

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_R^+ & 0 & D_1 & D_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & h'^+ & D_{12} & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ D_1 & D_{12} & h_R^- & 0 & tz_1 & tz_{21} & 0 & 0 & \dots \\ D_{12} & D_2 & 0 & h'^- & tz_{21} & tz_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & tz_1 & tz_{21} & h_R^+ & 0 & D_1 & D_{12} & \dots \\ 0 & 0 & tz_{21} & tz_2 & 0 & h'^+ & D_{12} & D_2 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 & D_{12} & h_R^- & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{12} & D_2 & 0 & h'^- & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

$D_{12}(\vec{k}) = (D_{012} + M_{12}k^2)I_{2 \times 2}$, como mencionado antes este pode ser entendido como a massa de Dirac e termos da massa Newtoniana, devido aos seus impactos sobre a estrutura de banda; e $tz_{21} = tz_{21}I_{2 \times 2}$ é tunelamento entre duas BCs adjacentes. A seguir, mostraremos os impactos provocados sobre as dispersões de bandas para 1 e 2 BCs devido à inclusão desses parâmetros.

5.4.1 Estrutura de bandas para uma única bicamada-Rashba com inclusão de tunelamento quântico entre estados helicoidais e não helicoidais

Nesta seção, mostraremos os efeitos provocados sobre a estrutura de banda para uma bicamada-Rashba pela adição do parâmetro D_{12} . Este parâmetro corresponde ao tunelamento quântico finito entre os estados helicoidais (h_R^+ e h_R^-) e não helicoidais (h'^+ e h'^-). Com isso, o Hamiltoniano para uma única BCR pode ser expresso da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m^*} & \alpha_R & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} & 0 \\ \alpha_R & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} \\ 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & D_{12} & 0 & D_2 \\ D_1 & 0 & D_{12} & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & -\alpha_R & 0 & 0 \\ 0 & D_1 & 0 & D_{12} & -\alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 \\ D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 \\ 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} \end{pmatrix},$$

em que, $D_{12}(\vec{k}) = (D_{012} + M_{12}k^2)I_{2 \times 2}$. Como mencionado anteriormente, o objetivo desse modelo efetivo é reproduzir estruturas de bandas que melhor concordem as obtidas via primeiros

princípios. Para isso, os valores de D_{012} e M_{12} devem ser: $-0,1 \text{ eV}$ e $-1 \text{ eV\AA}$, respectivamente. A partir da figura 5.5, percebemos que a influência do parâmetro D_{12} para reprodução da estrutura mais adequada do sistema em questão é sutil.

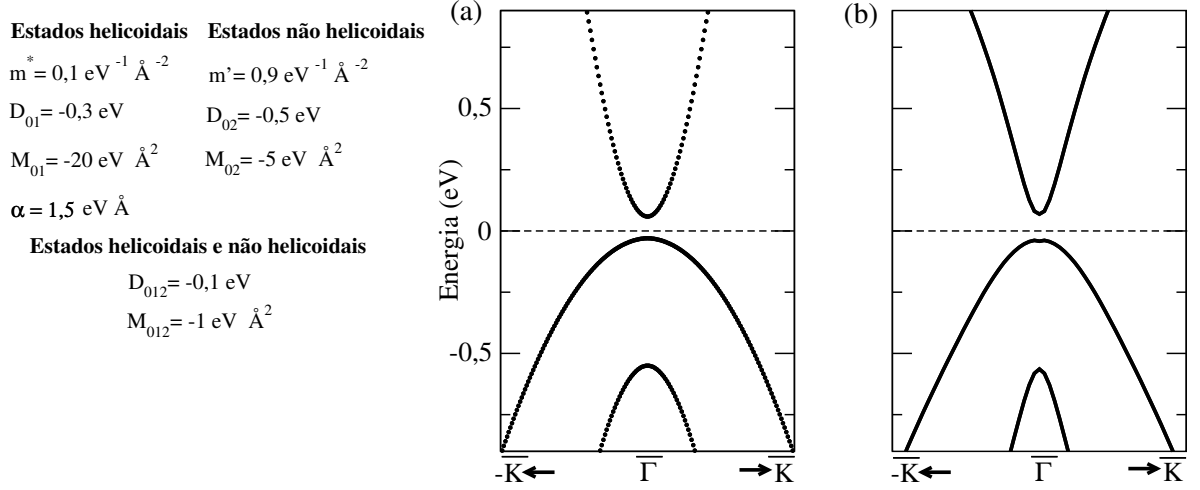


Figura 5.5: Estruturas de bandas para duas BCRs (a) via modelo efetivo (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. A direita estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.

5.4.2 Estrutura de bandas para duas bicamadas-Rashba com inclusão de tunelamento quântico entre estados helicoidais e não helicoidais

Nesta seção mostraremos os efeitos provocados sobre a estrutura de banda para duas bicamadas-Rashba pela adição do parâmetro D_{12} . Os detalhes sobre estes parâmetros já foram mencionados anteriormente. Com isso, o Hamiltoniano para este sistema pode ser expresso da seguinte maneira:

Para reproduzir a estrutura de banda que melhor concorde a obtida via primeiros princípios, os valores de D_{012} e M_{12} devem ser os mesmos utilizados na seção anterior para uma única BCR e o *hopping* de elétrons entre BCs (t_{z12}) será $-0,05 \text{ eV}$. Podemos observar na estrutura de bandas da figura 5.6(a), que a inclusão do tunelamento quântico finito (D_{12}) na solução do Hamiltoniano 5.4.2 promove uma reprodução melhor da estrutura de bandas obtida via primeiros princípios. Com isso, concluímos que a influência desse parâmetro é proporcional ao aumento do número de BCs.

$$H = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m^*} & \alpha_R & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_1 & 0 & D_{12} & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & -\alpha_R & 0 & 0 & tz_1 & 0 & tz_{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_1 & 0 & D_{12} & -\alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & tz_1 & 0 & tz_{21} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & tz_{21} & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & tz_{21} & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & tz_1 & 0 & tz_{21} & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & \alpha_R & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & tz_1 & 0 & tz_{21} & \alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & tz_{21} & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & tz_{21} & 0 & tz_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 & D_{12} & 0 & D_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} & 0 & \frac{k^2}{2m^*} & -\alpha_R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 & 0 & D_{12} & -\alpha_R^+ & \frac{k^2}{2m^*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{12} & 0 & D_2 & 0 & 0 & 0 & \frac{k^2}{2m'} \end{pmatrix}.$$

Estados helicoidais	Estados não helicoidais
$m^* = 0,1 \text{ eV}^{-1} \text{Å}^{-2}$	$m' = 0,9 \text{ eV}^{-1} \text{Å}^{-2}$
$D_{01} = -0,03 \text{ eV}$	$D_{02} = -0,65 \text{ eV}$
$M_1 = -20 \text{ eV}^2 \text{Å}$	$M_2 = -5 \text{ eV}^2 \text{Å}$
$tz_1 = -0,9 \text{ eV}$	$tz_2 = -0,4 \text{ eV}$
$\alpha = 4,5 \text{ eVÅ}$	
Estados helicoidais e não helicoidais	
$D_{12} = -0,08 \text{ eV}$	
$M_{12} = -1 \text{ eV}^2 \text{Å}$	
$tz_{21} = -0,05 \text{ eV}$	

