provável resposta vem da aplicabilidade dessa teoria, isto é, se ela explica bem uma vasta gama de fenômenos e fornece previsões acuradas, então se torna uma ferramenta confiável.

A mecânica quântica tem se provado uma teoria adequada para descrição de sistemas eletrônicos, e por extensão, para sólidos. Em princípio, um sistema, finito ou infinito, pode ser caracterizado por uma função de onda de muitos corpos, $\Psi(\vec{r}, t)$, e se essa função de onda for resolvida todas as propriedades do material são encontradas. Porém, esse tipo de equação é praticamente insolúvel para sistemas macroscópicos.

O *design* teórico de materiais e estruturas não é algo recente na física do estados sólido. O termo *Computer-Aided Design* (CAD) foi cunhado há mais de três décadas. O rápido

avanço computacional permitiu fazer uso do CAD de formas simples e eficiente para muitas aplicações. Até pouco tempo essa ferramenta era vista apenas como uma forma de testes para sínteses, que aceleraria o processo no laboratório de química [20].

Mais recentemente, avanços na mecânica quântica, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e juntamente com o aumento poder computacional é possível prever novos materiais inteiramente por primeiros princípios. Como bônus, a técnica permite estudar amostras já conhecidas e assim fazer descobertas sobre os mecanismos físicos e químicos que atuam na nela. O DFT transforma a função $\Psi(\vec{r})$ em uma função de partícula única de Kohn-Sham [15] e a energia total é expressa como um funcional da densidade eletrônica, e não mais em função das coordenadas espaciais de todos os elétrons, facilitando a obtenção das propriedades relacionadas com o estado fundamental.

Multiferróicos são materiais que apresentam duas ou mais ordens ferróicas na mesma fase. O acoplamento entre dois parâmetros de ordem produz incríveis propriedades e fazem esses materiais serem especiais. Um desses acoplamentos ocorre entre a polarização espontânea da ferroeletricidade e a magnetização espontânea do ferromagnetismo, e resulta no efeito magnetoelétrico (ME). O efeito ME possibilita a magnetização ser induzida por um campo elétrico, e vice-versa. Materiais ME são de grande interesse para aplicações, por exemplo: memórias de múltiplos estados, leitura e armazenamento de dados com baixo consumo de energia, spintrônica, etc [8].

Além das aplicabilidades, a física por trás dos multiferróicos é fascinante e ainda se tem muito conhecimento para ser descoberto. Contudo, ME's são raros na natureza [13]. Uma possível explicação é que íons tendem a ser magnéticos, que usualmente não possuem polarização elétrica. E momento magnético não nulo requer os orbitais 3d parcialmente livres em metais de transição ou os orbitais 4f em lantanídeos. Só que elétrons localizados no orbital 3d tendem a proibir distorção ferroelétrica. Essa a hipótese de Spaldin [20].

Atualmente, o material mais promissor para aplicações do efeito ME é a Ferrita de Bismuto, BiFeO_3 , que é ferroelétrico com uma alta temperatura de Curie de 1100K e antiferromagnético com uma temperatura de Néel de 643K [18]. A estrutura do BiFeO_3 é uma perovskita romboedral distorcida com grupo espacial $R3c$ [24]. Cálculos DFT foram aplicados usando o CASTEP, foram aplicados os funcionais LSDA, PBESol e PW-91, com energia de corte 380 eV, a densidade de pontos-k usada foi $4 \times 4 \times 4$. Esses cálculos DFT apontam que na fase romboedral a banda de valência é quase plana, então, na prática, o BiFeO_3 se comporta como um semicondutor de *bandgap* direto.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Problema de Muitos Corpos

Uma das principais motivações da física da matéria condensada é descrever o comportamento dos elétrons nos átomos, moléculas e sólidos. A equação mais fundamental da mecânica quântica para sistemas elétron-núcleo não relativísticos é a Equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

onde Ψ é a função de onda total de todos os íons e elétrons do sistema e E é a energia total. O Hamiltoniano contém todos os termos cinéticos e de interação energética de ambos, elétron e núcleo. Logo

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \quad (2.2)$$

onde \vec{R}_I, \vec{r}_i representam as posições de núcleos e elétrons, enquanto M_I, m_i são as massas de núcleo e elétrons, respectivamente. Z_I é o número atômico. O primeiro termo é a energia cinética dos núcleos, o segundo é a interação coulombiana entre núcleos, o terceiro é a energia cinética dos elétrons, o quarto é a interação elétron-elétron, e o último termo é a interação núcleo-elétron. A solução analítica da Eq. (2.1) é praticamente impossível. Para simplificar a tarefa é utilizada a aproximação de Born-Oppenheimer, que leva em consideração o fato da massa do elétron ser 1/1836 da massa do próton, ou seja, ele se move muito mais rapidamente do que o núcleo, tal que podemos considerá-lo parado. Essa aproximação torna possível a separação do Hamiltoniano na parte nuclear e eletrônica. Portanto, a parte relativa aos

elétrons é

$$\hat{H}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (2.3)$$

Assim, problema é simplificado em resolver \hat{H} para $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$. Porém, mesmo essa equação simplificada ainda é irresoluta devido à complexidade da interação Coulombiana elétron-elétron. Logo, se faz necessário o desenvolvimentos de uma teoria que resolva o problema de muitos corpos de maneira eficiente. E essa é a proposta do DFT.

2.2 Teoremas de Existência

2.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn: caso não-degenerado

O ponto de partida do DFT é o Teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [14], que representa um conjunto de afirmações que garante a caracterização de um sistema de muitos corpos usando a densidade eletrônica fundamental e suas quantidades relacionadas. Considere um sistema estacionário de N férmions de spin $1/2$, que interagem entre si. O Hamiltoniano associado é

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}, \quad (2.4)$$

onde o operador energia cinética é

$$\hat{T} = \sum_i^N \frac{(-i\hbar \nabla_i)^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \int d^3r \hat{\Psi}^{\dagger}(\vec{r}\sigma) \nabla^2 \hat{\Psi}(\vec{r}\sigma), \quad (2.5)$$

o operador que representa a interação das partículas com uma fonte externa é

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i^N v_{ext}(\vec{r}_i) = \int d^3r v_{ext}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}), \quad (2.6)$$

com,

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_i^N \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i) = \sum_{\sigma} \hat{\Psi}^{\dagger}(\vec{r}\sigma) \hat{\Psi}(\vec{r}\sigma), \quad (2.7)$$

e operador interação partícula-partícula

$$\hat{W} = \sum_{i,j=1;i < j}^N w(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (2.8)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\sigma) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'\sigma') w(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \hat{\Psi}(\vec{r}'\sigma') \hat{\Psi}(\vec{r}\sigma). \quad (2.9)$$

No conjunto de equações acima \vec{r}_i representa a posição da partícula, w_i é a função que representa a interação entre as partículas, σ_i é a projeção do spin ao longo do eixo z que possui duas possíveis orientações, $\pm\frac{1}{2}$. Note que $\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\sigma)$ é o operador campo que descreve a criação/aniquilação de uma partícula com spin σ no ponto \vec{r} . Ao lidar com férmions, $\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\sigma)$ satisfaz a mesma álgebra dos operadores criação/aniquilação, ou seja

$$\begin{aligned} \{(\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\sigma), \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'\sigma'))\} &= \{(\hat{\Psi}(\vec{r}\sigma), \hat{\Psi}(\vec{r}'\sigma'))\} = 0, \\ \{\hat{\Psi}(\vec{r}\sigma), \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'\sigma')\} &= \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

E, para completar a discussão dos operadores, é suficiente assumir que w é simétrico e mantido constante durante todo o cálculo. O formalismo do DFT permite a generalização desse tipo de interação, com ressalva às condições supramencionadas. Sobre o Hamiltoniano em questão, é importante ressaltar que ele é estritamente não relativístico, não supõe a existência de campos magnéticos externos, e o sistema está a $T = 0K$.

Seja o conjunto de todos os Hamiltonianos da forma da Eq. (2.4) com estados fundamentais não degenerados. Note que o conjunto de potenciais associados a \hat{H} contém todos os potenciais possíveis, até mesmo os fisicamente inviáveis. Logo, esse também contém infinitas cópias triviais de v_{ext} diferenciadas apenas pela adição de uma constante e essas cópias levam a um estado fundamental único, $|\Psi_0\rangle$.

A conexão entre as soluções fisicamente aceitáveis da equação de Schrödinger e o conjunto de potenciais externos é dada pela função A

$$A : \mathcal{V} \longrightarrow \mathcal{G}, \quad (2.11)$$

onde

$$\mathcal{V} = \{v_{ext} | v'_{ext}(\vec{r}) \neq v_{ext}(\vec{r}) + \text{constante}\}, \quad (2.12)$$

e

$$\mathcal{G} = \{|\Psi_0\rangle | |\Psi'_0\rangle \neq e^{i\theta} |\Psi_0\rangle, \text{ sendo } \theta \text{ uma fase global qualquer}\}. \quad (2.13)$$

Define-se a densidade no estado fundamental,

$$n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle, \quad (2.14)$$

e uma nova função, B , conecta o conjunto de soluções e o conjunto de densidades

$$B : \mathcal{G} \longrightarrow \mathcal{N}, \quad (2.15)$$

com

$$\mathcal{N} = \{n_0 | n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle, | \Psi_0 \rangle \in \mathcal{G}\}. \quad (2.16)$$

Por construção ambas as funções, A e B , são subjetivas. Além dessa propriedade, HK mostraram que A e B são injetivas e únicas. Essas afirmações constituem o Teorema de HK. Segue a demonstração para a função A .

A primeira afirmação é: dado um v_{ext} existe um único $|\Psi_0\rangle \in \mathcal{G}$, isto é, não existe v_{ext} que é mapeado em dois elementos de \mathcal{G} .

Como foi feita a restrição de ser um estado fundamental não-degenerado, a afirmação é trivial. Agora fica a demonstrar que não existe $|\Psi_0\rangle$ que é simultaneamente estado fundamental para dois potenciais, v_{ext} e v'_{ext} , que diferem por mais de uma constante. A prova é dada por absurdo. Suponha que $|\Psi_0\rangle$ é ao mesmo tempo estado fundamental para v_{ext} e $v'_{ext} \neq v_{ext} + const$. Logo $|\Psi_0\rangle$ satisfaz, concomitantemente, as equações de Schrödinger

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Psi_0\rangle &= (\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}) |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle, \\ \hat{H}' |\Psi_0\rangle &= (\hat{T} + \hat{V}'_{ext} + \hat{W}) |\Psi_0\rangle = E'_0 |\Psi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Subtraindo as equações, obtemos

$$\begin{aligned} [\hat{H} - \hat{H}'] |\Psi_0\rangle &= [\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext}] |\Psi_0\rangle, \\ [\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext}] |\Psi_0\rangle &= [E_0 - E'_0] |\Psi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Observe que o fator determinante na caracterização do estado fundamental é o potencial externo. Então para todos os pontos \vec{r}_i que a função de onda Ψ_0 não se anula, temos que

$$\sum_i^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] = E_0 - E'_0. \quad (2.19)$$

Mantendo $N - 1$ pontos dos vetores posição considerados, chega-se numa contradição, pois o lado esquerdo não é constante, pela hipótese inicial, mas o lado esquerdo representa uma diferença de energia, e este sim, é constante. Logo, por absurdo, fica demonstrado que existe injetividade entre v_{ext} e $|\Psi_0\rangle$.

A demonstração do Teorema de HK para a função B também pode ser feita por absurdo. A Eq. (2.14) implica que é impossível um $|\Psi_0\rangle$ ser mapeado em duas densidades diferentes,

já que existe um valor esperado e esse deve convergir para um único número.

Suponha então que n_0 é obtido a partir de $|\Psi_0\rangle$, com $|\Psi_0\rangle \in \mathcal{G}$. Pelo princípio variacional de Ritz¹, segue a desigualdade

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle, \quad (2.20)$$

onde \hat{H} é o único Hamiltoniano associado a $|\Psi_0\rangle$ e inequação se mantém pela não degenerescência dos estados fundamentais. Adicionando e subtraindo o potencial externo único no lado direito da Eq. (2.20), temos que

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle, \\ E_0 &< \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] | \Psi'_0 \rangle, \\ E_0 &< E'_0 + \langle \Psi'_0 | [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] | \Psi'_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Pela Eq. (2.6) e a suposição de que $n_0 = n'_0$, obtemos

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r n_0(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})]. \quad (2.22)$$

Mas, como não é possível distinguir os estados $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi'_0\rangle$, então

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r n_0(\vec{r}) [v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})], \quad (2.23)$$

somando as equações,

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.24)$$

O que é, claro, uma contradição. Assim, fica demonstrado a existência da injetividade entre os conjuntos de estados fundamentais e densidades fundamentais.

Tendo como base essas argumentações, seguem alguns corolários do Teorema de HK:

1. Dispondo das duas funções, A e B, é possível construir uma correspondência bijetiva entre o potencial externo e a densidade n_0 associada ao estado $|\Psi_0\rangle$. Em termos matemáticos, o estado fundamental é um funcional único de n_0 , denotado como $|\Psi[n]\rangle$. Esse funcional representa a ação da função inversa B^{-1} . Logo, dado um $n_0 \in \mathcal{N}$,

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0]\rangle. \quad (2.25)$$

¹O Método de Ritz é um método direto para determinar a solução aproximada de problemas de valores sobre o contorno.

Note que nenhuma informação sobre v_{ext} é requerida para a construção de $|\Psi_0\rangle$ e as considerações geométricas estão inseridas pela estrutura da densidade, e assim $|\Psi[n]\rangle$ é um funcional universal.

