

Discussão do Óxido de Níquel em Aproximações L(S)DA e GGA

S. A. de S. Farias¹; M. Lalic¹

¹Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

fariassas@gmail.com

(Recebido em 31 de julho de 2008; aceito em 29 de agosto de 2008)

Métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm como objetivo investigar várias propriedades microscópicas dos sólidos. Hoje, eles são capazes de tratar cristais com defeitos, superfícies, interfaces, moléculas biológicas, além do que, investigar fenômenos como semicondutividade, magnetismo, supercondutividade, interações hiperfinas, transições ópticas, correlações eletrônicas entre outras. Esses métodos necessitam de algumas aproximações para serem utilizados em cálculos práticos, a mais simples destas é a aproximação da densidade local de spin (LSDA) que é baseada na suposição de que sistemas eletrônicos podem ser localmente representados por um gás de elétrons uniforme. Uma extensão da densidade local é a aproximação do gradiente generalizado (GGA) que, em modelagem de interações eletrônicas efetivas, leva em conta sistemas não homogêneos. O presente trabalho discutirá a aplicação das aproximações L(S)DA e GGA em sistemas com fortes correlações coulombianas, mais especificamente o óxido de níquel (NiO), sendo realizado pela análise da densidade de estado eletrônico em ambas as aproximações.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, óxido de níquel, GGA, LSDA.

Methods based on the theory of Density Functional Theory of (DFT) are designed to investigate various properties of microscopic solids. Today, they are capable of dealing with crystal defects, surfaces, interfaces, biological molecules, beyond that, as investigate semiconductivity phenomena, magnetism, superconductivity, hiperfinas interactions, transitions optical, electronic correlations among others. These methods require some approaches to be used in practical calculations, the simplest of these is the approach of the local density of spin (LSDA), which is based on the assumption that electronic systems can be locally represented by a gas of uniform electrons. An extension of local density approximation of the gradient is widespread (GGA) which, in modeling of effective electronic interactions, takes into account not homogeneous systems. This work discuss the implementation of approaches LSDA and GGA in systems with strong correlations the coulomb, more specifically the nickel oxide (NiO), being conducted by the analysis of the electron density of state in both approaches.

Keywords: Density Functional Theory , nickel of oxide, GGA, L(S)DA

1. INTRODUÇÃO

O ponto inicial do problema quântico de muitos corpos está no hamiltoniano do sistema de elétrons e núcleos interagindo eletromagneticamente:

$$H = T_n + H_e \quad (01)$$

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (02)$$

em (01) T_n representa a energia cinética de k núcleos do sistema, a segunda componente de H é o hamiltoniano eletrônico H_e , em (02), descrito pela energia cinética de n -elétrons (T_e), a interação entre elétrons e núcleos (V_{n-e}), a interação elétron-elétron (V_{e-e}), e o potencial eletrônico núcleo-núcleo (V_{n-n}).

O primeiro passo para resolver esse problema de muitos corpos é desacoplar os movimentos dos núcleos e dos elétrons, isso é realizado pela aproximação de Born-Oppenheimer, que fatora a função de onda total Ψ_a numa função de onda nucleônica Ψ_{ik}^n e uma função de onda eletrônica Ψ_k^e .

$$\Psi_{a \equiv i,k}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = \Psi_{ik}^n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k) \Psi_k^e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \quad (03)$$

a última função de onda depende das posições nucleônicas parametricamente, de modo a termos a seguinte equação de Schrödinger.

A DFT foi formalmente estabelecida em 1964 devido aos dois teoremas de Hohenberg e Kohn [1]. O primeiro teorema afirma que existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, e o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ para um sistema de muitos elétrons.

O segundo teorema alega que a energia no estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$ e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.

A energia funcional total no estado fundamental, é da forma :

$$E[\rho] = \left\langle \underbrace{\psi[\rho] | T + W | \psi[\rho]}_{F_{HK}} \right\rangle + \langle \psi[\rho] | V_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (04)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (05)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o mesmo funcional densidade para átomos, moléculas e sólidos, desde que W , em todos os casos é a repulsão coulombiana entre elétrons, é um funcional universal e não depende do potencial externo.