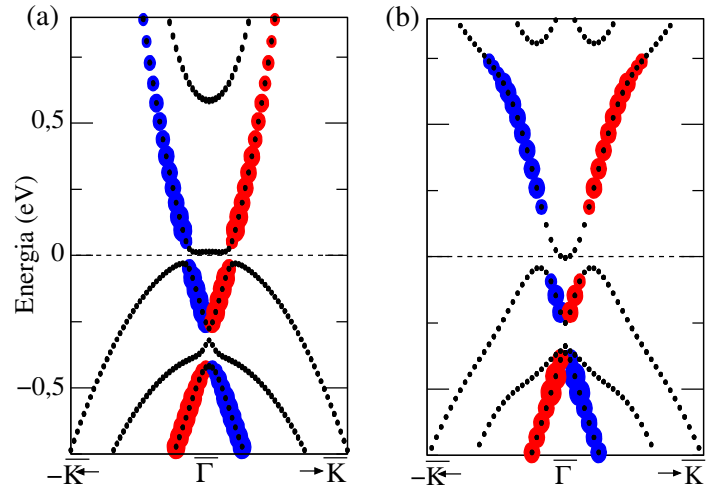


Figura 5.6: Estruturas de bandas para duas BCRs (a) via modelo efetivo (b) utilizando cálculos de primeiros princípios. A direita estão representados os valores utilizados na diagonalização do Hamiltoniano. A linha tracejada é o nível de Fermi.

6 *Conclusões Gerais*

Em nosso trabalho, realizamos um estudo teórico de sistemas confinados através de cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Nos sistemas foram analisadas: (i) as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas de pontos quânticos de InAs dopados com Mn embebidos em nanofios de InP, e como estas propriedades se modificam através de dois tipos de confinamento quântico e (ii) a influência dos efeitos de confinamento quântico sobre as propriedades topológicas de filmes ultrafinos e nanofitas de Bi(111).

Para os pontos quânticos, os resultados obtidos mostram que a estabilidade ferromagnética destas nanoestruturas dopadas com Mn dependem dos efeitos de confinamento quântico, apresentando um acoplamento ferromagnético mais forte que o *bulk* e nanofios de InAs, e este é ainda maior que o GaMnAs. A estabilização da fase magnética ocorre devido ao forte acoplamento antiferromagnético de troca p-d entre os estados $3d^5$ e o buraco ligado à impureza magnética. O acoplamento magnético nestas estruturas é de curto alcance com uma forte interação Mn-Mn intra pontos quânticos e um fraco acoplamento inter pontos quânticos.

Para os filmes ultrafinos de Bi(111), além de cálculos de primeiros princípios também utilizamos um modelo de baixa energia para analisar as propriedades topológicas destas nanoestruturas ao longo do eixo hexagonal c . Os resultados via cálculos de primeiros princípios evidenciam que os filmes ultrafinos de Bi(111) mesmo se tratando de sistemas 2D, suas texturas de spin indicam uma topologia não trivial 3D. Contudo, simplesmente o aparecimento de estados de superfície spin-polarizados na forma de um cone 2D nas estruturas de bandas não é condição suficiente para classificá-las como um isolante topológico 3D. Com isso, utilizamos o modelo de baixa energia para explicar a particular textura de *spin* destas estruturas. Este modelo baseia-se num formalismo teórico para demonstrar que um isolante topológico 3D pode ser construído artificialmente a partir do empilhamento de bicamadas com acoplamento SO tipo Rashba opostos em camadas adjacentes.

Para as nanofitas de Bi(111), mostramos que algumas propriedades importantes dos estados

de borda deste isolante topológico 2D podem ser significativamente alteradas através da adsorção de hidrogênios nas bordas destas estruturas. Dentre estas propriedades estão o aumento da velocidade de Fermi em uma ordem de magnitude. Além disso, as texturas de spin dos estados da borda são significativamente modificadas.

APÊNDICE A – Teoria do Funcional da Densidade

A.1 Introdução

Neste tese, utilizamos cálculos *ab initio* que baseiam-se nas leis fundamentais da mecânica quântica. Os métodos de primeiros princípios objetivam a determinação das propriedades fundamentais da matéria associados ao Hamiltoniano fundamental, sem qualquer forma de parametrização, sendo assim considerado teoricamente puro. Este método possui um alto nível de confiabilidade nos resultados obtidos.

Naturalmente, sabemos que este método possui suas limitações. Estas limitações são decorrentes do grande número de interações entre os constituintes dos sistemas limitando a investigação a sistemas pequenos. As interações entre elétrons e núcleos são do tipo Coulombianas, onde as forças produzidas pelas mesmas são de longo alcance. Com isso, estas interações de todos os elétrons entre si e com os núcleos não podem ser desprezadas.

Para determinar as propriedades eletrônicas dos sistemas analisados neste trabalho, utilizamos um dos métodos de primeiros princípios mais conhecidos que é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT-do inglês "*Density Functional Theory*").

Neste capítulo, descreveremos brevemente sobre algumas das principais técnicas utilizadas na DFT, que permitiram uma evolução significativa no conhecimento das propriedades físicas de materiais.

A.2 A equação de Schrödinger e a aproximação de Born-Oppenheimer

O principal objetivo no estudo das propriedades da matéria utilizando mecânica quântica é resolver a equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo para muitos corpos:

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E_t\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N), \quad (\text{A.1})$$

em que $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano para um sistema molecular com M núcleos e N elétrons na ausência dos campos elétrico e magnético. Sabe-se que as interações entre elétrons e núcleos são do tipo Coulombianas, consequentemente as forças produzidas por estas interações são de longo alcance. Com isso, as interações de todos os elétrons entre si e com os núcleos não podem ser desprezadas. Desta forma, o Hamiltoniano, em unidades atômicas é escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.2})$$

onde, M_A é a massa do núcleo, r_{iA} é a distância do elétron i ao núcleo A , r_{ij} é a distância do elétron i ao elétron j e R_{AB} é a distância entre os núcleos. Na Equação A.2, os dois primeiros termos representam as energias cinéticas de elétrons e núcleos, respectivamente; enquanto que os dois termos seguintes representam as energias de interação elétron-núcleo e elétron-elétron e o último termo representa a energia de interação núcleo-núcleo.

No entanto, resolver a equação A.1 para um sistema de N partículas com 3N incógnitas possui um alto grau de complexidade. Com isso, serão necessárias aproximações para viabilizar o seu emprego em sistemas reais. Para isso utilizou-se a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), que será descrita a seguir.