2. A simples existência de $|\Psi[n]\rangle$ implica que qualquer observável, associado ao estado fundamental, é um funcional da densidade,

$$\mathcal{O}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{O}} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.26)$$

Tomando como caso particular a energia E_0 , podemos escrever que

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle, \\ &= F[n] + \int d^3r v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

com

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.28)$$

Na Eq. (2.27) o termo do potencial externo foi separado para enfatizar sua ação pontual na energia.

3. Existe um princípio mínimo para o funcional $E[n]$: se n_0 é a densidade no estado fundamental associada a v_{ext} , então para qualquer outra densidade $n'_0 \neq n_0$,

$$E[n_0] < E[n'_0] \iff E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} E[n]. \quad (2.29)$$

Isso é uma consequência da relação entre n_0 e $|\Psi_0\rangle$ e do princípio variacional de Ritz. Esse resultado é interpretado fisicamente como: uma partícula reage a uma mudança, tão pequena quanto se queira, no potencial externo e então a energia total é minimizada e a resposta é única. Isto é, seja um potencial adicionado de uma leve perturbação ϵ ,

$$v'_{ext} = v_{ext} + \epsilon \quad \text{com} \quad \epsilon \rightarrow 0, \quad (2.30)$$

então, mais uma vez fazendo uso da localidade de v_{ext}

$$\begin{aligned} \hat{V}'_{ext} &= \int d^3r v'_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}), \\ &= \int d^3r (v_{ext}(\vec{r}) + \epsilon) n(\vec{r}), \\ &= \int d^3r v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \int d^3r \epsilon(\vec{r}) n(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.31)$$

como ϵ é muito pequeno, fica justificado a mudança local em $E[n]$ e o fato de não ser necessário reajustes na função de onda e na densidade eletrônica.

2.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn: caso degenerado

O Teorema de HK como discutido na seção anterior parte da premissa que o estado fundamental é não-degenerado. A expansão para o caso degenerado, $|\Psi_{0,i}\rangle$, é natural e começa com a redefinição dos potenciais externos \mathcal{V} ,

$$\mathcal{V} = \{v_{ext} | v'_{ext} \neq v_{ext} + \text{constante}\}, \quad (2.32)$$

do conjunto dos estados fundamentais resultantes,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{ext} &= \{|\Psi\rangle | |\Psi\rangle = \sum_i^q c_i |\Psi_{0,i}\rangle\}, \\ \mathcal{G} &= \bigcup \mathcal{G}_{v_{ext}}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

e o conjunto das densidades eletrônicas associadas ao estado fundamental

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{v_{ext}} &= \{n(\vec{r}) | n(\vec{r}) = \langle \Psi | n(\vec{r}) | \Psi \rangle, |\Psi\rangle \in \mathcal{G}_{v_{ext}}\}, \\ \mathcal{N} &= \bigcup \mathcal{N}_{v_{ext}}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Note que essas definições abrangem o caso não-degenerado. Em resumo, é possível mostrar que

$$v_{ext}(\vec{r}) \iff \mathcal{G}_{v_{ext}} \iff \mathcal{N}_{v_{ext}}, \quad (2.35)$$

com as condições

$$|\Psi_0\rangle \neq |\Psi'_0\rangle \quad \text{e} \quad n_0 \neq n'_0. \quad (2.36)$$

A prova segue da mesma forma, por absurdo, como no caso não degenerado. Sejam dois potenciais, v_{ext} e $v'_{ext} \neq v_{ext} + \text{const}$, que estão associados ao estado $|\Psi_0\rangle$, chega-se a uma equação semelhante a 2.19. Assim, dois potenciais externos diferentes levarão a dois conjuntos disjuntos de $\mathcal{G}_{v_{ext}}$.

Analogamente, supondo que dois estados $|\Psi_0\rangle \in \mathcal{G}$ e $|\Psi'_0\rangle \in \mathcal{G}'$ levam a mesma densidade eletrônica, n_0 . Os passos são os mesmos que no caso não-degenerado. Logo, dada uma densidade $n_0 \in \mathcal{N}$, ela só pode estar inserida em um conjunto $\mathcal{N}_{v_{ext}}$ e duas densidades oriundas de dois conjuntos $\mathcal{N}_{v_{ext}}$ diferentes, necessariamente correspondem a distintos $\mathcal{G}_{v_{ext}}$ e v_{ext} . O caso é ilustrado na Fig. 2.1.

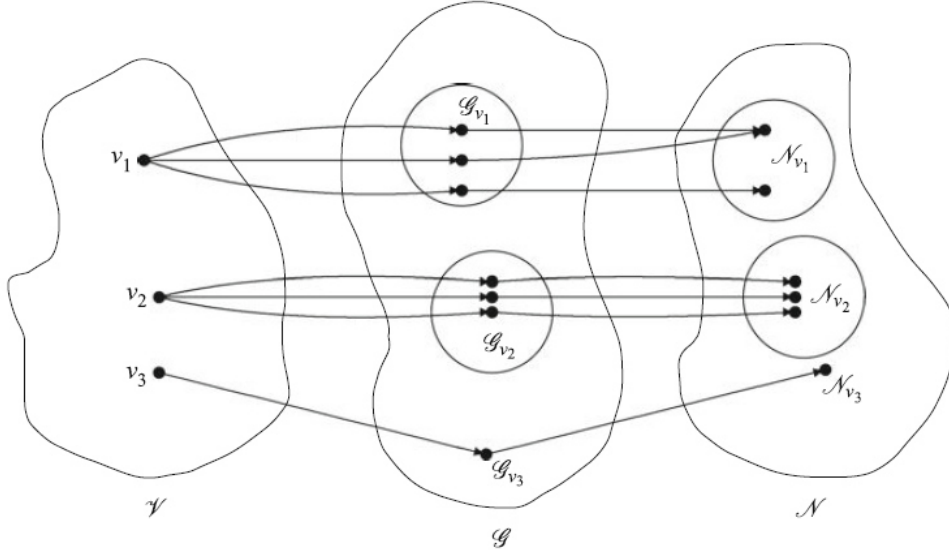


Fig. 2.1: Correspondência entre os potenciais externos, associados com o estado fundamental e a densidade fundamental, no caso degenerado. Fonte: [9]

Em resumo, é necessário apenas um elemento pertencente ao conjunto \mathcal{N} para se obter os respectivos \mathcal{G} e v_{ext} . Note que é possível que a mesma densidade seja obtida para dois diferentes objetos de algum subconjunto de \mathcal{G} . Portanto, um único funcional $|\Psi[n]\rangle$ não existe no caso de estados fundamentais degenerados. Por sorte, a condição de unicidade desse funcional não é necessária para a implicação mais forte do Teorema de HK: apenas a existência de $E[n]$ é de interesse físico.

Pois, por definição, todos os estados degenerados $|\Psi_{0,i}\rangle$ possuem a mesma energia fundamental associada. Mesmo se dados dois estados degenerados, tais que $|\Psi_1\rangle \neq |\Psi_2\rangle$, esses levam a mesma densidade n , e necessariamente ocorre a determinação única da E_0 , pois

$$E_0 = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.37)$$

uma consequência direta da Eq. (2.35). E duas densidades n_1 e n_2 oriundas do mesmo conjunto \mathcal{N} levam a mesma energia fundamental. Ou seja, como resultado final, E_0 é um funcional único da densidade.

Define-se a energia funcional para estados degenerados,

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle, \quad (2.38)$$

livre de ambiguidade devido a definição do conjunto \mathcal{N} . E, como no caso não-degenerado, o

princípio mínimo é dado por

$$E_0 = E[n_i], \quad \forall n_i \in \mathcal{N}_{v_{ext}}; \quad E_0 < E[n], \quad \forall n \notin \mathcal{N}_{v_{ext}}. \quad (2.39)$$

A Eq. (2.39) traz a possibilidade de determinar a densidade do estado fundamental usando um princípio variacional, com a condição de que o número de partículas seja mantido fixo, então

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E[n] - \mu \left(\int d^3r n(\vec{r}) - N \right) \right] = 0. \quad (2.40)$$

É feita a suposição de que a derivada $\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}$ existe para todos os propósitos físicos², se a definição de $E[n]$ for adequada.

2.2.3 Sistemas Spin-Polarizado

Até agora a teoria foi construída para sistemas de partículas interagentes se movendo sob a ação de um potencial eletrostático externo, $v_{ext}(\vec{r})$. Contudo, o DFT pode ser estendido naturalmente para sistemas que estão sujeitos a um campo magnético estático, e o Hamiltoniano na sua forma mais geral é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \int d^3r [v_{ext}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}) + \vec{B}_{ext}(\vec{r}) \cdot \hat{m}(\vec{r})], \quad (2.41)$$

onde, \hat{m} é o operador densidade de magnetização,

$$\hat{m}(\vec{r}) = \mu_B \sum_{i=1}^N \sigma_i \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i) = \mu_B \sum_{\sigma\sigma'} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\sigma) \sigma_{\sigma\sigma'} \hat{\Psi}(\vec{r}\sigma'), \quad (2.42)$$

e σ são as matrizes de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

e μ_B é o magneton de Bohr,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Assim, foi introduzida uma segunda variável fundamental para caracterização do sistema,

²A discussão desse problema é matematicamente laboriosa e não será abordada aqui [9]

análoga a densidade n_0 , que é densidade de magnetização do estado fundamental

$$m_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{m}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle. \quad (2.44)$$

Logo, sejam dois estados fundamentais não-degenerados diferentes e que resultam do Hamiltoniano dado pela Eq. (2.41), conclui-se que $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi'_0\rangle$ sempre levam a dois conjuntos diferentes de densidades fundamentais, (n_0, m_0) e (n'_0, m'_0) . Isto é, pelo menos um dos quatro parâmetros difere. Como consequência direta, $|\Psi_0\rangle$ fica unicamente determinado pelo conjunto (n_0, m_0) , e mais ainda, é um funcional único de (n, m) . Ou seja,

$$|\Psi_0\rangle \iff (n_0, m_0) \implies |\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0, m_0]\rangle. \quad (2.45)$$

Para demonstrar isso, suponha $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi'_0\rangle$ associados a \hat{H} e \hat{H}' , respectivamente, e são levados ao mesmo conjunto (n_0, m_0) . Segue que,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, &< \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \\ &= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \int d^3r \left([v_{ext} - v'_{ext}]n_0 + [\vec{B}_{ext} - \vec{B}'_{ext}] \cdot m_0 \right), \end{aligned} \quad (2.46)$$

essas quantidades diferem de zero pela suposição dos estados serem não-degenerados. Como já argumentado, sem perda de generalidade, é possível trocar os índices

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle, &< \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \int d^3r \left([v'_{ext} - v_{ext}]n_0 + [\vec{B}'_{ext} - \vec{B}_{ext}] \cdot m_0 \right), \end{aligned} \quad (2.47)$$

e realizando a adição de ambas as equações

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.48)$$

que demonstra um absurdo e, conseqüentemente, o resultado desejado.

A segunda conclusão é que o funcional $|\Psi[n, m]\rangle$ permite definir o funcional energia do estado fundamental,

$$\begin{aligned} E[n, m] &= F[n, m] + \int d^3r [v_{ext}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}) + \vec{B}_{ext}(\vec{r}) \cdot \hat{m}(\vec{r})], \\ F[n, m] &= \langle \Psi[n, m] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n, m] \rangle, \end{aligned} \quad (2.49)$$

satisfazendo um princípio mínimo,

$$E[n_0, m_0] < E[n, m], \quad \forall (n, m) \neq (n_0, m_0), \quad (2.50)$$

com (n_0, m_0) sendo as densidades fundamentais correspondentes a (v_{ext}, \vec{B}_{ext}) .

Desconsiderando o problema da v-representabilidade, é possível reformular a Eq. (2.50) como um conjunto de quatro³ equações variacionais acopladas,

$$\frac{\delta E[n, m(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu, \quad \frac{\delta E[n, m(\vec{r})]}{\delta m(\vec{r})} = 0, \quad (2.51)$$

com o multiplicador de Lagrange garantindo a restrição ao número fixo de partículas.

Usualmente o campo magnético aplicado tem apenas uma componente não nula,

$$\vec{B}_{ext}(\vec{r}) = (0, 0, B_{ext}). \quad (2.52)$$

Aplicando o Teorema de HK para a Eq. (2.52), chegamos na afirmação que existe uma injetividade entre $|\Psi_0\rangle$ e o conjunto (n_0, m_{z0})

$$|\Psi_0\rangle \iff (n_0, m_{z0}) \implies |\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0, m_{z0}]\rangle. \quad (2.53)$$

Portanto, a energia passa a ser um funcional de n e da componente z da densidade de magnetização. E podemos reformular esse funcional em função agora das spin-densidade, pois

$$\hat{n}_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i [1 + \text{sign}(\sigma)\sigma_{z,i}] \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i) = \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\sigma)\hat{\Psi}(\vec{r}\sigma), \quad (2.54)$$

onde sign é a função sinal, e com isso

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_\sigma \hat{n}_\sigma(\vec{r}). \quad (2.55)$$

E, para a Eq. (2.42), em termos da componente z ,

$$\hat{m}_z(\vec{r}) = \mu_B \left[\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\uparrow)\hat{\Psi}(\vec{r}\uparrow) - \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}\downarrow)\hat{\Psi}(\vec{r}\downarrow) \right]. \quad (2.56)$$

Portanto, o conjunto $(n_\uparrow, n_\downarrow)$ é equivalente ao (n, m_z) . Reescrevendo o funcional da energia

³Note que $\vec{m} = (m_1, m_2, m_3)$.

em função da spin-densidade

$$\begin{aligned} E[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \langle \Psi[n_\uparrow, n_\downarrow] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n_\uparrow, n_\downarrow] \rangle + \int d^3r \{v_{ext}[n_\uparrow + n_\downarrow] + \mu_B B_{ext}[n_\uparrow - n_\downarrow]\}, \\ &= F[n_\uparrow, n_\downarrow] + \int d^3r \{v_{ext}[n_\uparrow + n_\downarrow] + \mu_B B_{ext}[n_\uparrow - n_\downarrow]\}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

O princípio variacional é validado pelo fato do campo magnético ser da forma da Eq. (2.52) e que os operadores Hamiltoniano e o número total de partículas para uma dada orientação de spin comutam entre si. Isto é,

$$[\hat{H}, \hat{N}_\sigma] = 0. \quad (2.58)$$

Logo, é possível fixar o número de partículas com spin σ mas mantendo a condição de restrição do número total de partículas ser N ,

$$N_\sigma = \langle \Psi_0 | \hat{N}_\sigma | \Psi_0 \rangle; \quad N_\uparrow + N_\downarrow = N_\sigma. \quad (2.59)$$

O princípio variacional aplicado na Eq. (2.51), onde cada par $(N_\uparrow, N_\downarrow)$ agora define um subespaço do espaço de Fock para qual o princípio variacional de Ritz é válido separadamente. Sendo assim, a minimização do DFT é aplicada em cada subespaço individualmente. Como consequência, a equação variacional é escrita em função das spin-densidade

$$\frac{\delta E[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(\vec{r})} = \mu_\sigma, \quad (2.60)$$

onde o estado fundamental está associado ao par de N_σ que fornece a energia mínima.