Para que a DFT tenha valor prático é preciso implementar uma aproximação para o funcional desconhecido:

$$F_{HK}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_0[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (06)$$

o primeiro termo corresponde a repulsão coulombiana dos elétrons (termo de Hartree). O segundo, a energia cinética de um sistema eletrônico não interagente, e o último é denominado potencial de troca e correlação. A parte da energia cinética interagente está contida no desconhecido potencial de troca e correlação.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn indica a possibilidade de determinar a densidade do estado fundamental de um sistema de muitas partículas por uma equação variacional:

$$\delta(E[\rho]) = 0. \quad (07)$$

Substituindo (06) em (05) e aplicando a condição (07), resulta em:

$$\int d^3r \delta\rho(\vec{r}) \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \right\} = 0 \quad (08)$$

Os termos dos potenciais entre chaves, na expressão (08), são análogos aos da energia total de um sistema eletrônico não interagente em que os elétrons se movem em um potencial efetivo,

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}). \quad (09)$$

Aqui o potencial de troca e correlação está sendo definido por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (10)$$

É importante ressaltar, que a analogia com o sistema de elétrons não interagentes só foi possível graças à transformação escolhida para o termo de energia cinética, isto é, devido à transferência dos efeitos de muitos corpos para o potencial de troca e correlação. O hamiltoniano desse sistema fictício é:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}). \quad (11)$$

Denominado por hamiltoniano de Kohn e Sham.

A densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$, pode ser obtida achando-se autovalores e autovetores do H_{KS} , isto é, resolvendo-se formalmente as equações do tipo de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (12)$$

Para, então, calcular:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (13)$$

O potencial efetivo depende da densidade, $\rho(\vec{r})$, a qual depende de $\psi_i(\vec{r})$ que deverão ser encontradas. Para resolver este problema utiliza-se o procedimento autoconsistente que consiste em construir densidades ρ_{n-1} , para montar o hamiltoniano H_{KSn} [2]. Resolvendo o problema de autovalores e autovetores, o resultado é um conjunto de autofunções, ψ_n , do qual a nova densidade, ρ_n , pode ser determinada. Como predominantemente $\rho_{n-1} \neq \rho_n$, a densidade de carga recém calculada é misturada com a anterior e essa combinação passa a ser a nova densidade. Esse procedimento continuará até que a densidade não mude de um ciclo para o outro, isto é, $\rho_{n-1} = \rho_n$. Quando essa condição for atingida temos a densidade que minimiza a energia e conseqüentemente o problema será resolvido.

As equações de Kohn e Sham [2] demonstram que é possível transformar um problema de muitos corpos em vários de um único corpo que se move num potencial efetivo, determinando apenas a densidade do estado fundamental. Com esse esquema, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. A complexidade do problema real de muitos corpos foi transferida para o potencial de troca e correlação, desconhecido.

2. POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

A aproximação usual para obter o termo desconhecido de correlação e troca é o da Densidade Local (LSDA) ou um aperfeiçoamento desse último, denominada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Elas foram desenvolvidas para um gás de elétrons e homogêneo.

Na L(S)DA, divide-se o sistema de elétrons real (que é não homogêneo) em células muito pequenas, nas quais, a densidade $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ no volume da célula são constantes (para \vec{r} pertencente ao volume da célula). Assim, em cada uma dessas células pode-se utilizar a expressão para o gás de elétrons homogêneos e interagentes, tornando o efeito da troca e correlação localizado. O funcional de troca e correlação sempre pode ser escrito como $E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(\vec{r}) (\epsilon_x(\rho(\vec{r})) - \epsilon_c(\rho(\vec{r}))) d^3r$, no qual E_x é o funcional de troca (gerado pelo princípio de exclusão de Pauli) e E_c é o de correlação (que engloba o funcional energia cinética de correlação). Usando a L(S)DA no gás de elétrons, o funcional de troca pode ser obtido diretamente; enquanto no caso do funcional de correlação não se conhece sua forma. Mas, isso é contornado por cálculos de Monte Carlo Quântico.

A densidade de um sistema real é não homogênea, variando espacialmente. Assim, pode-se propor uma melhoria ao funcional de troca e correlação da L(S)DA, tentando representar tal variação nas adjacências do volume. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca e correlação que não depende apenas da densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também do módulo do seu gradiente $(|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|, |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2, \nabla^2\rho(\vec{r})$ e etc). Esse é o método GGA que de forma geral é mais apurado que a LDA. O funcional é escrito como: $E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|) d^3r$, no qual ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por volume.