A equação de Schrödinger pode ser simplificada, se aproveitarmos a diferença significativa entre a massa dos núcleos e elétrons. Mesmo, no mais leve de todos os núcleos, a massa do próton é 1800 vezes maior que a do elétron. Com isso, sabe-se que os núcleos se movem muito mais devagar que os elétrons. Logo, a consequência prática disso é que, de um ponto de vista extremo podemos considerar que os elétrons se deslocam num campo de núcleos fixos. Então, supondo que os núcleos estão fixos no espaço e não se movem, sua energia cinética será considerada nula e a energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo uma mera constante. Como resultado, o Hamiltoniano representado na equação A.2 reduz-se ao chamado Hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_{el}$, a seguir:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.3})$$

A solução da equação de Schrödinger com o $\hat{H}_{el}$ é a função de onda eletrônica Ψ_{el} com energia eletrônica E_{el} . Ψ_{el} dependerá somente das coordenadas dos elétrons e as coordenadas dos núcleos serão mostradas parametricamente e não explicitamente em Ψ_{el} . Onde, a energia total, E_{tot} , será a soma de E_{el} e a constante do termo de repulsão nuclear, $E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$. Logo,

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}, \quad (\text{A.4})$$

e

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nuc}. \quad (\text{A.5})$$

A partir de agora, consideraremos somente o problema eletrônico das equações A.3 e A.4 e o subscrito "el" será descartado.

A função de onda Ψ em si não é um observável, sua interpretação física somente pode ser associada ao quadrado da mesma. Consequentemente,

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (\text{A.6})$$

representa a probabilidade dos elétrons 1, 2, ..., N serem encontrados simultaneamente em torno dos pontos $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$. Os elétrons são partículas indistinguíveis, logo, esta propriedade não deve mudar se as coordenadas de quaisquer dois elétrons (aqui i e j) são trocadas, ou seja,

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2. \quad (\text{A.7})$$

Assim, as duas funções diferem apenas por um número complexo unimodular $e^{i\phi}$. Isto pode ser observado somente em duas possibilidades na natureza:

1. As duas funções de onda são idênticas (função de onda simétrica, aplicada à partículas com *spin* inteiro ou nulo, nomeadamente *bósons*);
2. A troca conduz à uma mudança de sinal (função de onda antissimétrica, aplicada a partículas em que o *spin* é a metade do inteiro, nomeadamente *férmions*).

Os elétrons são férmions com *spin* $\frac{1}{2}$ e Ψ é antissimétrica com relação a troca de coordenadas espaciais e *spin* de quaisquer dois elétrons. Logo,

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N). \quad (\text{A.8})$$

Em breve encontraremos a consequência deste princípio de antissimetria que representa na mecânica quântica a generalização do princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado). Uma consequência lógica da interpretação da probabilidade da função de onda é que a integral da equação A.6 será 1. Em outras palavras, a probabilidade de encontrar os N elétrons em qualquer lugar do espaço dever ser exatamente igual a 1,

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1. \quad (\text{A.9})$$

Para satisfazer a equação anterior a função de onda deve ser normalizada.

A.3 O princípio variacional

Para resolver a equação de Schrödinger para um sistema arbitrário, primeiramente deve-se selecionar o operador Hamiltoniano específico para o sistema em questão. Com isso, devemos conhecer aquelas partes do Hamiltoniano $\hat{H}$ que são específicas do sistema. A equação A.3 revela que precisamos conhecer o número de elétrons do sistema, N, e o seu potencial externo V_{ext} . Este último, é determinado através das posições e cargas de todos os núcleos no sistema. O restante das partes, tais como o operador energia cinética ou a repulsão elétron-elétron são independentes do sistema analisado. No segundo passo, precisamos encontrar as autofunções Ψ_i e os autovalores correspondentes E_i de $\hat{H}$. Uma vez que Ψ_i são determinadas, todas as propriedades de interesse podem ser obtidas pela aplicação de operadores apropriados à função de onda. Infelizmente, esta informação é de quase nenhuma relevância prática, pois somente para poucos sistemas atômicos e moléculas a solução exata da equação Schrödinger é conhecida.

Contudo, a situação não é totalmente desanimadora. Existe uma "receita" para se aproximar sistematicamente a função de onda Ψ_i a do estado fundamental Ψ_0 (estado de menor energia). Este é o *princípio variacional*, o qual detém uma posição muito importante em todas as aplicações da mecânica quântica.

Na mecânica quântica, o valor esperado de um dado observável representado pelo operador $\hat{O}$ utilizando qualquer função de onda Ψ_N normalizada é dado por

$$\langle O \rangle = \langle \Psi_N | \hat{O} | \Psi_N \rangle. \quad (\text{A.10})$$

O princípio variacional afirma que o valor de energia, E_N , encontrado através da equação A.11 será um superior vinculado à verdadeira energia do estado fundamental,

$$\langle \Psi_N | \hat{H} | \Psi_N \rangle = E_N \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.11})$$

A igualdade anterior vale se e somente se Ψ_N é igual a Ψ_0 .

Antes de continuarmos façamos uma breve pausa, pois nas equações A.10 e A.11 encontramos pela primeira vez o principal conceito matemático da DFT. As equações A.10 e A.11 são chamados de funcionais, pois as mesmas atribuem um valor a E_N a fim de se determinar uma função Ψ_N . Dito de uma forma diferente podemos dizer que um funcional é uma função cujo seu argumento também é uma função.

Para diferenciar um funcional de uma função por escrito, temos que a função geralmente emprega parênteses para o argumento. Daí, $f(x)$ é uma função da variável x , enquanto que $F[f]$ é um funcional da função f . Logo, os valores esperados do operador $\langle \hat{O} \rangle$ na equação A.10 são funcionais e dependem da função Ψ_N inserida.

Retornando ao princípio variacional, a estratégia para encontrar o estado fundamental e sua respectiva função de onda, Ψ_0 , deve ser o seguinte: é preciso minimizar o funcional $E[\Psi]$, pesquisando através de todas as n funções aceitáveis.

A função que fornecer a menor energia será Ψ_0 e sua respectiva energia E_0 será a do estado fundamental. Daí,

$$E_0 = \min_{\{\Psi\}} E[\Psi] = \min_{\{\Psi\}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{A.12})$$

$\{\Psi\}$ indica que Ψ é uma das n funções de onda permitidas. Entretanto, realizar uma pesquisa com todas as n funções não é uma tarefa muito fácil, contudo podemos aplicar o princípio variacional para todos os subconjuntos de todas as funções possíveis. Normalmente escolhem-se estes subconjuntos de tal maneira que a minimização da equação A.12 possa ser feita em algum esquema algébrico, seu resultado será a melhor aproximação para a função de onda exata que pode ser obtida para um subconjunto particular. Um exemplo típico desta aproximação é a de *Hartree Fock*, onde um subconjunto consiste de todos os produtos antissimétricos (determinante de Slater) composto de n' orbitais de spin.

A.4 Teoria do Funcional da Densidade

No ano de 1964, o norte-americano de origem austríaca Walter Kohn publicou em parceria com seu aluno francês Pierre Hohenberg, o trabalho "*Inhomogeneous Electron Gas*" (HOHENBERG; KOHN, 1964), onde foi apresentada uma proposta para cálculos de energia total que baseou-se não em funções, mas na densidade eletrônica. No entanto, havia problema em se determinar a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, na prática. A resposta a essa dificuldade chegou no ano seguinte no trabalho de Kohn e Lu Sham intitulado "*Self-consistent equations including exchange and correlations effects*" (KOHN; SHAM, 1965). Estes dois artigos são a base da DFT.