Se $B_{ext} = 0$, fica o questionamento se há vantagem de usar a descrição de spin-densidade em vez da abordagem direta do DFT aqui desenvolvida. Em princípio, n_\uparrow e n_\downarrow são funcionais de n para esse caso. Contudo, sua expressão explícita em função de n pode ser complicada, logo é vantajoso resolver essa dependência desconhecida fazendo uso direto das spin-densidade pela Eq. (2.57). Dessa maneira é introduzido na energia funcional uma simetria exata característica do sistema.

Na realidade, vários sistemas físicos⁴ apresentam uma variação local da direção de \vec{m} , isto é, uma densidade de magnetização não-colinear. Porém, vale notar que para muitos casos as correções resultantes da não-colinearidade são pequenas e talvez não seja vantajoso despende de custos computacionais para obter tais correções. A teoria funcional de spin-densidade representa a forma básica de tratar sistemas magnéticos. E também o ordenamento

⁴Uma grande classe de sólidos pode ser considerada sob essa visão.

antiferromagnético de momentos magnéticos é explicado por esse formalismo.

2.3 Equações efetivas de partícula única

2.3.1 Equações de Kohn-Sham: caso não degenerado

Retornemos ao caso de um Hamiltoniano simples e não-degenerado, dado pela Eq. (2.4). O Teorema de HK diz que a energia funcional do estado fundamental, $E[n]$, permite a determinação da densidade n_0 usando o método variacional já descrito aqui. Porém, a forma explícita de $E[n]$ não é fornecida pelo Teorema de HK, ele apenas garante sua existência. E a motivação inicial do DFT, introduzir um mapeamento exato entre um sistema de N -partículas e um sistema efetivo não interativo, é obtida pela introdução das equações de Kohn-Sham (KS) [15].

Supondo inicialmente um sistema de elétrons não interagentes entre si e estão sob um potencial externo v_s , temos que

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s, \quad \text{onde} \quad \hat{V}_s = \int d^3r \hat{n}(\vec{r}) v_s(\vec{r}). \quad (2.61)$$

O estado fundamental correspondente é um determinante de Slater construído das menores soluções energéticas possíveis para ϕ_i . E usando a equação de Schrödinger

$$\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}\sigma) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}\sigma), \quad (2.62)$$

o conjunto de autovalores associados, $\{\epsilon_i\}$, é ordenado de maneira crescente,

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_N = \epsilon_F < \epsilon_{N+1} \leq \dots, \quad (2.63)$$

onde ϵ_F é a energia de Fermi. Note que os orbitais ϕ_i podem ser fatorados em uma função de onda espacial e o spinor de Pauli, χ_{\pm} . Como o potencial v_s não faz distinção entre a orientação spinorial, então a parte espacial independente do spin, isto é

$$\phi_i(\vec{r}\sigma) = \phi_{\alpha}(\vec{r}) \chi_s(\sigma) \iff i = (\alpha, s). \quad (2.64)$$

Como consequência direta, qualquer nível de partícula única é duplamente degenerado por conta do spin. Enquanto $|\Phi_0\rangle$ for suposto não degenerado, $\epsilon_N < \epsilon_{N+1}$, implicando que o nível de maior energia é unicamente ocupado.

A densidade do estado fundamental associada a \hat{H}_s é dada por

$$n_{0,s}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_i |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2 = 2 \sum_{\alpha=1}^{N/2} |\phi_{\alpha}(\vec{r})|^2, \quad (2.65)$$

onde, o fator 2 aparece devido a soma das duas possibilidades para o valor se spin e o somatório passou a ser feito sobre metade das partículas pois o parâmetro α agora representa a parte espacial dos orbitais. Escrevendo de uma maneira mais geral para introduzir a função de ocupação Θ ,

$$n_{0s}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_i \Theta_i |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2 \quad (2.66)$$

onde

$$\Theta_i = \Theta(\epsilon_F - \epsilon_i) = \begin{cases} 1, & \text{para } \epsilon_F \geq \epsilon_i. \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.67)$$

A Eq. (2.65) pode ser utilizada para $T > 0$, nesse caso a função de ocupação é a distribuição de Fermi

$$\Theta_i = \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (2.68)$$

sendo μ o potencial químico e tendo a condição de restrição $\sum_i \Theta_i = N$. Logo a energia fundamental associada a esse sistema é

$$E_{0,s} = \sum_i \Theta_i \sum_{\sigma} \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}\sigma) \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} \phi_i(\vec{r}\sigma) + \int d^3r v_s(\vec{r}) n_{0,s}(\vec{r}). \quad (2.69)$$

Usando o Teorema de HK, que também é válido para sistemas com $w = 0$, tem-se que o estado fundamental é determinado unicamente pela Eq. (2.66), implicando em $|\Phi[n]\rangle$. E estado fundamental é obtido se for acoplado a respectiva n_{0s} no funcional $|\Phi[n]\rangle$,

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi[n_{0s}]\rangle. \quad (2.70)$$

Note que,

$$|\Phi[n_{0s}]\rangle \neq |\Psi[n_0]\rangle. \quad (2.71)$$

Define-se a energia fundamental para o sistema não interativo

$$E_s[n] = \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_s | \Phi[n] \rangle = \langle \Phi[n] | \hat{T} | \Phi[n] \rangle + \int d^3r v_s(\vec{r}) n(\vec{r}), \quad (2.72)$$

e em particular $E_s[n]$ obedece a Eq. (2.39),

$$E_s[n_{0s}] < E_s[n] \quad \forall n \neq n_{0s}; \quad E_{s,0} = E_s[n_{0s}]. \quad (2.73)$$

A Eq. (2.72) define o funcional energia cinética $T_s[n]$ para as partículas não interagentes para qualquer densidade fundamental n que resulte do Hamiltoniano da Eq. (2.4), isto é, para qualquer n que seja não interativa v -representável,

$$T_s[n] = \langle \Phi[n] | \hat{T} | \Phi[n] \rangle. \quad (2.74)$$

Como $|\Phi[n]\rangle$ é universal, o mesmo é válido para $T_s[n]$. E como já escrito antes,

$$T_s[n] = \sum_i \Theta_i \sum_\sigma \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}\sigma) \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} \phi_i(\vec{r}\sigma), \quad (2.75)$$

levando a concluir que os orbitais são funcionais da densidade.

Para mostrar que os orbitais são também funcionais da densidade, basta notar que uma mudança na densidade só pode ser induzida por uma variação em v_s , que por sua vez leva a uma mudança única nos orbitais via a Eq. (2.62), pois se forem dados dois potenciais v_s e $v'_s \neq v_s + cte$ que possuem o mesmo auto-estado ϕ_i , então

$$[v_s(\vec{r}) - v'_s(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}\sigma) = [\varepsilon_i - \varepsilon'_i]\phi_i(\vec{r}\sigma), \quad (2.76)$$

que é uma contradição. Logo, não somente Φ_0 mas também seus constituintes $\phi_i(\vec{r}\sigma)$, são funcionais da densidade,

$$\phi_i(\vec{r}\sigma) = \phi_i[n](\vec{r}\sigma). \quad (2.77)$$

Retornando a discussão do sistema dado pela Eq. (2.4). Supondo que para qualquer potencial fisicamente viável existe uma densidade fundamental associada ao sistema interativo e que essa é, simultaneamente, a mesma para um sistema não interativo dado por um potencial v_s , com $v_s \neq v_{ext}$. Assim fica definido um sistema auxiliar que auxiliará a representar o sistema real, e esse é chamado de *Sistema de Kohn-Sham*.

Se o sistema de KS existir para uma n_0 arbitrária, então é possível representar essa quantidade em função dos orbitais de KS,

$$n_0(\vec{r}) \equiv n_{0s}(\vec{r}) = \sum_\sigma \sum_i \Theta_i |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2. \quad (2.78)$$

Importante apontar que existe diferença entre as equações 2.66 e 2.78. A primeira é um

resultado direto da construção para um sistema não interativo, enquanto a segunda é uma representação não trivial da densidade interagente.

A forma de v_s , que deve refletir o mais fielmente a natureza do sistema interativo. Para isso, o funcional da energia total é decomposto de maneira a trabalhar melhor com cada termo e sua respectiva contribuição,

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n], \quad (2.79)$$

onde $E_H[n]$ é o termo de Hartree⁵ e representa a interação clássica entre as N partículas

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) w(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}'), \quad (2.80)$$

incluindo a energia de auto-interação. O termo $E_{ext}[n]$ descreve o acoplamento entre as partículas e o potencial externo,

$$E_{ext}[n] = \int d^3r v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}). \quad (2.81)$$

Finalmente fica definido o termo do funcional da energia de troca e correlação, E_{xc} ⁶, e esse inclui todos os efeitos que não desconhecidos para um sistema de muitos corpos.⁷ A E_{xc} é um funcional da densidade por conta do Teorema de HK para partículas interativas. Porém, de um ponto de vista matemático, a de composição da Eq. (2.79) só é válida para densidades que são, concomitantemente, interativas e não interativas v-representáveis.

A expressão 2.79 traz funcionais cujas contribuições são exatas, E_H , E_{ext} e T_s . Esses três termos são dominantes na expressão de $E[n]$, logo desprezar E_{xc} leva a resultados qualitativamente satisfatórios, deixando a precisão por conta da análise desse último. Por construção, E_{xc} é um funcional universal da densidade, implicando que o mesmo funcional de troca-correlação é válido para qualquer sistema que a interação partícula-partícula é Coulombiana.

Assim, seja o funcional $E[n]$ de um sistema interativo para qual a densidade n é aproximadamente o valor da densidade real, isto é

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}). \quad (2.82)$$

⁵Nomeado por conta do físico britânico Douglas Hartree.

⁶A abreviação xc vem de Exchange-Correlation.

⁷Segundo o físico Richard Feynman, esse termo contém toda a nossa estupidez.

Expandindo $E[n]$ em torno de $n = n_0$, juntamente com a Eq. (2.39), obtemos

$$\begin{aligned} E[n] &= E[n_0] + \int d^3r \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n=n_0} [n(\vec{r}) - n_0(\vec{r})] + \mathcal{O}(\delta n^2), \\ &= E[n_0] + \int d^3r \mu \delta n(\vec{r}) + \mathcal{O}(\delta n^2), \end{aligned} \quad (2.83)$$

restringindo a variação de $E[n]$ em relação ao número de partículas,

$$\int d^3r n(\vec{r}) = \int d^3r n_0(\vec{r}) \iff \int d^3r \delta n(\vec{r}) = 0, \quad (2.84)$$

encontramos que o desvio $E[n_0 + \delta n]$ da densidade real do funcional $E[n_0]$ é de segunda ordem no parâmetro δn ,

$$E[n_0 + \delta n] - E[n_0] = \mathcal{O}(\delta n^2). \quad (2.85)$$

Essa propriedade variacional explica o porquê do funcional energia total ser razoavelmente indiferente a erros para uma dada densidade, um fato bastante utilizado na prática.

É possível realizar a mesma análise para os outros termos da Eq. (2.79), mas aqui fica restrito para o funcional de troca e correlação. Logo,

$$E_{xc}[n_0 + \delta n] - E_{xc}[n_0] = \int d^3r \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n=n_0} [n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) + \mathcal{O}(\delta n^2)]. \quad (2.86)$$

E fazendo a junção dessa análise variacional, obtemos

$$\int d^3r \left[v_s(\vec{r}) - \int d^3r' w(\vec{r}, \vec{r}') n_0(\vec{r}') - v_{ext}(\vec{r}) - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n=n_0} \right] \delta n(\vec{r}) = 0, \quad (2.87)$$

e pelo Teorema do Cálculo Variacional, como a Eq. (2.87) é válida para qualquer $\delta n(\vec{r})$, então temos que

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H[n_0](\vec{r}) + v_{xc}[n_0](\vec{r}), \quad (2.88)$$

onde v_H é o potencial de Hartree

$$v_H[n](\vec{r}) = \int d^3r' w(\vec{r}, \vec{r}') n_0(\vec{r}'), \quad (2.89)$$

o potencial-xc, v_{xc} , é definido como

$$v_{xc}[n](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.90)$$

Sendo o potencial v_s um funcional da densidade, então a Eq. (2.62) são não lineares, pois as soluções ϕ_i determinam a densidade através da Eq. (2.78), determinando o potencial efetivo v_s via Eq. (2.88). Finalmente, as Equações de KS resultam de substituir a Eq. (2.88) na Eq. (2.62),

$$\begin{aligned} \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext}(\vec{r}) + v_H[n](\vec{r}) + v_{xc}[n](\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}\sigma) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}\sigma), \\ \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}\sigma) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}\sigma). \end{aligned} \quad (2.91)$$

E essa tem de ser resolvida usando o método auto-consistente.