Por meio de muitos resultados para o estado sólido com a L(S)DA e as GGA's podem-se tirar as seguintes conclusões [3]:

1. L(S)DA

- i) a energia total de superfícies metálicas é menor que a experimental;
- ii) a energia de troca é subestimada entre 15 % a 20 % e a de correlação pode ser superestimada em até 100 %;
- iii) quase todos íons negativos leves mostram-se instáveis;
- iv) nos óxidos de metais de transição os *gaps* de energia são da ordem de 100 % menores em relação aos resultados experimentais;

2. GGA

- i) melhoram os resultados para átomos leves, bem como, seus compostos;
- ii) as propriedades dos metais de transição com elétrons 3d são aprimoradas;
- iii) nos óxidos de metais de transição a LDA prediz comportamento metálico, enquanto o GGA, em alguns casos um estado fundamental isolante. Mas, em geral, as energias dos *gaps* são subestimadas em relação aos resultados experimentais;

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, construímos uma supercélula de óxido de níquel com oito átomos de níquel e oito átomos de oxigênio (Ni_8O_8). Os parâmetros de rede foram: $a = b = c = 15,854$ u.a. e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a descrição cristalográfica: 5225_Fm-3m, raios de *muffin-tin* (R_{MT}) iguais a 2,3 u.a. para o Ni e 1,65 u.a. para o O, oito pontos k 's na primeira zona de Brillouin, fator de mistura de 20 % em esquema Broyd, e R-MT*K-MAX de 6.00.

A densidade de estados do óxido de Níquel em aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi obtida com convergência em distância de 0,0009417 u.a., em energia de -25536,632084 Ry, e em momento magnético total de spin por célula de 15.40019.

A densidade de estados do óxido de Níquel em aproximação da densidade local de spin (LSDA) foi obtida com convergência em distância de 0,0098824 u.a., em energia de -25490,440295 Ry, e em momento magnético total de spin por célula de 6,18204.

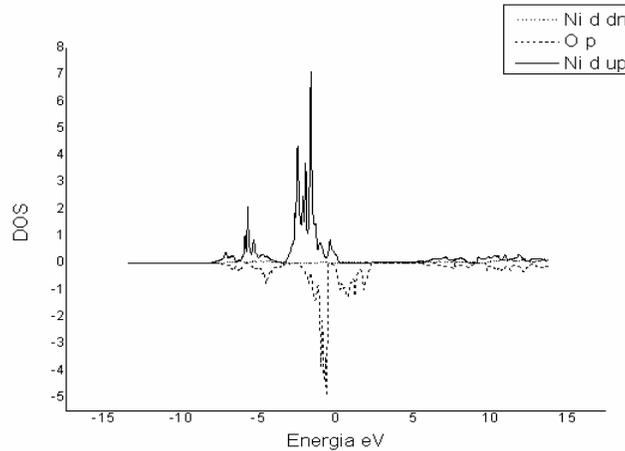


Figura 1: Densidade de estados para óxido de níquel em aproximação GGA

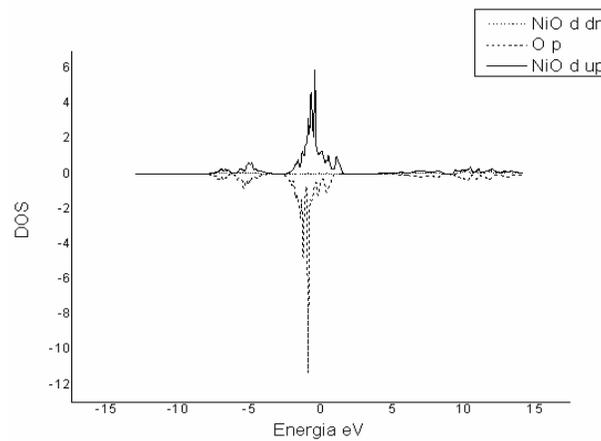


Figura 2: Densidade de estados para óxido de níquel em aproximação LDA

Analisamos as bandas d com spins up e down do níquel e a banda p do oxigênio.

4. CONCLUSÃO

Os resultados em ambas as aproximações mostram elétrons depositados no nível de Fermi sem gap de banda, estando em desacordo com resultados experimentais que aponta para um gap de 4,3 eV [4], porém a convergência em aproximação GGA atinge menor energia que em aproximação L(S)DA, sendo portanto mais satisfatória.

A discrepância entre as simulações e os resultados experimentais é devido a falha na descrição de elementos fortemente correlacionados, caso do Nd, com as aproximações L(S)DA e GGA, justificado a utilização do parâmetros de Hubbard e de troca, além do que, a escolha da energia de linearização é muito dificultada para elementos fortemente correlacionados, devido ao “achatamento” dos orbitais.

-
1. HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
 2. KOHN, W.; SHAM, L. J. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
 3. PERDEW, J.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, A. K.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FILHAIS, C.. *Physical Review B*, v. 46, n. 11 p. 6671-6687, 1992.
 4. LEE, G.; OH, S. J., *Physical Review B*, v 43, 14674, 1991.