Resumidamente, a DFT transforma a equação de Schödinger de N elétrons com função de onda de $3N$ variáveis em uma equação que depende da densidade eletrônica com apenas três variáveis.

Teorema A.1 (*Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn*) *O potencial externo, V_{ext} , sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ (HOHENBERG; KOHN, 1964).*

Prova: Considere dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} que diferem por mais de uma constante e ambos darão origem à uma mesma densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, associada com os correspondentes estados fundamentais não degenerados de N partículas. Os dois potenciais externos citados acima pertencem aos dois Hamiltonianos, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$. Estes Hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ originam duas diferentes funções de onda do estado fundamental, Ψ e Ψ' , e suas respectivas energias E_0 e E'_0 , sendo $E_0 \neq E'_0$. Da seção anterior sabemos que, $\hat{V}_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow \hat{V}'_{ext}$. Como mencionado anteriormente, Ψ e Ψ' são diferentes, contudo Ψ' pode ser usada como uma função teste de $\hat{H}$. Utilizando o princípio variacional

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (\text{A.13})$$

como os dois Hamiltonianos diferem somente pelo potencial externo,

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle. \quad (\text{A.14})$$

A densidade eletrônica e o potencial externo com relação ao elétrons devido às cargas nucleares Z_α são dados por:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle, \quad (\text{A.15})$$

e

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} -\frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} = \sum_i v(\vec{r}_i), \quad (\text{A.16})$$

R_α e r_i são as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente. O termo Z_α é a carga nuclear do átomo α . Daí,

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{A.17})$$

ou ainda,

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \Psi^* \Psi \quad (\text{A.18})$$

$$= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (\text{A.19})$$

Utilizando o resultado da equação A.19 em A.14 segue:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r})[v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]d^3r. \quad (\text{A.20})$$

Se repetirmos o procedimento para $\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$ temos:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r})[v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]d^3r. \quad (\text{A.21})$$

Somando as equação A.20 e A.21 temos que: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Logo, percebemos que a equação anterior é falsa, isto conclui a afirmação de que não podem haver dois V_{ext} diferentes capazes de fornecer a mesma densidade eletrônica. Em outras palavras, a densidade do estado fundamental determina unicamente o potencial externo.

Teorema A.2 (*Teorema de Hohenberg-Kohn*) A energia do estado fundamental $E_0(\rho)$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata (HOHENBERG; KOHN, 1964),

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.22})$$

Prova: Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade de um determinado estado (este estado não pode se tratar do estado fundamental). Considere que a densidade do estado fundamental ρ_0 provém do Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$. Então,

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \Psi \neq \Psi_0 \Rightarrow E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \Psi = \Psi_0 \Rightarrow E = E_0.$$

Em outras palavras, o teorema afirma que $E[\rho(\vec{r})]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$ e seu valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Reescrevendo a equação A.22 de outra forma temos:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{A.23})$$

ou ainda,

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (A.24)$$

Na equação anterior $F[\rho(\vec{r})]$ é denominado funcional universal de $\rho(\vec{r})$, e este independe do potencial externo $v(\vec{r})$. Reescrevendo a equação anterior para o estado fundamental temos:

$$E[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle. \quad (A.25)$$

Sabendo que ρ_0 e ρ determinam Ψ_0 e Ψ , respectivamente. E ainda, considere que ρ_0 e ρ são determinados por algum potencial externo, logo, podemos aplicar o teorema variacional, daí

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (A.26)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (A.27)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (A.28)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \text{ c.q.d.} \quad (A.29)$$

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, o estado de menor energia corresponde a densidade eletrônica ρ_0 , e qualquer aproximação ρ aplicada ao funcional de energia provocará um resultado acima do esperado, ou seja, $E[\rho_0] < E[\rho]$.

No entanto, a demonstração deste teorema é válida somente para estados não degenerados. Entretanto, apesar das evidências existia a dúvida quanto a validade para estados degenerados. Esta foi respondida por Capelle e seus colaboradores (CAPELLE; ULLRICH; VIGNALE, 2007) que provaram que os teoremas também eram válidos para estados degenerados.

A.5 A equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn garantem a possibilidade de estudar um sistema utilizando a densidade eletrônica como variável básica. No entanto, esses teoremas não estabelece um procedimento para obtenção das energias. Com isso, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram um conjunto de equações, nomeadamente equações de Kohn-Sham (KS), em que um sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de partículas não intera-

gentes submetidas a um potencial arbitrário que reproduz as condições de um sistema interagente. Essa mudança é feita, considerando que em ambos os sistemas a densidade eletrônica é a mesma.

A partir das equações de Kohn-Sham é possível encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental. Na aproximação de KS, a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes T da equação A.23 será dividida em duas partes: uma delas representa a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, T_N , e a outra a energia de correlação V_C . O segundo termo da equação A.23 representa a interação elétron-elétron, V_{ee} , e esta será também dividida em duas partes: V_H e V_{EX} . Em que, V_H é o termo que descreve a interação Coulombiana entre elétrons (potencial de Hartree) e V_{EX} é o termo de troca.

Logo, a equação A.23 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E[\rho] = T_N[\rho] + V_C[\rho] + V_H[\rho] + V_{EX}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{A.30})$$

e ainda, juntando o segundo e o quarto termo da equação A.30, ou seja, $V_{EXC}[\rho] = V_{EX}[\rho] + V_C[\rho]$ temos que a equação anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_N[\rho] + V_H[\rho] + V_{EXC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{A.31})$$

ou seja,

$$E[\rho] = T_N[\rho] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r})v_{EXC}(\vec{r})d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{A.32})$$

Acima temos um funcional que está associado a um sistema de elétrons não interagentes entre si, pois $T_N[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. O termo $V_{EXC}[\rho]$ é mais complicado, pois nele estão contidas todas as informações excluídas de outros termos. A condição de mínimo para o funcional de energia $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$ deve ser restrita, pois existe um vínculo tal que a carga eletrônica total seja fixa, ou seja,

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N. \quad (\text{A.33})$$

em que N é o número de elétrons.

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange e incluindo o vínculo do número de elétrons, o funcional será minimizado da seguinte forma

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \quad (\text{A.34})$$

sendo μ o potencial químico do sistema e o multiplicador de Lagrange.