Assim, consideramos uma densidade teste, $n^{(1)}$, e com ela se constrói o potencial inicial

$$v_s^{(1)}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H[n^{(1)}](\vec{r}) + v_{xc}[n^{(1)}](\vec{r}), \quad (2.92)$$

e é assumindo que a derivada funcional de E_{xc} é conhecida, para que a Eq. (2.90) seja válida. Não é necessária uma estimativa muito precisa para o chute inicial de n . Para o caso de moléculas ou sólidos, $n^{(1)}$ é geralmente uma superposição de densidades atômicas. Mas, também, de maneira alternativa, é possível iniciar com uma suposição direta do potencial $v_s^{(1)}$. Daí, as soluções com $v_s^{(1)}$ fornecem soluções ϕ_i , pela Eq. (2.91), e levando a uma nova densidade, via Eq. (2.78). E todo o processo pode ser repetido até que um certo critério de corte, pré-estabelecido, seja obtido.

Vale apontar que os orbitais de KS, ϕ_i , devem ser entendidos como uma construção puramente matemática que servem de base para a representação da densidade eletrônica. O mapeamento estabelecido pelo esquema de KS apenas garante a reprodução das quantidades n_0 e E_0 , mas não do estado fundamental interativo, Ψ_0 . A princípio isso pode parecer uma restrição mas na física de matéria condensada, a informação sobre a energia e a densidade eletrônica já é suficiente para a grande maioria dos casos.

2.3.2 Equações de Kohn-Sham: caso degenerado

Seja a densidade do estado fundamental n_0 de um sistema interativo e quando inserida na derivada funcional da energia cinética

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = -v_s(r),$$

e essa quantidade v_s gera q N-partículas nos determinantes de Slater degenerados, resultando em

$$\hat{H}_s |\Phi_{0,k}\rangle = E_s |\Phi_{0,k}\rangle, \quad k = 1, \dots, q. \quad (2.93)$$

O espectro de energia de tal sistema é mostrado na Fig. 2.2. Note que todos os estados de KS abaixo do nível de Fermi estão ocupados. Porém, por causa da degenerescência, a ocupação do nível mais elevado difere para cada um dos estados $|\Phi_{0,k}\rangle$. Logo, a introdução de um fator de ocupação, Θ_{ik} , caracteriza a presença de ϕ_i em $|\Phi_{0,k}\rangle$,

$$\Theta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{se } \phi_i \in |\Phi_{0,k}\rangle. \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.94)$$

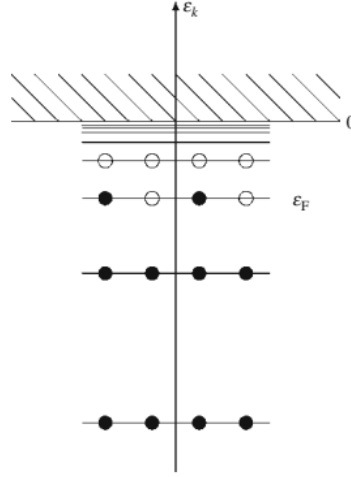


Fig. 2.2: Espectro de energia de uma única partícula no sistema de KS degenerado. FONte: [9]

No total existem q possibilidades de distribuir as partículas de KS mais fracamente ligadas entre os orbitais degenerados ϕ_i no nível de Fermi.

A densidade agora corresponde a

$$\begin{aligned} n_s(\vec{r}) &= \sum_k \langle \Phi_{0,k} | \hat{n}(\vec{r}) | \Phi_{0,k} \rangle \\ &= \sum_{\sigma} \left[\sum_{\varepsilon_i < \varepsilon_F} |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2 + \sum_{\varepsilon_i = \varepsilon_F} \left(\sum_k d_k \theta_{ik} \right) |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2 \right], \end{aligned} \quad (2.95)$$

onde foi levado em conta o fato de que todos os níveis com autovalores menores que ε_F estão ocupados em todos os determinantes de Slater degenerados, enquanto aqueles com $\varepsilon_i = \varepsilon_F$

estão distribuídos de acordo com a Eq. (2.94). Porém, a Eq. (2.95) sugere uma redefinição para esse fator de ocupação, e esse passa a ser escrito como

$$\Theta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{se } \varepsilon_i < \varepsilon_F \\ \sum_k d_k \Theta_{ik}, & \text{se } \varepsilon_i = \varepsilon_F \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.96)$$

E a equação da densidade mantém a mesma forma do caso não-degenerado

$$n_s(\vec{r}) = \sum_i \Theta_i \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2. \quad (2.97)$$

Fazendo a decomposição da energia total e usando os termos potenciais com o novo fator de ocupação de KS, e seguindo os mesmos passos da seção anterior, é possível escrever as Equações de KS para o caso degenerado,

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext}(\vec{r}) + v_H[n](\vec{r}) + v_{xc}[n](\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}\sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}\sigma), \quad (2.98)$$

onde os autovalores no nível de Fermi podem ser degenerados,

$$\varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1}.$$

A densidade é dada pela Eq. (2.95), mas o fator de ocupação é

$$\Theta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{se } \varepsilon_i < \varepsilon_F \\ \Theta_i \leq 1, & \text{se } \varepsilon_i = \varepsilon_F \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.99)$$

Note que há diferenças entre os dois últimos fatores de ocupação definidos acima. Ao montar o esquema de KS para estados degenerados, é suficiente a existência dos pesos d_k para a reprodução da densidade via Eq. (2.95). Por outro lado, no cálculo de auto-consistência no nível de Fermi, a função de ocupação não pode mais ser avaliada de um dado conjunto $\{d_k, |\Phi_{0,k}\rangle\}$, já que essas quantidades são resultados do cálculo. Logo, se faz necessário a criação de um esquema construtivo para a determinação de $\{d_k\}$, isto é, para a escolha de Θ_i durante o SCF. Conforme a densidade n_0 do sistema de KS minimiza a energia de interação, Θ_i deve respeitar esse critério. E se o sistema iterativo é degenerado, várias densidades de

KS e múltiplos $\{\Theta_i\}$ existem.

Na prática, a distribuição de Fermi é o melhor método de tratar estados degenerados. Contando que a temperatura seja baixa o suficiente, são obtidos os mesmos resultados de $T = 0K$.

2.3.3 Equações de KS para sistemas spin-polarizados

De maneira semelhante ao que foi feito para o Teorema de HK, é possível estender o esquema de KS para sistemas na presença de campos magnéticos externos. Seja um Hamiltoniano que descreve um sistema não interativo

$$\hat{H}_s = \hat{T} = \int d^3r \{v_s(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}) + \vec{B}_s(\vec{r}) \cdot \hat{m}(\vec{r})\}, \quad (2.100)$$

com as quantidades n e \vec{m} já definidas anteriormente. A energia cinética desse sistema de KS, que é funcional de n e $m(\vec{r})$ é

$$T[n, \vec{m}] = \sum_i \Theta_i \sum_{\sigma} \int d^3r \phi_i^{\dagger}(\vec{r}\sigma) \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} \phi_i(\vec{r}\sigma), \quad (2.101)$$

onde Θ_i é dado pela Eq. (2.99).

Então, fazendo a decomposição do funcional da energia total do sistema interativo

$$E[n, \vec{m}] = T_s[n, \vec{m}] + \int d^3r [v_{ext}n + \vec{B}_{ext} \cdot \vec{m}] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.102)$$

Realizando, de maneira usual, a minimização de $E[n, \vec{m}]$ em relação ao orbital ϕ_i

$$\sum_{\sigma} \left[\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + v_s[n, \vec{m}(\vec{r})] \right) \delta_{\sigma\sigma'} + \mu_B \sigma_{\sigma\sigma'} \cdot \vec{B}_s[n, \vec{m}](\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}\sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}\sigma), \quad (2.103)$$

onde

$$\begin{aligned} v_s[n, \vec{m}](\vec{r}) &= v_{ext}(\vec{r}) + v_H[n](\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{m}]}{\delta n(\vec{r})}, \\ B_s[n, \vec{m}](\vec{r}) &= B_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{m}]}{\delta \vec{m}(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Note que os orbitais de KS sofrem a ação de um campo magnético interno originado pelo funcional de troca-correlação.

O formalismo da teoria spin-densidade só é obtido se o campo magnético for na direção

do eixo z , tornando assim as spin-densidades variáveis fundamentais do DFT. Reescrevendo o Hamiltoniano do sistema não interativo

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \sum_{\sigma} \int d^3r v_s^{\sigma}(\vec{r}) \hat{n}_{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.105)$$

Diferentemente da forma dada na Eq. (2.100), a Eq. (2.105) comuta com os operadores \hat{S}_z , \hat{N}_{σ} . Mas o potencial efetivo de KS não é o mesmo para spins com orientações diferentes, então é natural que a parte espacial de ϕ_i dependa do número quântico atribuído ao spin,

$$\phi_i(\vec{r}\sigma) = \phi_{\alpha\sigma}(\vec{r})\chi_s(\sigma), \quad i = (\alpha, s). \quad (2.106)$$

A spin-densidade é dada por

$$n_{\alpha} = \sum_i \Theta_i |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2 = \sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\sigma} |\phi_{\alpha\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (2.107)$$

Aqui cada par N_{α} , com $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$, representa um subespaço diferente do espaço de Fock. O espaço de Fock, em mecânica quântica, é um sistema algebraico (um espaço de Hilbert) que se usa para descrever um estado quântico com um número variável ou desconhecido de partículas. Recebe o seu nome de Vladimir Fock. E para esse par vai existir a condição de existência do mínimo, já provada usando o Teorema de HK,

$$|\Psi_0\rangle \iff (n_0, m_0) \implies |\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0, m_0]\rangle. \quad (2.108)$$

O estado fundamental é então determinado pela minimização da energia total do sistema interativo com respeito a N_{α} . E, no caso mais geral, o número de ocupação é

$$\Theta_{\alpha\sigma} = \begin{cases} 1, & \text{se } \varepsilon_{\alpha\sigma} < \varepsilon_{F\alpha\sigma}, \\ 0 \leq \Theta_{\alpha\sigma} \leq 1, & \text{se } \varepsilon_{\alpha\sigma} = \varepsilon_{F\alpha\sigma}, \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (2.109)$$

com $\sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\sigma} = N_{\alpha}$. O número de partículas N_{α} para spin σ determina a energia de Fermi correspondente.

A energia cinética do sistema de KS é

$$\begin{aligned} T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \sum_\sigma \sum_i \Theta_i \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}\sigma) \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} \phi_i(\vec{r}\sigma), \\ &= \sum_\sigma \sum_\alpha \Theta_{\alpha\sigma} \int d^3r \phi_{\alpha\sigma}^*(\vec{r}\sigma) \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} \phi_{\alpha\sigma}(\vec{r}\sigma). \end{aligned} \quad (2.110)$$

Assumindo a decomposição

$$\begin{aligned} E[n_\uparrow, n_\downarrow] &= T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] + \int d^3r [(v_{ext} + \mu B_{ext}) n_\uparrow + (v_{ext} - \mu B_{ext}) n_\downarrow] + \\ &\quad + E_H[n] + E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow], \end{aligned} \quad (2.111)$$

pode se chegar na Equação de KS para a teoria do funcional da spin-densidade,

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s^\sigma[n_\uparrow, n_\downarrow](\vec{r}) \right] \phi_{\alpha\sigma} = \varepsilon_{\alpha\sigma} \phi_{\alpha\sigma}, \quad (2.112)$$

com

$$\begin{aligned} v_s^\sigma[n_\uparrow, n_\downarrow](\vec{r}) &= v_{ext}(\vec{r}) + \text{sign}(\sigma) \mu_B B_{ext}(\vec{r}) + v_H[n](\vec{r}) + v[\sigma]_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow](\vec{r}), \\ v_{xc}^\sigma[n_\uparrow, n_\downarrow](\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (2.113)$$

Ambos os spins sofrem a ação de potenciais efetivos, v_s^σ , diferentes.

2.4 Funcionais de Troca-Correlação

A teoria DFT separa a energia cinética e a energia Coulombiana de uma única partícula do funcional de troca-correlação para muitos corpos. Esse pode ser expresso em diferentes aproximações, tais como: aproximação local spin-densidade (LSDA) e a aproximação de gradiente generalizado (GGA) [10].

2.4.1 Aproximação local spin-densidade (LSDA)

No mesmo trabalho que foram enunciados os teoremas de HK, os autores sugeriram a LDA cihohenberg. Eles apontaram que os elétrons nos sólidos podem ser considerados como um gás de elétrons homogêneo. O funcional LDA de troca-correlação tem a forma [14]

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon(n), \quad (2.114)$$

onde $\epsilon(n)$ é a densidade de energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com densidade $n(\vec{r})$.

A LSDA é uma generalização da LDA formulada em termos das spin-densidade $n(\vec{r} \uparrow)$ e $n(\vec{r} \downarrow)$, e pela Eq. (2.57)

$$E_{xc}^{LSDA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon(n \uparrow, n \downarrow). \quad (2.115)$$

A energia de troca-correlação pode ser decomposta em duas partes

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})]. \quad (2.116)$$

Infelizmente, só é conhecido as expressões analíticas para a parte de correlação nos limites de baixa e alta densidade. Apesar da simplicidade da LDA, essa fornece bons resultados para sistemas com baixa taxa de variação na densidade, isto é, para sistemas quase homogêneos, para parâmetros de rede sua acurácia é de 3-5% [9]. Porém, a LDA possui pontos negativos: tende a superestimar a energia de ligação; em sistemas magnéticos, geralmente, fornece o ordenamento magnético errado; em sistemas fortemente correlacionados não funciona bem para quase nada.