Para encontrar o mínimo da equação anterior, temos que fazer as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica. Logo,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (\text{A.35})$$

Para facilitar a compreensão das equações de Kohn-Sam, analisaremos primeiramente o caso para N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Com isso, a equação A.32 é reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_N[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{A.36})$$

ou

$$E[\rho] = T_N[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.37})$$

Agora substituiremos a equação A.37 em A.35, e em seguida minimizaremos a equação obtida. Daí,

$$\frac{\delta T_N[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (\text{A.38})$$

em que T_N é escrito da seguinte maneira:

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \Psi_i^* \nabla \Psi_i d\vec{r}, \quad (\text{A.39})$$

e ρ_0 é a densidade do estado fundamental para um sistema não interagente, $\rho_0 = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$. A solução da equação A.38 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para um única partícula, logo:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla + V_{ext}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (\text{A.40})$$

A energia do estado fundamental será dada pela soma dos autovalores, por conseguinte:

$$E[\rho_0] = T_N[\rho_0] + \int \rho_0 v(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (\text{A.41})$$

Voltando ao caso anterior, substituiremos A.32 em A.35. Daí,

$$\left\{ T_N[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) v_{EXC}[\rho] d\vec{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (\text{A.42})$$

O processo de minimização da equação anterior levará a seguinte expressão:

$$\frac{\delta T_N[\rho_0]}{\delta \rho_0} + v(\vec{r}) + \frac{\delta v_{EXC}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu = 0. \quad (\text{A.43})$$

As equações A.38 e A.43 diferem apenas pelo potencial externo V_{ext} na equação A.38 e na equação A.43 por um potencial externo dado por:

$$v_{KS} = v(\vec{r}) + \frac{\delta V_{EXC}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (\text{A.44})$$

onde, por definição $v_{EXC} = \frac{\delta V_{EXC}[\rho_0]}{\delta \rho_0}$. O potencial mencionado na equação anterior é conhecido

como potencial de Kohn-Sham.

Por conseguinte, a equação de uma única partícula para um sistema de elétrons não interagentes será dado por:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} + v_{KS}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i \quad (\text{A.45})$$

em que,

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.46})$$

As expressões A.44, A.45 e A.46 são conhecidas como equações de Kohn-Sham, as autofunções $\Psi_i(\vec{r})$ são os Kohn-Sham os orbitais de Kohn-Sham e E_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

Observando a equação A.46, percebemos que esta não pode ser resolvida sem prévio conhecimento de $\Psi(\vec{r})$, e ainda, para construirmos $v_{KS}(\vec{r})$ é necessário conhecer ρ_0 que depende de $\Psi_i(\vec{r})$. Portanto, a solução da equação A.45 trata-se de um cálculo autoconsistente.

O processo na DFT para a determinação da densidade do estado fundamental está representado na figura A.1. Primeiramente atribui-se um valor arbitrário para a densidade eletrônica, $\rho_0(\vec{r})$, esta determina um potencial arbitrário, $v_{KS}(\vec{r})$, que por sua vez determina um autovalor de energia, E_i , e os correspondentes autoestados que geram uma nova densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Em seguida, compara-se $\rho(\vec{r})$ com $\rho_0(\vec{r})$, se $\rho(\vec{r}) \approx \rho_0(\vec{r})$, então $\rho(\vec{r})$ é a densidade procurada, caso contrário o ciclo recomeça novamente.

A DFT é uma teoria exata, capaz de incorporar os efeitos de troca e correlação por completo. A perda da correlação e da antissimetria das funções de onda devido ao mapeamento por um sistema de partículas independentes, é considerada no termo da energia de troca-correlação como um funcional da densidade. A dependência desse termo com a densidade não é conhecido exatamente até agora, por isso devemos tratá-lo por meio de aproximações. Claramente o problema da DFT agora é encontrar boas aproximações para o termo de troca-correlação E_{EXC} .

Para resolver as equações de Kohn-Sham alguns métodos foram elaborados com o decorrer do tempo. De um modo geral, os métodos são divididos em dois grupos: os de pseudopotenciais e o APW (do inglês "*Augmented Plane Waves*"). No primeiro, somente os elétrons mais afastados do núcleo atômico são considerados explicitamente no cálculo, já no segundo todos

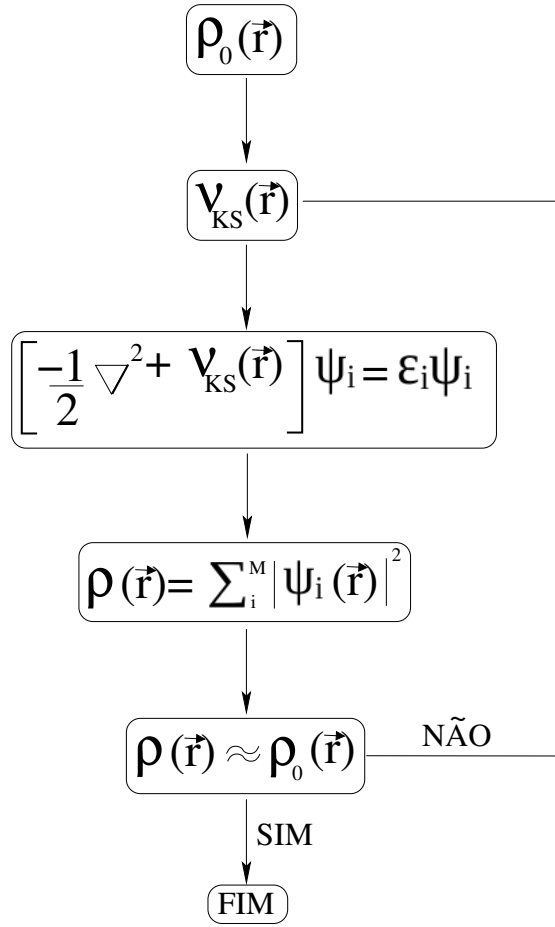


Figura A.1: Esquema de Kohn-Sham

os elétrons do sistema podem ser tratados e, se este for o caso, estes métodos são chamados de métodos AE (*All Electrons*). A seguir nas próximas seções mostraremos com mais detalhes estes métodos.

A.6 Aproximações para o termo de troca e correlação

Como mencionado na seção anterior, a implementação prática da DFT via equação de Kohn-Sham necessita de aproximações para o termo de troca-correlação. Em cálculos *ab initio* as aproximações mais utilizadas para este termo são: da densidade local (do inglês "*Local Density Approximation*") e do gradiente generalizado (do inglês "*Gradient Generalized Approximation*").

A.6.1 Aproximação da densidade local

A primeira das aproximação para a energia de troca e correlação, foi proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo que foi descrito o conjunto de equações auconsistentes (KOHN; SHAM, 1965). O procedimento consiste na aplicação local da energia de troca-correlação do gás de elétrons homogêneo. A energia de troca (v_{EX}) por unidade de volume é dada por:

$$v_{EX}^h(\rho) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3}, \quad (\text{A.47})$$

de tal forma que queremos:

$$V_{EX}^{LDA}[\rho] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}. \quad (\text{A.48})$$

Já para a energia de correlação V_C , não há forma analítica conhecida, porém existem aproximações obtidas através de simulação de Monte Carlo Quântico (CEPERLEY; ALDER, 1980). Contudo, independente da parametrização temos:

$$V_{EXC}[\rho] \approx V_{EXC}^{LDA}[\rho] = \int v_{EXC}^h(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.49})$$

em que, $v_{EXC}^h = v_{EX}^h + v_C^h$. Com isso o potencial de troca-correlação pode ser determinado da seguinte maneira:

$$V_{EXC}^{LDA}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta v_{EXC}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (\text{A.50})$$

Na equação A.49, V_{EXC} é obtida através da integral em cada ponto do espaço da energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo (v_{EXC}) multiplicada pela densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$. Com isso, esta aproximação é adequada para descrever sistemas, em que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. A partir dessa informação a LDA falha ao descrever sistemas que apresentem inomogeneidades na distribuição eletrônica.

A.6.2 Aproximação do gradiente generalizado

Com o intuito de superar a limitação da LDA, devido a não homogeneidade da densidade eletrônica no espaço, foi desenvolvida a GGA. Esta aproximação considera, além da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no ponto $\vec{r}$, o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(\vec{r})$ neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Logo, o termo de troca-correlação é escrito como:

$$V_{EXC}^{GGA}[\rho] = \int v_{EXC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (A.51)$$

Ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único $v_{EXC}[\rho(\vec{r})]$ correto, na GGA existem diferentes parametrizações para $v_{EXC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ que originam funcionais diferentes. A parametrização GGA mais usual é a desenvolvida por Perdew *et al.* em (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

A.7 Teoria do pseudopotencial

Analisando a configuração de um átomo ilustrado na figura A.2, percebemos que no centro se localiza o núcleo atômico circundado por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais afastados sem encontram os elétrons de valência que são ligados mais fracamente ao núcleo atômico. Com isso as propriedades dos sólidos dependem mais desses elétrons.

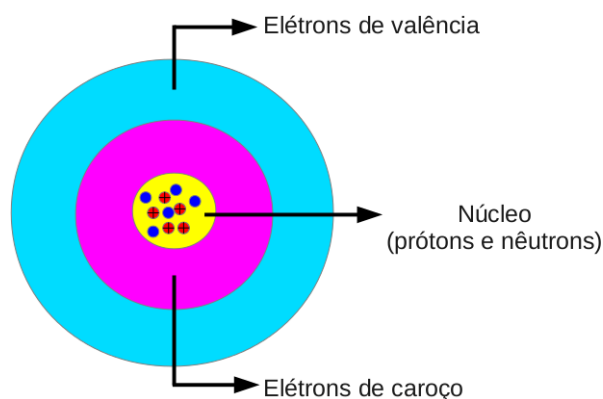


Figura A.2: Figura ilustrativa de um átomo hipotético

A partir dessa informação serão utilizadas pseudofunções de onda, que corresponderão somente aos elétrons de valência, pois sabemos que os elétrons de caroço não participam das ligações químicas e o caroço permanece inalterado em diferentes ambientes químicos.

O método dos pseudopotenciais tem como objetivo principal simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial atuando em pseudofunções de valência. Nesta aproximação, a energia total é obtida através da substituição da densidade eletrônica total pela de valência e o potencial externo pelo pseudopotencial.

Consideraremos que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos sejam divididos em dois tipos: os de caroço e os de valência, como ilustrado na figura anterior. Contudo, sabemos que os elétrons da camada de valência são responsáveis pelas ligações químicas, uma aproximação razoável é considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. Com esta separação, o potencial a que os elétrons de valência estão submetidos pode ser pensado como um potencial mais suave, já que os elétrons de caroço blindam o potencial nuclear.

Um pseudopotencial é construído de tal maneira que ele seja suave, contudo, continue reproduzindo o potencial coulombiano real a partir de um dado raio, nomeadamente de raio de corte (r_c). Analogamente, as pseudofunções de onda devem ser suaves e sem nós na região próxima do núcleo e devem coincidir com as funções de onda reais, além do raio de corte. Na figura A.3 está representado esquematicamente uma pseudofunção de onda (pseudopotencial) e a correspondente função de onda real (potencial real).

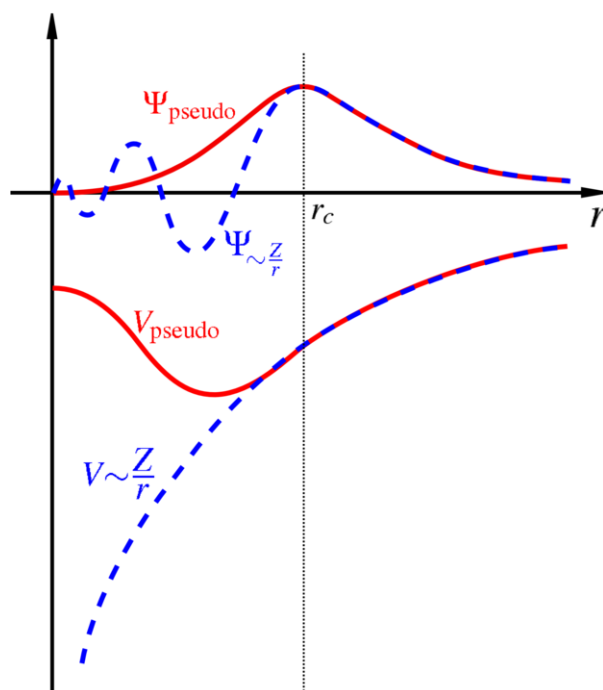


Figura A.3: Esquema comparativo entre uma função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e a pseudofunção de onda (linha sólida) e entre o potencial real (linha tracejada) e o pseudopotencial (linha sólida). Figura retirada do site Wikipédia.

A primeira proposta de separação eletrônica foi proposta por Herring em 1940 (HERRING, 1940), esta consistia em descrever a função de onda real da valência atômica $|\Psi\rangle$ como uma função de onda suave $|\Phi\rangle$ mais uma combinação linear de estados de caroço $|\Phi_c\rangle$, de forma que $|\Phi\rangle$ seja ortogonal aos estados de caroço. Então,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle. \quad (\text{A.52})$$

A função de onda real apresenta muitos nós próximos à origem, contudo, a função de onda suave $|\Phi\rangle$ tem como característica principal o fato de ser mais suave que a função de onda real.

Devido a ortogonalidade entre a função de onda real e a combinação dos estados de caroço, temos que:

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi_c \rangle = 0. \quad (\text{A.53})$$

Os coeficientes b_c podem ser determinados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle \Phi'_c | \Psi \rangle &= \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + \sum_c b_c \langle \Phi'_c | \Phi_c \rangle \\ 0 &= \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + \sum_c b_c \delta_{c',c} \\ 0 &= \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + b_c \end{aligned}$$

finalmente,

$$b_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle. \quad (\text{A.54})$$

Substituindo a equação A.54 em A.52, tem-se:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle. \quad (\text{A.55})$$

O método de Herring apresentava alguns problemas, como por exemplo: a dificuldade de

convergência do sistema e a complexidade dos termos de ortogonalização. A partir dessas dificuldades Phillips *et al.* em 1959 (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959), e mais tarde Austim *et al.* em 1962 (AUSTIN; HEINE; SHAM, 1962) mostraram que era possível através de um método menos complexo conhecido como pseudopotencial determinar os mesmos autovalores da equação de Kohn-Sham proposto por Herring.

Em um cristal, uma função de onda suave pode ser convenientemente representada por ondas planas, este método ficou conhecido como "Ortogonalized Plane Waves"(OPW). Phillips *et al.* demonstraram que as OPW podiam ser obtidas a partir de um potencial repulsivo ($\hat{V}_R$), em que este cancelaria parcialmente o potencial atrativo dos caroços ($\hat{V}_c$) dando origem a um potencial efetivo ($\hat{V}_{ef}$) menos atrativo denominado pseudopotencial ($\hat{V}_{PS}$).