2.4.2 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

A LDA não trabalha bem com sistemas possuindo uma rápida variação na densidade de carga. Em alternativa a esse problema, é adicionado o gradiente de $n(\vec{r})$, tendo assim o GGA. Sua forma mais geral é [10]

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})). \quad (2.117)$$

A maioria das GGA's é baseada em correções em cima da LDA e o termo ∇n pode ser considerado como o efeito da velocidade dos elétrons no material. Comparando com a LDA, GGA's dão a energia de ligação correta, acertam o ordenamento magnético e são melhores para estabilidade de fase. Contudo, ainda são imprecisos para o *bandgap* de metais e terras-raras.

2.4.3 Além do GGA

No meta-GGA, o termo de segunda ordem do gradiente, o Laplaciano, é incluído no funcional,

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \nabla^2 n(\vec{r})). \quad (2.118)$$

O termo $\nabla^2 n$ pode ser considerado como o efeito da energia cinética do elétron. Tem sido reportado que funcionais meta-GGA obtém *bandgaps* acurados para muitos materiais.

Alguns funcionais superestimam a energia, outros a subestimam, logo uma combinação entre eles parece plausível. Essa é a ideia dos funcionais híbridos. A maioria deles utiliza partes das energias de Hartree-Fock, LDA e GGA. Por exemplo, o mais difundido funcional híbrido é o B3LYP

$$E_x^{B3LYP} = 0,8E_x^{LDA} + 0,2E_x^{HF} + 0,72\nabla E_x^{B88}, \quad (2.119)$$

onde E_x^{B88} é a parte referente a energia de troca do funcional de troca Becke 88 [10].

2.4.4 L(S)DA+U: Repulsão coulombiana localizada

O acrônimo LDA + U se refere a métodos que envolvem cálculos do tipo LDA ou GGA adicionados de uma interação orbital-dependente. A forte interação coulombiana de elétrons localizados não é descrita corretamente pelo LDA ou GGA, tornando esses funcionais inapropriados para os orbitais d e f. Essa deficiência é remediada pela introdução da interação U na energia funcional do LDA. Na maioria dos casos a forma usada para energia funcional

da LDA+U é [7]

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{U_{eff}}{2} \sum \left[\left(\sum_{m_i} \hat{n}_{m_i, m_i}^\sigma \right) - \left(\sum_{m_i, m_j} \hat{n}_{m_i, m_j} \hat{n}_{m_j, m_i} \right) \right], \quad (2.120)$$

onde n é o elemento da matriz densidade. E para a derivação desse funcional, a única imposição é de que os orbitais d e f são localizados dentro de esperas bem definidas, para que os estados do *bulk* sejam superposições bem definidas.

2.5 Expansão em Ondas Planas

2.5.1 Ondas Planas

Já foi visto que as equações de KS, Eq. (2.98), precisam ser resolvidas de maneira auto-consistente. De maneira resumida, o sistema de KS pode ser escrito

$$(\hat{T}_s + v_{eff})\phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (2.121)$$

onde v_{eff} é o potencial efetivo que contém os potenciais externo, de Hartree e o troca-correlação. A Eq. (2.121) é praticamente insolúvel no espaço real. Um solução viável é expandir cada orbital de KS numa base adequada, convertendo essa equação em um sistema matricial. E essas equações matriciais são bem mais fáceis de se resolver do que uma que uma equação no espaço real.

A expansão em ondas planas dos orbitais de KS pode ser obtida como [10]:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle, \quad (2.122)$$

onde $c_{i,\vec{q}}$ são os coeficientes de expansão e a constante de normalização $\frac{1}{\Omega}$ é escolhida para satisfazer a definição de Kronecker,

$$\langle \vec{q} | \vec{q}' \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3r \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \delta_{\vec{q}', \vec{q}}. \quad (2.123)$$

Substituindo a Eq. (2.122) na Eq. (2.121),

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{q}} (\hat{T}_s + v_{eff}) c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle &= \varepsilon_i \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle, \\ \implies \sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | \hat{H}_{eff} | \vec{q} \rangle &= \varepsilon_i \sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \varepsilon_i c_{i,\vec{q}}. \end{aligned} \quad (2.124)$$

A equação acima pode ser escrita como

$$HC = \varepsilon_i C, \quad (2.125)$$

onde H é representação matricial do Hamiltoniano e C é um vetor de coeficientes. Na representação de ondas planas, a energia cinética é da forma

$$\langle \vec{q} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \vec{q} \rangle = \frac{1}{2} |\vec{q}|^2 \delta_{\vec{q}', \vec{q}}. \quad (2.126)$$

Considerando a parte do potencial efetivo, note que a transformada de Fourier é a forma mais natural de abordar o problema. O v_{eff} tem a periodicidade da rede cristalina e, assim, os únicos componentes permitidos para usar Fourier são com os vetores de onda no espaço recíproco. Logo,

$$v_{eff}(\vec{r}) = \sum_m \langle \vec{q} | v_{eff}(\vec{G}_m) | \vec{q} \rangle \exp(i\vec{G}_m \cdot \vec{r}), \quad (2.127)$$

onde,

$$v_{eff}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r v_{eff}(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (2.128)$$

o índice m é somado no espaço recíproco. Substituindo a Eq. (2.128) na Eq. (2.124),

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} | v_{eff} | \vec{q} \rangle &= \sum_m \langle \vec{q}(\vec{G}_m) | v_{eff} | \vec{q}(\vec{G}_m) \rangle \exp(i\vec{G}_m \cdot \vec{r}), \\ &= \sum_m \langle \vec{q} | v_{eff}(\vec{G}_m) | \vec{q} + \vec{G}_m \rangle, \\ &= \sum_m v_{eff}(\vec{G}_m) \langle \vec{q} | \vec{q} + \vec{G}_m \rangle, \\ &= \sum_m v_{eff}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}' - \vec{q}, \vec{G}_m}. \end{aligned} \quad (2.129)$$

Os únicos elementos matriciais do potencial efetivo não nulos são aqueles que os vetores de onda diferem por um vetor da rede recíproca. Sejam $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$ e $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}'_m$. Então a soma sobre \vec{q} na Eq. (2.124) é convertida numa soma em m. Assim, para um dado \vec{k} , a

equação de Schrödinger é

$$\sum_m \langle \vec{q} + \vec{G}_{m'} | \hat{H}_{eff} | \vec{q} + \vec{G}_m \rangle. \quad (2.130)$$

E, de acordo com o Teorema de Bloch, a dependência em \vec{k} pode ser incorporada ao Hamiltoniano

$$\sum_m H_{m'm}(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}) = \varepsilon_i(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}), \quad (2.131)$$

onde

$$H_{m',m}(\vec{k}) = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{m',m} + v_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}). \quad (2.132)$$

Já que o Hamiltoniano agora é função do vetor de onda, as energias também são. E pela Eq. (2.132), o potencial efetivo depende da diferença entre dois vetores da rede recíproca.

2.5.2 O termo de Hartree em Ondas Planas

Seja a representação de Fourier para o termo de Hartree. As densidades são expandidas em soma de Fourier, logo

$$\begin{aligned} v_H[n] &= \iint d^3r' d^3r \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \\ &= \iint d^3r' d^3r \frac{n(\vec{G})n(\vec{G}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \exp\{-i(\vec{G} \cdot \vec{r} + \vec{G}' \cdot \vec{r}')\}, \\ &= 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G})n(-\vec{G}), \\ &= 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n^2(\vec{G}), \\ &= 4\pi \frac{n(\vec{G})}{G^2}. \end{aligned} \quad (2.133)$$

Note a ausência do fator volume na última passagem.

2.5.3 O termo de Troca-Correlação em Ondas Planas

O termo de troca-correlação é escrito como um produto de duas funções e a transformada de Fourier então toma a forma de uma convolução,

$$\begin{aligned}
\int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int d^3r n(\vec{G}) \exp\{-i\vec{G} \cdot \vec{r}\} \epsilon_{xc}(\vec{G}') \exp\{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}'\}, \\
&= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \delta_{\vec{G}-\vec{G}'} n(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}'), \\
&= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(-\vec{G}') \epsilon(\vec{G}), \\
&= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}).
\end{aligned} \tag{2.134}$$

Logo, para o potencial de troca-correlação [6]

$$v_{xc}(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} n_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \frac{d\epsilon_{xc}}{dn}(\vec{G}') + \epsilon_{xc}(\vec{G}). \tag{2.135}$$

Note a como a densidade de energia de troca-correlação varia em primeira ordem com a densidade eletrônica.

2.5.4 O Potencial Externo - Fatores de Estrutura e Forma

Seja um cristal composto de diferentes átomos, $\kappa = 1, \dots, n_p$. Para cada κ , existem n^κ átomos idênticos nas posições $\vec{\tau}_{\kappa,j}$ da célula unitária. O potencial externo pode ser escrito como a superposição dos potenciais atômicos isolados,

$$v_{ne}(\vec{r}) = \sum_{\kappa} \sum_j \sum_{\vec{T}} v^\kappa(\vec{r} - \tau_{\kappa,j} - \vec{T}). \quad (2.136)$$

Tomando a transformada de Fourier da Eq. (2.136),

$$\begin{aligned} v(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r v(\vec{r}) \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{r}\} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa} \sum_j \int_{\Omega} d^3u v^\kappa(\vec{u}) \exp\{i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{\tau}_{\kappa,j})\} \sum_{\vec{T}} \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{T}\}, \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\kappa} \int_{\Omega} v^\kappa(\vec{u}) \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{u}\} \sum_j \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa,j}\}, \\ &= \sum_{\kappa} \frac{\Omega^\kappa}{\Omega_{cell}} S^\kappa(\vec{G}) v^\kappa(\vec{G}), \end{aligned} \quad (2.137)$$

onde o fator de forma é definido por

$$v^\kappa(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega^\kappa} \int_{\Omega} d^3r v^\kappa(\vec{r}) \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{r}\}, \quad (2.138)$$

e o fator de estrutura

$$S^\kappa = \sum_j \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa,j}\}. \quad (2.139)$$

Quando separada dessa maneira, a transformada de Fourier do potencial externo é reduzida a transformada de Fourier do potencial atômico isolado, que mais tarde será aproximada por um pseudo-potencial, e a soma de ondas planas que impõem a periodicidade. A Eq. (2.137) é particularmente útil, pois se a função é esfericamente simétrica então sua transformada também é esfericamente simétrica.

2.5.5 Cálculo da Densidade Eletrônica

Após as equações de KS terem sido resolvidas, é necessário calcular a densidade eletrônica, sendo que agora essas equações estão associadas com cada vetor de onda \vec{k} . Então para a expressão final da energia e da densidade, é necessário somar sobre todos os vetores \vec{k} da

primeira zona de Brillouin. Para a densidade

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k},i} n_{\vec{k},i}(\vec{r}) \quad \text{onde} \quad n_{\vec{k},i}(\vec{r}) = |\phi_{\vec{k},i}(\vec{r})|^2, \quad (2.140)$$

onde o índice i é somado sobre os estados ocupados. E na base de ondas planas,

$$\begin{aligned} n_{\vec{k},i} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}) \exp\{i(\vec{G}_{m'} - \vec{G}_m) \cdot \vec{r}\}, \\ n_{\vec{k},i}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}), \end{aligned} \quad (2.141)$$

onde o índice m'' é definido para o vetor $\vec{G}_{m''} = \vec{G}_m + \vec{G}$. Apesar de ser um cálculo direto, obter a densidade através dos coeficientes de KS requer operações envolvendo N^2 . Por outro lado, se os coeficientes já forem conhecidos, então basta convertê-los diretamente para o espaço-real usando algum algoritmo de Transformadas de Fourier, e esse cálculo vai com $N \log N$ [5]. Portanto, se a densidade no espaço real for conhecida, é possível calcular v_{xc} e E_{xc} com maior facilidade. Em contra partida, o potencial de Hartree é mais facilmente computado no espaço recíproco.

2.5.6 Energia de Corte

Um parâmetro muito importante no cálculo PW-DFT é a energia de corte. Ele é necessário pois não é possível ter uma expansão completa em termos de infinitas ondas planas. Porém, altas frequências contribuem menos do que ondas planas de baixa frequência. Então é uma opção viável introduzir nessa soma os vetores da rede recíproca que satisfazem a seguinte condição

$$\frac{1}{2} |\vec{G}|^2 < E_{cut}. \quad (2.142)$$

O valor de E_{cut} depende do sistema e um estudo de convergência deve ser feito antes de decidir seu valor apropriado.

Capítulo 3

Ferrita de Bismuto

A Ferrita de Bismuto é o único material conhecido por ser simultaneamente magnético e ferroelétrico a temperatura ambiente [13]. Como consequência, acarretou uma revolução no campo de multiferróicos com centenas de trabalhos dedicados ao BiFeO_3 , [4], [8], [1], [3], [21].

3.1 Introdução Histórica

A ideia primária de cristais serem ferromagnéticos e ferroelétricos, possivelmente, foi desenvolvida pelo cientista francês Pierre Curie¹ no século XIX. Mas foi somente em 1959 que Dzyaloshinskii definiu formalmente a magnetoeletricidade como o termo linear da energia livre

$$G(P, M.T) = \alpha_{ij} P_i M_j, \quad (3.1)$$

onde P é a polarização e M é a magnetização.

Estudos pioneiros com a Ferrita de Bismuto estavam sendo realizados pelo grupo de pesquisa de Smolenskii concomitantemente ao trabalho teórico de Dzyaloshinskii [2]. Smolenskii et al [19] não foram capazes de crescer monocristais de BiFeO_3 e ainda reportaram que suas amostras cerâmicas eram altamente condutoras para serem usadas em aplicações. O mesmo grupo tentou atacar o problema usando dopagens em ambos sítios A e B, mas sem resultados significativos. A estrutura da célula unitária da perovskita é mostrada na Fig. 3.1

Artigos de revisão sobre o tema geral de magnetoeletricidade voltaram a ser publicados em 1994. Contudo, o interesse no BiFeO_3 só reapareceu com um artigo de 2003 publicado na Science por Ramesh et al. [24], que encontrou uma inesperada polarização remanes-

¹Vencedor do Nobel de 1903, junto com sua esposa Marie Curie, pelo estudo pioneiro da radioatividade.