A função de onda Ψ satisfaz a equação de Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (\text{A.56})$$

$$(\text{A.57})$$

$$\hat{T} + \hat{V}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (\text{A.58})$$

em que, $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{V}$ é o potencial efetivo sentido pelos elétrons e Ψ é a função de onda real.

Substituindo A.52 e A.53 em A.56, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \hat{H}(|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle) &= \varepsilon(|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle - \langle \Phi_c | \Phi \rangle) \\ \hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle - \langle \Phi_c | \Phi \rangle \\ \hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle \\ \hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle \\ (\hat{H} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c |) |\Phi\rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle \end{aligned}$$

em que, $|\Phi\rangle$ é uma pseudofunção de onda suave. Tem-se que $\varepsilon > \varepsilon_c$ e $\sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c |$ é um termo de potencial repulsivo ($\hat{V}_R$), de modo que $\hat{V} + \hat{V}_R = \hat{V}^{PS}$, sendo $\hat{V}^{PS}$ um pseudopotencial,

logo, a equação A.58 ficará da seguinte maneira:

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle. \quad (\text{A.59})$$

A equação anterior nos mostra que o hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{PS}$ aplicado à uma pseudofunção de onda suave $|\Phi\rangle$ apresenta o mesmo autovalor do hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ aplicado à função de onda real $|\Psi\rangle$. Austin *et al.* mostram que a forma do pseudopotencial não é única.

O termo repulsivo V_R do pseudopotencial aplicado à pseudofunção de onda $|\Phi\rangle$ pode ser representado da seguinte forma:

$$\hat{V}_R|\Phi\rangle = \sum_c \langle F_c|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c|\Phi\rangle \quad (\text{A.60})$$

em que, F_c é uma função arbitrária, tal que, expandindo a pseudofunção de valência Φ_v numa base formada por autoestados completos, para autoestados de valência $|\Psi_v\rangle$ e estados de condução $|\Psi_c\rangle$, e ainda, utilizando a forma geral de pseudopotencial da equação A.60, tem-se que a pseudofunção de onda $|\Phi_v\rangle$ será dada por:

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Phi_c\rangle, \quad (\text{A.61})$$

de modo que,

$$\hat{H}^{PS}|\Phi_v\rangle = \varepsilon_v|\Phi_v\rangle, \quad (\text{A.62})$$

ou seja, apresenta o mesmo autovalor que $\hat{H}|\Psi_v\rangle = \varepsilon_v|\Psi_v\rangle$. Isto prova a não unicidade na forma do pseudopotencial. Entretanto, ainda era trabalhoso a ortogonalização simultânea de Ψ e Φ , e consequentemente havia dificuldade na construção de uma pseudofunção de onda com região de valência igual à função de onda real. Outro problema estava no fato do pseudopotencial ser muito repulsivo próximo da origem, o que implica num semelhança com a equação de Schrödinger.

Na literatura existem vários métodos para construção de pseudopotenciais e os mesmos são divididos em dois grupos: (1) pseudopotenciais empíricos e (2) pseudopotenciais de primeiros

princípios. O primeiro envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais reproduzem algum conjunto de dados experimentais. O segundo é construído através da resolução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, na literatura a segunda opção é mais utilizada, particularmente nos trabalhos de Bachelet *et al.* (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982) e de Troullier *et al.* (TROULLIER; MARTINS, 1991). Estes são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada.

A.8 O método *Augmented Plane Waves*

O método APW foi desenvolvido em 1937 por Slater (SLATER, 1937), neste todos os elétrons do sistema podem ser tratados. O potencial periódico é suposto esféricamente simétrico dentro de esferas contendo os átomos (i), e constante fora das esferas na região intersticial (ii), na figura A.4 estão ilustradas as regiões (i) e (ii). Dentro das esferas a função de onda é expandida em harmônicos esféricos e soluções radiais da equação de Schrödinger, e fora das esferas a função de onda é expandida em ondas planas. As duas equações devem ser contínuas no raio de corte. Assim, a função de onda total será uma combinação de funções localizadas próximas aos núcleos e funções envelope na região intersticial, devendo ser contínua na interface entre as duas regiões. Estes tipos de métodos são chamados AE (do inglês "*All Electrons*").

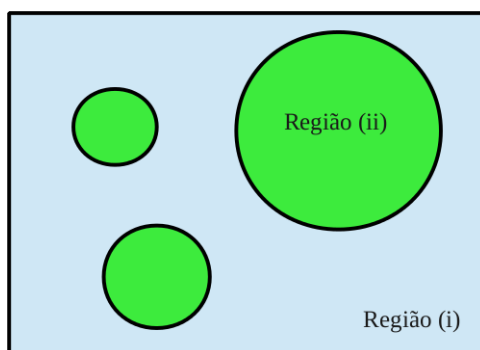


Figura A.4: Imagem representativa de como o cristal é dividido no método APW. As esferas verdes representam a região ao redor do núcleo. A região azul ao redor das esferas representam o interstício ou região intersticial.

A.9 O método *Projector Augmented Waves*

O método PAW (do inglês "*Projector Augmented Plane Waves*") foi desenvolvido em 1994 por Blöch com o objetivo de melhorar o cálculo de estrutura via DFT. Seu formalismo é um pouco diferente dos métodos descritos anteriormente, pois ele possui as vantagens numéricas

dos métodos de pseudopotenciais mantendo informações sobre o comportamento nodal correto das funções de onda dos elétrons de valência, assim como nos métodos APW. Na verdade, ele é um método APW exatamente como descrito na seção anterior, contudo utiliza pseudofunções de onda para facilitar os procedimentos numéricos tal como nos métodos de pseudopotenciais.

O objetivo do método PAW consiste na divisão da função de onda em duas partes: a primeira são as funções envelope dentro de uma esfera de raio r e a outra parte é a pseudofunção fora desta esfera. Para $r = r_c$ (sendo r_c o raio de corte), as funções envelope e as pseudofunções são iguais, isso ocorre devido a continuidade da função de onda. Adicionalmente, r_c deve ser escolhido de tal maneira que não existam mais nodos na função de onda radial a partir deste valor de raio. Esta esfera de raio r_c é chamada região de *augmentation* Ω_I .

No método PAW a função de onda de todos os elétrons (também chamada de AE) é composta por três partes:

$$|\Psi_i\rangle = \underbrace{|\tilde{\Psi}_i\rangle}_{\text{ondas planas}} + \underbrace{\sum_q |\phi_q\rangle \langle \tilde{p}_q | \tilde{\Psi}_i\rangle - \sum_q |\tilde{\phi}_q\rangle \langle \tilde{p}_q | \tilde{\Psi}_i\rangle}_{\text{augmentation}}. \quad (\text{A.63})$$

onde i é o índice da banda e $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ é conhecida como pseudofunção de onda, e este pode ser estendido por todo espaço através da expansão de ondas planas. As pseudofunções de onda descrevem a parte suave das funções de onda longe do núcleo atômico (região intersticial) e as funções *augmentation* descrevem as propriedades das funções de onda próximas aos núcleos. Estas são construídas através da combinação linear das funções dos átomos (funções de onda AE parciais $|\phi_q\rangle$ e pseudofunções $|\tilde{\phi}_q\rangle$) dentro das esferas de *augmentation* Ω_I . As expansões dos coeficientes são obtidas a partir do produto escalar entre as funções $\langle \tilde{p}_q |$ e as pseudofunções de onda. O termo q refere-se aos sítio atômicos I e n é o número de ondas parciais por momento angular em cada sítio I , ou seja, $q = \{I, l, m, n\}$. As funções de onda parciais $|\phi_q\rangle$ são soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado.