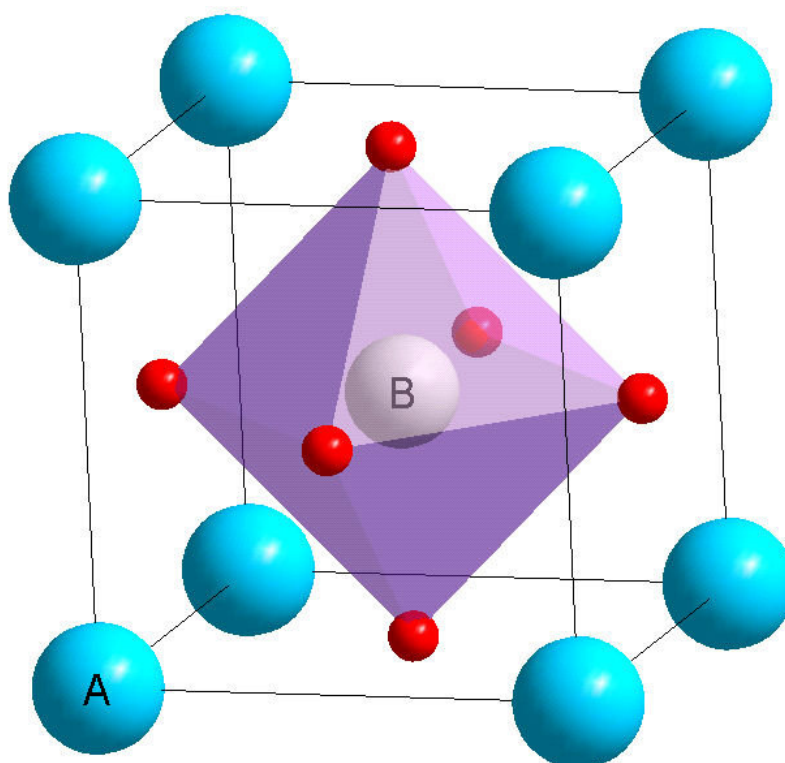


Fig. 3.1: célula unitária da perovskita do tipo ABX_3 . Fonte: [12].

cente junto com um grande ferromagnetismo. E, em 2006, monocristais crescidos na França confirmaram que a \vec{P} é intrínseca do material.

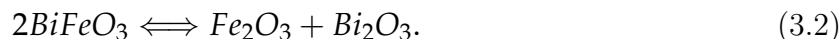
Em paralelo com a investigação específica do BiFeO_3 , outros pesquisadores buscaram uma abordagem mais geral para explicar os multiferróicos. Nicola Spaldin [13] vêm contribuindo de maneira significativa com a área, explicando os mecanismos de multiferroicidade e os abordando de maneira computacional, - mais especificamente usando DFT. Ela questionou a razão de tão poucos materiais serem magnéticos e ferrelétricos, com o foco voltado para perovskitas de óxidos.

Spaldin et al [20], constatou que ferroelétricos possuem no sítio B íons com o orbital d vazio, d^0 . Já materiais ferromagnéticos requerem, no mesmo sítio, d^j elétrons com j diferente de zero. No caso do BiFeO_3 , a polarização parece ser causada pelo par isolado no orbital s^2 do íon Bi^{3+} . Então \vec{P} provém majoritariamente do sítio A, enquanto a magnetização é originada no sítio B com o Fe^{3+} .

Baseado nessas ideias é possível prever novos materiais usando simulações computacionais. E, de fato, o DFT vem sendo extensamente utilizado com esse propósito, onde muitas amostras já foram confirmadas experimentalmente.

3.2 O diagrama de fase da Ferrita de Bismuto

A Ferrita de Bismuto é usualmente preparada a partir de partes iguais de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 [22], e quando exposto a altas temperaturas pode decompor-se de volta nesses precursores, como mostra a reação e o diagrama de fase na Fig. 3.2,



O BiFeO_3 tem fortes tendências a exibir fases parasitas que tendem a nuclear em grãos e

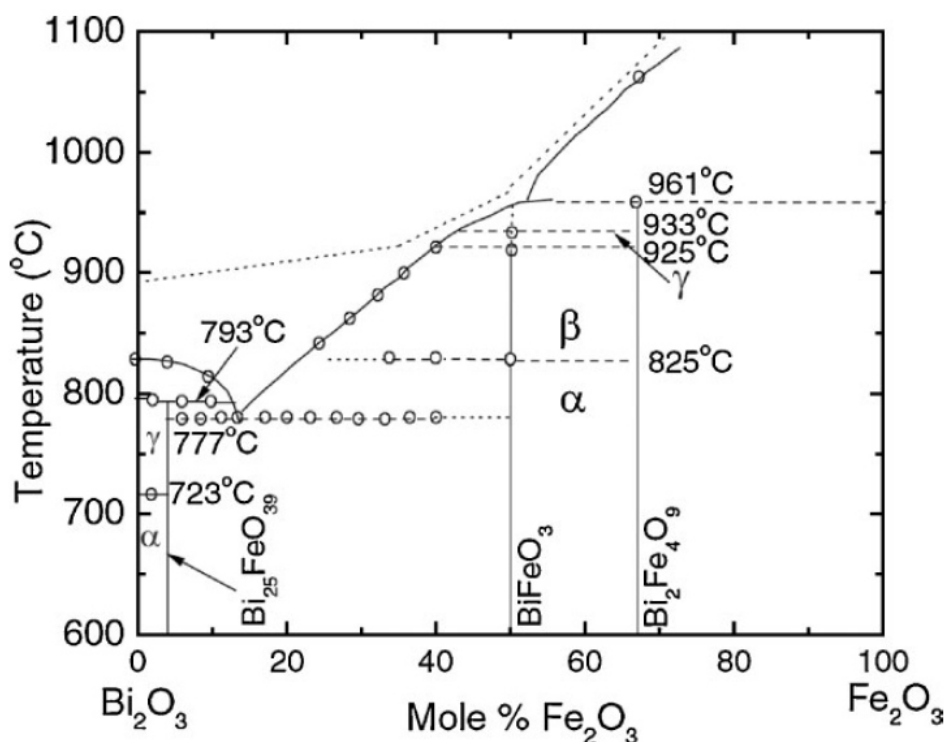
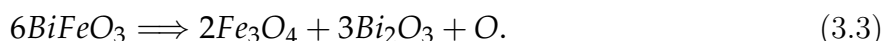


Fig. 3.2: Diagrama composicional da Bismuta de Ferrita. Fonte: [8]

impurezas. Até mesmo se argumenta que o BiFeO_3 é meta-estável na atmosfera e exibe impurezas visíveis [22]. Outro comportamento, agora em filmes finos, dessa amostra é quando aplicado um campo elétrico de 200 kV/cm, ele se decompõe gerando magnetita como subproduto [24]. A reação química proposta é



Usando Espectroscopia Raman [8] foi possível identificar o espectro da Fe_3O_4 , porém o Bi_2O_3 não foi detectado - possivelmente por conta da sua temperatura de liquefação (800 °C). Esse

fenômeno poderia explicar a magnetização remanescente em filmes finos que provém de pontos localizados de magnetita na amostra.

Essa discussão expõe brevemente uma das grandes dificuldades para o uso do BiFeO_3 em aplicações: sua instabilidade composicional. Novos meios que melhorem tais características da Ferrita de Bismuto são fundamentais para avanços tecnológicos.

3.3 Estrutura Cristalina

A fase em temperatura ambiente do BiFeO_3 é romboedral pertencente ao grupo espacial $R3c$. A célula unitária do tipo perovskita distorcida pseudo-cúbica tem os parâmetros de rede $a = 5.59 \text{ \AA}$, $b = 5.59 \text{ \AA}$, $c = 13.87 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = \alpha$ e $\gamma = 120,00^\circ$. A Fig. 3.3 mostra a estrutura cristalina do BiFeO_3 em temperatura ambiente [17].

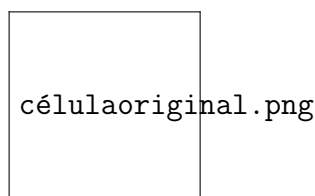


Fig. 3.3: Célula unitária do BiFeO_3 em temperatura ambiente. Fonte: Autor.

Ravidran et al [18] realizaram um estudo de transições de fase do BiFeO_3 usando cálculos DFT. A energia total calculada versus o volume para o BiFeO_3 em uma estrutura totalmente relaxada no estado antiferromagnético é mostrada na Fig. 3.4. Eles mostraram que a estrutura romboedral é de fato a de menor energia. O resultado também aponta as possíveis estruturas de transições de ordem mais alta. O volume de equilíbrio obtido é superestimado ao comparado com o experimental em $\approx 3\%$ e os parâmetros de rede superestimados em $\approx 1.1\%$. Catalan et al [8], propuseram um possível diagrama de fase em função da temperatura e de pressão, mostrado na Fig. 3.5. Note como a temperatura de Néel tem um leve crescimento com a pressão. E que o intervalo que o BiFeO_3 é antiferromagnético e ferroelétrico é muito pequeno.

Um importante parâmetro estrutural é o ângulo de rotação do octaedro formado pelos oxigênios. Esse ângulo seria zero para uma perovskita. Uma medida de quão bem os íons se encaixam em uma célula unitária do tipo é a razão

$$\frac{r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}}}{l}, \quad (3.4)$$

onde r é o raio iônico e l o comprimento da borda do octaedro. Analogamente, o fator de

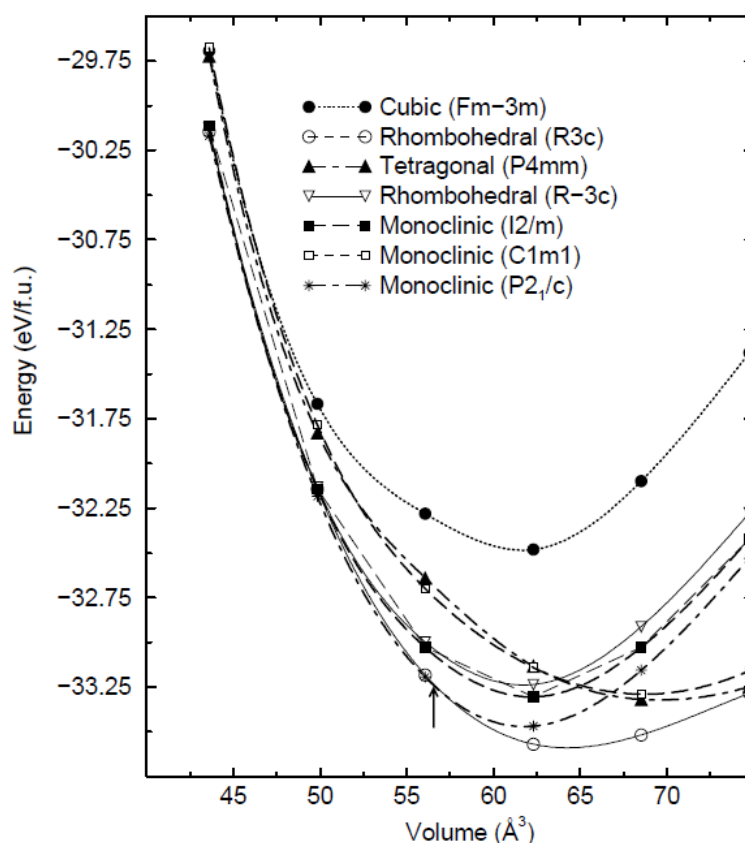


Fig. 3.4: Volume da célula unitária calculado em função da energia total para BiFeO_3 anti-ferromagnético em possíveis arranjos estruturais diferentes. Fonte: [18]

tolerância de Goldschmid², definido por

$$G = \frac{r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Fe}} + r_{\text{O}})} \quad (3.5)$$

é um parâmetro que também mede o acomodamento dos átomos na célula unitária. Para o BiFeO_3 , $G = 0.88$. Quando essa razão é menor do que 1, o octaedro dos oxigênios deve se deformar para encaixar uma célula unitária menor.

Outro fator estrutural importante é o ângulo da ligação Fe-O-Fe, pois esse controla a troca magnética e a superposição dos orbitais entre Fe e O, e por consequência determina a temperatura do ordenamento magnético e a condutividade. Para o BiFeO_3 , $\theta = 154 - 156^\circ$. Ravidran et al [18], usando os mesmos cálculos DFT para a previsão de estruturas da Fig. 3.4, fizeram o cálculo da energia total em função do ângulo romboedral para o BiFeO_3 na fase ferroelétrica, mostrado na Fig. 3.6.

²O fator de tolerância de Goldschmidt é um indicador para a estabilidade e distorção de estruturas cristalinas.

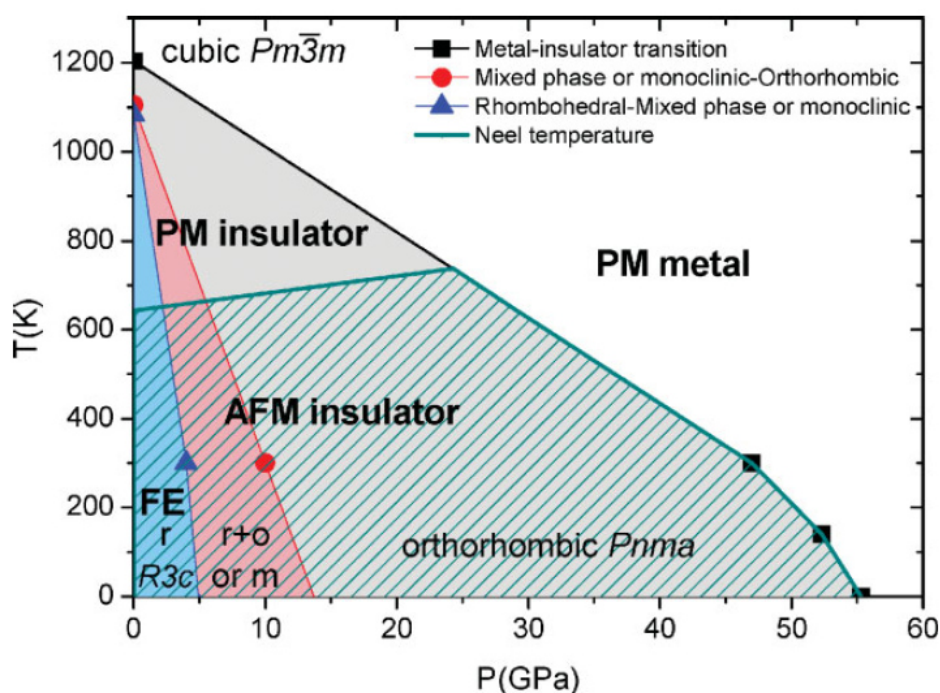


Fig. 3.5: Possível diagrama de fase do BiFeO_3 em função da pressão e da temperatura. Os pontos sólidos são dados experimentais. Fonte: [8]

3.4 Aplicações em Dispositivos

Ferroeletricidade

Ser um multiferróico em temperatura ambiente certamente torna o BiFeO_3 um ótimo candidato para aplicações. Curiosamente, a primeira aplicação que deve chegar ao mercado não deve usar as propriedades multiferróicas da Ferrita de Bismuto. A polarização remanescente dessa amostra é muito grande, $100\mu\text{Ccm}^{-2}$ ao longo da direção polar [111]. É a maior polarização invertível de qualquer perovskita ferrelétrica já encontrada e é cerca de duas vezes maior que a polarização do material mais utilizado em memórias ferroelétricas, o PZT [8]. Contudo, o BiFeO_3 não contém chumbo, um bônus para a segurança e a saúde. Mas alguns obstáculos devem ser superados para tornar essa aplicação em memórias viável: i) a alta condutividade, logo altas perdas dielétricas, do BiFeO_3 relativas ao PZT, e ii) o fato do BiFeO_3 se decompor termicamente, pela reação química (3.3), em voltagens muito próximas da voltagem coercitiva.

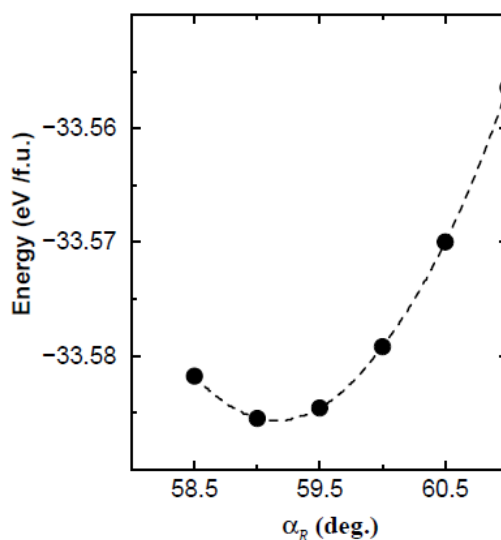


Fig. 3.6: Energia total como função do ângulo romboedral, α_R , para o BiFeO_3 na fase $R3c$ ferroelétrica. Fonte: [18]

Radiação Terahertz

Outra possível aplicação que não faz uso das propriedades magnetoelétricas do BiFeO_3 é a emissão de radiação THz. Foi reportado que, quando atingido por um laser pulsado de femtossegundos, filmes de BiFeO_3 emitem esse tipo de radiação, que é de interesse para muitas aplicações desde telecomunicações até segurança. Ainda, a emissão de radiação THz pode gerar uma resposta ultra-rápida e não destrutiva para a leitura de memórias ferroelétrica. Como uma propriedade adicional, nessas altas frequências a resposta é insensível a correntes de escape, resolvendo assim um dos maiores problemas do uso prático da Ferrita de Bismuto.

Spintrônica

A grande maioria dos pesquisadores está interessada em fazer aplicações magnetoelétricas e de spintrônica com o BiFeO_3 . Saindo na frente estão os estudos de memórias que podem ser escritas usando voltagem e lidas utilizando um campo magnético. Fazer uso de voltagem para leitura possui algumas vantagens: i) pode ser implementado num circuito sólido sem partes móveis, ii) possui um baixo requerimento de energia, iii) os requerimentos de voltagem são proporcionais com a espessura da amostra. Já a leitura por meio do campo magnético tem a vantagem de ser um processo não destrutivo, diferentemente da leitura ferroelétrica, que requer a troca da polarização [11].

Para que tais memórias funcionem o estado magnético deve ser eletricamente alternável

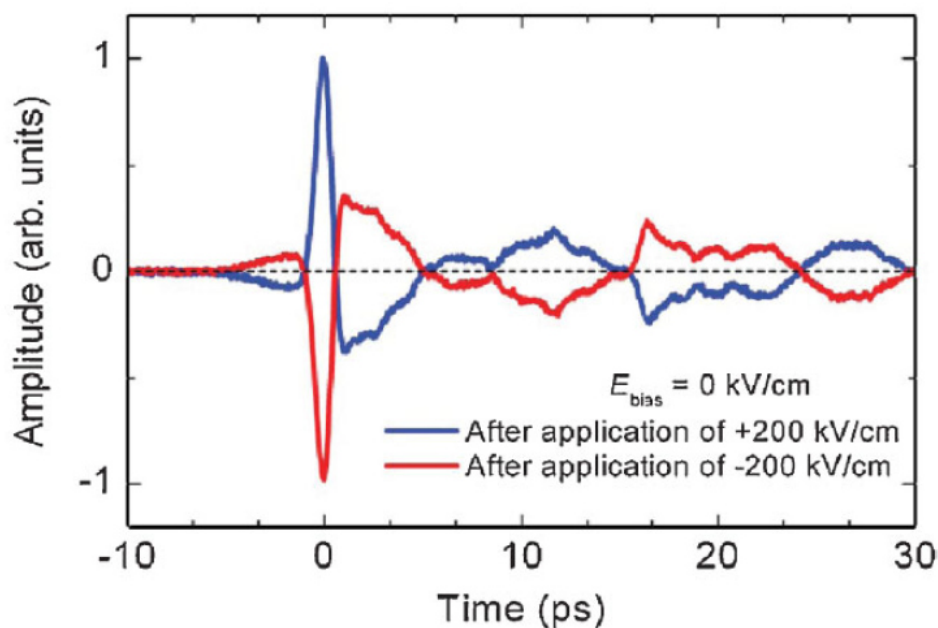


Fig. 3.7: Medida experimental da radiação Thz para o BiFeO₃. Fonte: [8]

e magneticamente legível. E o BiFeO₃ atende tais requisições, pois os planos que contém os domínios antiferromagnéticos são correlacionados com a direção polar, e a rotação da polarização ferroelétrica resulta em uma rotação da sub-rede de magnetização, isto é, o estado magnético da amostra pode ser alterado por uma voltagem. A Fig. 3.8 mostra o mecanismo. Por outro lado, a segunda condição não é diretamente atendida, pois os domínios antiferromagnéticos não podem ser facilmente lidos [8].

Uma solução elegante para o problema de ler estados antiferromagnéticos é usar o mecanismo conhecido como polarização por troca³. De maneira simples, a polarização por intercâmbio é a interação magnética entre os spins localizados na camada mais externa do antiferromagnético e spins em uma fina camada ferromagnética colada junto da amostra. Esse mecanismo modifica a curva de histerese da camada ferromagnética. A parte relevante aqui é a voltagem induzida nos domínios antiferromagnéticos irão resultar em mudanças na curva de histerese da camada superior, e essa pode ser lida por mecanismos convencionais.

Estudos foram feitos usando filmes do ferromagnético Co crescidos em BiFeO₃, a correlação entre a polarização por intercâmbio, a observação de que domínios antiferromagnéticos podem ser mudados por voltagem.

³Do inglês, Exchange bias.

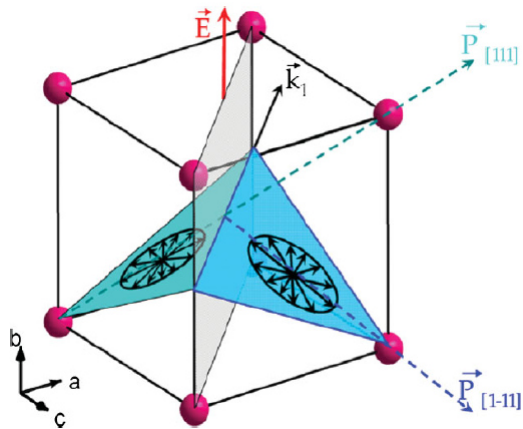


Fig. 3.8: Relação entre o plano magnético que contém os spins, o vetor de polarização ferroelétrica e o vetor de propagação da cicloide. Girar a polarização em 71° (ou seja, alternar apenas um dos componentes da polarização) resulta em uma alteração do sistema magnético plano, o que significa que a magnetização do sub-retículo pode ser comutada por uma tensão aplicada. Fonte: [8]

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Detalhes Computacionais

Cálculos de primeiros princípios DFT foram realizados utilizando o *Materials Studio 8.0* usando o pacote *CASTEP*. As Equações de KS foram resolvidas de maneira auto-consistente usando o método iterativo de diagonalização de matriz. As forças atômicas foram calculadas pelo teorema de Hellmann-Feynman e elas foram usadas para realizar uma relaxação gradiente conjugada. Otimização da estrutura cristalina foram feitas com o parâmetro de convergência menor que $5,0 \mu\text{eV}/\text{\AA}$ e até a pressão na célula ter sido minimizada com a restrição do volume. Os cálculos foram feitos usando as condições de contorno periódicas permitindo a expansão das funções de onda do cristal em termos da base de ondas planas.

4.2 Parâmetros de Convergência

Os cálculos foram realizados usando a célula primitiva, pois é mais eficiente computacionalmente explorar sua simetria. A célula primitiva do BiFeO_3 é romboedral e foi usado como base para a otimização geométrica os dados experimentais de [17], onde $a_r = 5,63 \text{\AA}$ e $\alpha_R = 59,42^\circ$ são os parâmetros da estrutura romboedral do grupo R3c, exibida na Fig. 4.1. A Tabela 4.1 foi obtida para diferentes tipos de funcionais de troca-correlação.

A GGA inclui os efeitos de variações locais na densidade de carga para cada ponto e, usualmente, fornece melhores parâmetros estruturais do que a LDA. Materiais ferroelétricos são extremamente sensíveis a entrada dos parâmetros de rede e posições atômicas, logo o GGA foi escolhido. O LDA foi utilizado apenas uma vez para razões comparativas. Esses cálculos foram feitos com a densidades de pontos-k $4 \times 4 \times 4$ e com energia de corte $380,00 \text{ eV}$, apesar dos átomos contidos no BiFeO_3 requererem critérios de convergência mais exigentes

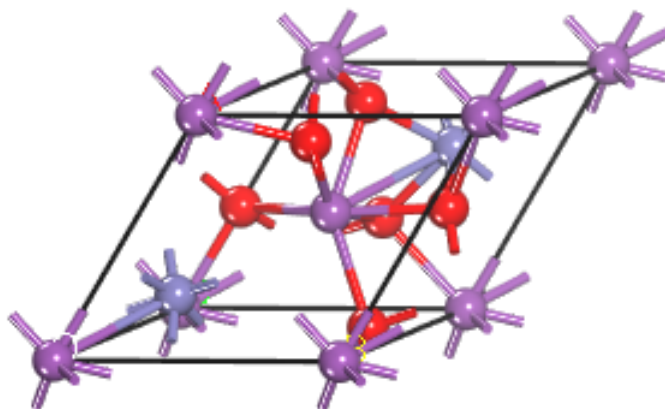


Fig. 4.1: Célula primitiva do BiFeO_3 utilizada para a otimização geométrica do funcional GGA PW-91. Fonte: Autor.

	a_r (nm)	erro %	α_r (grau)	erro %
Experimental	56,36	-	59,42	-
LSDA	54,41	3,46	60,08	1,11
PBESol	53,01	5,94	61,66	3,77
PW-91	56,26	0,18	59,25	0,29

Tab. 4.1: Parâmetros estruturais, experimental e convergidos, do BiFeO_3 para diferentes funcionais de troca-correlação. Fonte: Autor.

[18].

Pelos resultados obtidos na Tabela 4.1, note que o funcional que melhor se aproxima do valor experimental é o PW-91, por apresentar uma taxa de erro menor que 1%. Curiosamente, o PBESol apresentou erro maior que a LSDA. Isso pode ser explicado, novamente, pelo uso de critérios de convergência insuficientes para o tratamento da amostra.

A seguir são exibidas as curvas de convergência para os seguintes parâmetros: mudança de energia, deslocamento máximo, força máxima e máximo estresse. Com na Fig. 4.3, junto com a Tabela 4.1, é possível dizer se a escolha do funcional PW-91 foi a mais adequada. Note que o *software* procura, ao longo dos passos de otimização, o melhor ajuste simultâneo para as quatro curvas.