Para obter a função de onda total (AE) $|\Psi_i\rangle$ com fortes oscilações dos núcleos atômicos, a partir de uma função suave e computacionalmente adequada $|\tilde{\Psi}_i\rangle$, deve ser feita uma transformação linear, tal que esta recupere o caráter nodal de $|\Psi_i\rangle$ na região definida por uma esfera centrada em cada átomo com raio r_c (Ω_I), logo:

$$|\Psi_i\rangle = \hat{T} |\tilde{\Psi}_i\rangle, \quad (\text{A.64})$$

onde,

$$\hat{T} = 1 + \sum_q [|\phi_q\rangle - |\tilde{\phi}_q\rangle] \langle \tilde{p}_q|. \quad (\text{A.65})$$

Daí,

$$|\Psi_i\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle + \sum_q [|\phi_q\rangle - |\tilde{\phi}_q\rangle] \langle \tilde{p}_q | \tilde{\Psi}_i \rangle \quad (\text{A.66})$$

$$\underbrace{|\Psi_i\rangle}_{|\Psi\rangle} = \underbrace{|\tilde{\Psi}_i\rangle}_{|\tilde{\Psi}\rangle} + \underbrace{\sum_q |\phi_q\rangle \langle \tilde{p}_q | \tilde{\Psi}_i \rangle}_{\sum_q |\Psi_q\rangle} - \underbrace{\sum_q |\tilde{\phi}_q\rangle \langle \tilde{p}_q | \tilde{\Psi}_i \rangle}_{\sum_q |\tilde{\Psi}_q\rangle} \quad (\text{A.67})$$

sendo esta idêntica a equação A.63 mencionada anteriormente.

O primeiro termo do lado direito da equação anterior é a pseudofunção de onda suave, que é igual à função de onda total (AE) fora das esferas. Os dois últimos termos servem para recuperar o comportamento nodal da função de onda total na região próxima aos núcleos.

No método PAW, para os elétrons de caroço os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula tem a mesma forma da equação , logo:

$$|\Psi^c\rangle = |\tilde{\Psi}^c\rangle + \sum_q |\phi^q\rangle - \sum_q |\tilde{\phi}^c\rangle. \quad (\text{A.68})$$

aqui c refere-se aos estados de caroço e $|\Psi_c\rangle$ e $|\tilde{\Psi}^c\rangle$ são as funções de onda de caroço total e suave, respectivamente. Utilizando a informação que os coeficientes das funções de onda parciais são iguais a unidade para os estados de caroço, logo, não é necessário determinar as funções projetoras. A partir disso, para os elétrons do caroço foi utilizada a aproximação dos elétrons congelados, nesta a densidade eletrônica do caroço é igual à de um átomo isolado.

As funções de onda suaves, ao invés das funções de onda total, desempenham papel de parâmetros variacionais no método PAW. Assim, os observáveis físicos serão obtidos a partir das funções de onda suaves, ou seja:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle, \quad (\text{A.69})$$

onde, i é o índice da banda e f_i é a ocupação para os i estados. Utilizando o operador auxiliar $\tilde{A} = T^t A T$ na equação A.69, tem-se:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \tilde{\Psi}_i | T^t A T | \tilde{\Psi}_i \rangle. \quad (\text{A.70})$$

Para operadores locais ou quase locais $\tilde{A}$ é dado pela seguinte expressão:

$$\tilde{A} = A + \sum_{q,l} |\tilde{p}_q\rangle [\langle \phi_q | A | \phi_l \rangle - \langle \tilde{\phi}_q | A | \tilde{\phi}_l \rangle] \langle \tilde{p}_l| = A + A^1 - \tilde{A}^1, \quad (\text{A.71})$$

os termos sobrescritos com (1) são definidos dentro da região Ω_l .

Incluindo os elétrons de caroço na equação anterior tem-se:

$$A = \tilde{A} + A^1 - \tilde{A}^1 + A^c, \quad (\text{A.72})$$

a partir desta a expressão geral obtida para o cálculo dos valores esperados no método PAW é dada por

$$A = \sum_i f_i \langle \tilde{\Psi}_i | A | \tilde{\Psi}_i \rangle + \sum_{q,l} \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{p}_q \rangle [\langle \phi_q | A | \phi_l \rangle - \langle \tilde{\phi}_q | A | \tilde{\phi}_l \rangle] \langle \tilde{p}_l | \tilde{\Psi}_i \rangle + \sum_i^{N_c} \langle \Psi^c | A | \Psi^c \rangle. \quad (\text{A.73})$$

A partir da equação anterior todos os observáveis podem ser determinados. Desta forma, os resultados apresentados nesta tese foram obtidos utilizando-se a equação anterior.

A.10 Detalhes computacionais

Nossos cálculos, foram realizados no âmbito da DFT implementado no código computacional VASP (*Vienna Ab initio Package Simulation*)(KRESSE; HAFNER, 1993). VASP é um

programa que calcula a energia total do sistema utilizando bases de ondas planas na expansão das funções de onda dos estados eletrônicos de valência e a interação entre os elétrons de valência e o caroço iônico são tratadas dentro do método PAW. Agora, apresentaremos algumas particularidades dos parâmetros utilizados para a realização dos cálculos de cada sistema:

- Para os pontos quânticos de InAs dopados com íons de Mn: a otimização da geometria foi obtida utilizando a aproximação LDA para o termo de troca e correlação. As propriedades eletrônicas e magnéticas foram determinadas utilizando a aproximação GGA, sendo esta mais precisa de acordo com dados experimentais. A zona de *Brillouin* foi mapeada por 10 pontos k de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de ondas planas com energias de corte de 350 eV. O cálculo DFT pode subestimar as correlações eletrônicas, especialmente para os íons de Mn. Então, incluímos a repulsão Coulombiana e a interação de *exchange* U e J para os orbitais d do Mn. Utilizamos os valores da literatura $U=4$ eV e $J=0,8$ eV (SHICK; KUDRNOVSKÝ; DRCHAL, 2004).
- Para o *bulk* e nanoestruturas de bismuto: foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado para tratar o termo de troca e correlação. A zona de *Brillouin* foi mapeada por 20 pontos k de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de ondas planas com energias de corte de 300 eV e 400 eV para o *bulk* e nanoestruturas de Bi, respectivamente.

A escolha das aproximações bem como os parâmetros utilizados para os procedimentos numéricos foram devidamente testados e convergidos. Vale salientar que os testes envolvendo a energia de corte mostraram que as quantidades físicas analisadas eram pouco sensíveis a um aumento de aproximadamente 200 eV do valor pré-estabelecido pelo código.