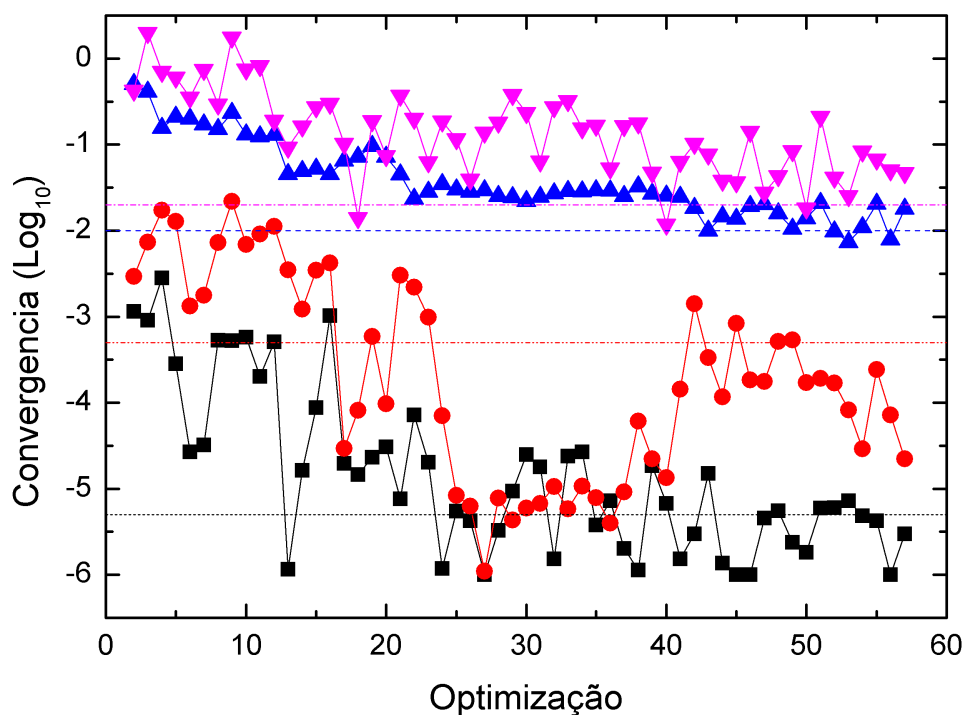


Fig. 4.2: Parâmetros de convergência utilizados pelo CASTEP para a obtenção da célula otimizada em função do número de passos. Onde a curva em quadrados representa a mudança de energia (ev/átomo), em triângulos para cima a força máxima (eV/Å), em triângulos para baixo o estresse máximo (GPa) e em círculos o deslocamento máximo (Å). Fonte: Autor.

Outro critério a ser analisado é a convergência da energia da otimização geométrica. A Fig. 4.3 mostra a energia potencial em função dos passos de otimização. Note que existe a procura de um ponto mínimo, que ocorre em torno de 13 passos, a após isso o sistema irá buscar, por meio de ajustes finos, a energia mais adequada pra o sistema. E, para os requerimentos de convergência impostos, o sistema encontrou sua estabilidade energética com quase 60 passos de otimização.

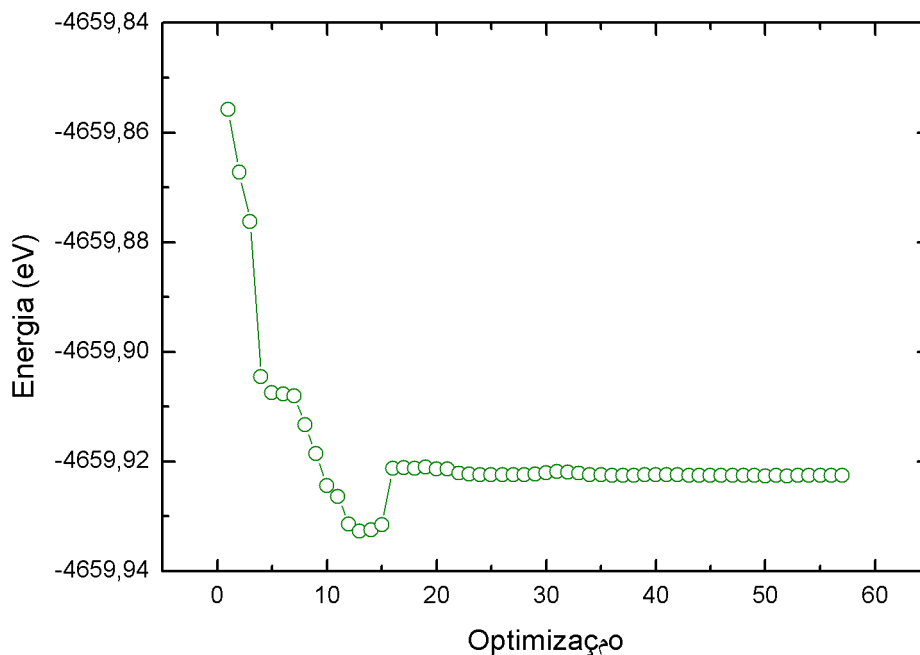


Fig. 4.3: Convergência da energia para a otimização geométrica do BiFeO_3 . Fonte: Autor.

4.3 Estrutura de Banda

Para o cálculo da estrutura de bandas, foi necessário a construção da Zona de Brillouin para a estrutura otimizada, mostrada na Fig. 4.4. A estrutura de bandas do BiFeO_3 foi calculada usando o funcional PW-91, mostrada na Fig. 4.5. Como o cálculo é feito sobre uma célula unitária gerada pelo *software*, não temos impurezas na região proibida aos elétrons.

Existe uma transição eletrônica direta no ponto Γ . A separação energética entre as bandas de valência e condução foi calculada em $E_g = 1,6\text{eV}$. Esse resultado concorda com valores já reportados na literatura de $1,4\text{eV}$ [16]. Apesar do resultados experimentais da energia do *bandgap* para o *bulk* do BiFeO_3 ser de $2.12 - 2.81\text{eV}$ [23]. Essa diferença de resultados entre valor previsto e medido pode ser devido aos critérios de convergência, falta de algum termo para corrigir interações coulombianas ou ainda a negligência dos elétrons que são fortemente correlacionados.

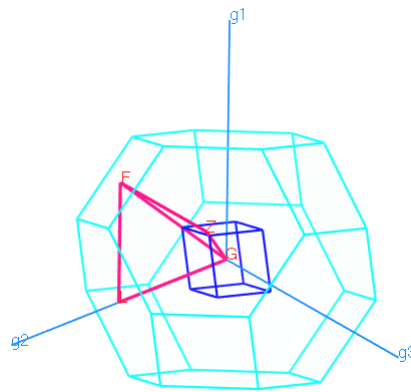


Fig. 4.4: Zona de Brillouin construída para a célula primitiva otimizada do BiFeO_3 . Fonte: Autor.

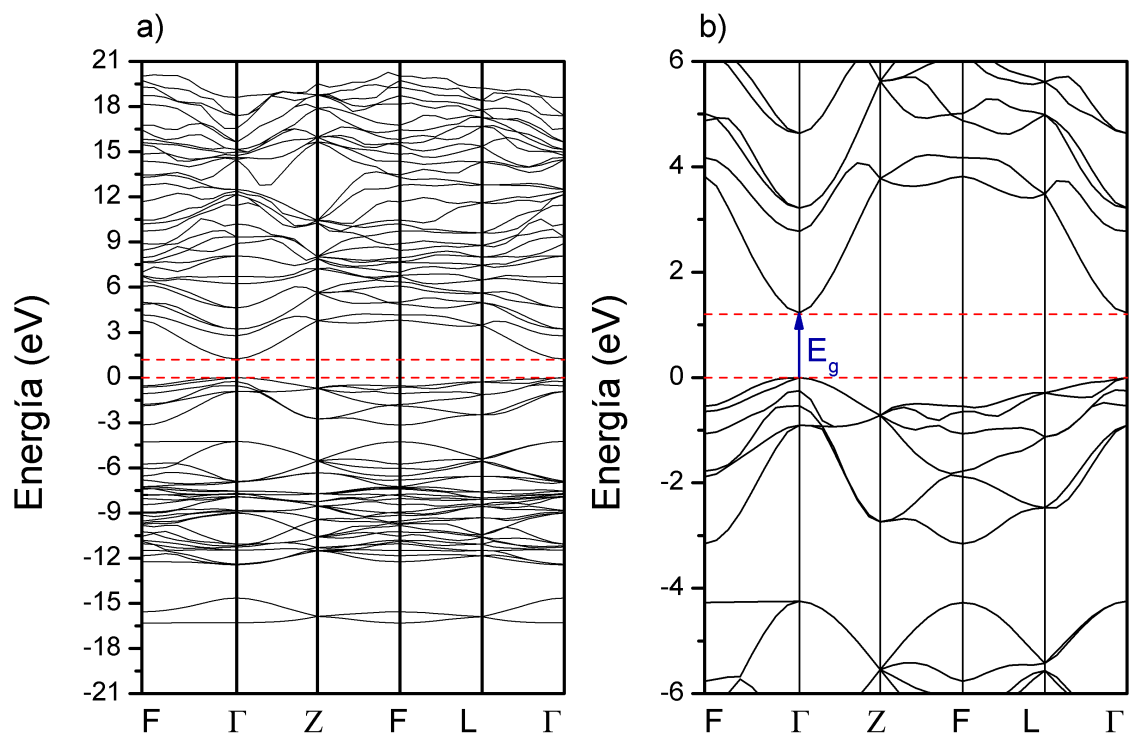


Fig. 4.5: Estrutura de Bandas para o BiFeO_3 utilizando o PW-91. a) Estrutura completa. b) Região da estrutura de bandas ampliada, onde $E_g = 1,6\text{eV}$ é a energia do *bandgap*. Fonte: Autor.

Capítulo 5

Conclusão

A DFT foi apresentada desde seus pilares iniciais, que são os Teoremas de HK, e enunciando seu resultado principal: a energia é um funcional único da densidade eletrônica. Logo após, as equações de Kohn-Sham foram deduzidas, com o intuito de fazer uso computacional do resultado de HK. E, ficou mostrado, que ambas as teorias podem ser estendidas para o formalismo de spin-densidade, facilitando escrever o funcional da energia total em função da direção dos spins.

Os vários tipos de funcionais que são utilizados para aproximar a energia de troca-correlação foram discutidos, abordando suas vantagens e desvantagens para cada tipo de sistema, ainda como sua construção histórica. E, inserido na parte computacional do DFT, foi mostrado as vantagens de se utilizar a expansão em Ondas Planas para os orbitais de KS no caso de sólidos.

Para consolidar o uso do DFT, esse foi aplicado, por meio do *CASTEP*, a Ferrita de Bismuto para a obtenção da sua estrutura de bandas. Pela análise dessa, usando o GGA-PW-91, podemos concluir que o BiFeO_3 se comporta como um semicondutor e apresentou uma transição eletrônica direta no ponto Γ da Zona de Brillouin. O valor teórico foi $E_g = 1,6$ eV. Esse diverge em aproximadamente 60% do valor experimental. Porém, valores aproximados já foram reportados usando métodos semelhantes de DFT. Isso indica que os cálculos realizados no presente trabalho não foram precisos suficientes e/ou não foi levado em conta termos importantes para a descrição correta da amostra.

Portanto, uma análise mais completa da amostra necessita ser feita para que seja obtido um valor da energia do *bandgap* que seja condizente com o experimento. E, futuramente, fazer uso do DFT para o cálculo de outras propriedades óticas e eletrônicas do BiFeO_3 .

Bibliografia

- [1] D Albrecht et al. “Ferromagnetism in multiferroic BiFeO₃ films: a first-principles-based study”. Em: *Physical Review B* (2010).
- [2] DN Astrov. “Magnetoelectric effect in chromium oxide”. Em: *Sov. Phys. JETP* (1961).
- [3] Pio Baettig, Claude Ederer e Nicola A Spaldin. “First principles study of the multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, polarization, and magnetic ordering temperature”. Em: *Physical Review B* (2005).
- [4] MS Bernardo. “Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: a review”. Em: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* (2014).
- [5] Peter Blaha et al. “Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems”. Em: *Computer Physics Communications* (1990).
- [6] Kieron Burke et al. “The abc of dft”. Em: *Department of Chemistry, University of California* (2007).
- [7] Klaus Capelle. “A bird’s-eye view of density-functional theory”. Em: *Brazilian Journal of Physics* (2006).
- [8] Gustau Catalan e James F Scott. “Physics and applications of bismuth ferrite”. Em: *Advanced materials* (2009).
- [9] Eberhard Engel e Reiner M Dreizler. *Density functional theory*. Springer, 2013.
- [10] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira e Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [11] S Fusil et al. “Magnetoelectric devices for spintronics”. Em: *Annual Review of Materials Research* (2014).
- [12] Jessica Hermet. “Theoretical study of protonic conduction in Gd-doped BaCeO₃: an electrolyte for fuel cell”. Tese de dout. Ecole Centrale Paris, 2013.
- [13] Nicola A Hill. *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* 2000.

-
- [14] Pierre Hohenberg e Walter Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. 1964.
- [15] Walter Kohn e Lu Jeu Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. Em: *Physical review* (1965).
- [16] Axel Lubk, S Gemming e NA Spaldin. “First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite”. Em: *Physical Review B* (2009).
- [17] Jean-Michel Moreau et al. “Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study”. Em: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1971).
- [18] P Ravindran et al. “Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃”. Em: *Physical Review B* (2006).
- [19] GA Smolenskii. “Ferroelectrics of the oxygen-octahedral type with layered structure”. Em: *Sov. Phys.-Solid State* (1961).
- [20] Nicola A Spaldin e Warren E Pickett. “Computational design of multifunctional materials”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* (2003).
- [21] Nicola A Spaldin e Rammamoorthy Ramesh. “Advances in magnetoelectric multiferroics”. Em: *Nature Materials* (2019).
- [22] Matjaz Valant, Anna-Karin Axelsson e Neil Alford. “Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃”. Em: *Chemistry of Materials* (2007).
- [23] Hai Wang et al. “First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO₃”. Em: *Solid State Communications* (2009).
- [24] JBNJ Wang et al. “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures”. Em: *Science* (2003).