

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
INSTITUTO DE MATEMÁTICA, ESTATÍSTICA E FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

AUGUSTO NAZARENO SOARES COSTA

Descrição Estrutural e Eletrônica de Sistemas Baseados em Fe, Ni, Se e Te: por
intermédio das metodologias EHT e DFT.

Rio Grande

2020

AUGUSTO NAZARENO SOARES COSTA

**Descrição Estrutural e Eletrônica de Sistemas Baseados em Fe, Ni, Se e Te: por
intermédio das metodologias EHT e DFT.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Matemática, Estatística e Física, da Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Júnior

Rio Grande
2020

Ficha Catalográfica

C837d Costa, Augusto Nazareno Soares.

Descrição estrutural e eletrônica de sistemas baseados em Fe, Ni, Se e Te: por intermédio das metodologias EHT e DFT / Augusto Nazareno Soares Costa. – 2020.

84 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Física, Rio Grande/RS, 2020.

Orientador: Dr. Jorge Luiz Pimentel Júnior.

1. Simulação Computacional 2. Teoria do Funcional da Densidade 3. Teoria de Hückel Estendida 4. Estruturas de Bandas 5. Densidade de Estados 6. Ferro 7. Níquel 8. Selênio 9. Telúrio I. Pimentel Júnior, Jorge Luiz II. Título.

CDU 53

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

COSTA, Augusto Nazareno Soares. **Descrição Estrutural e Eletrônica de Sistemas Baseados em Fe, Ni, Se e Te:** por intermédio das metodologias EHT e DFT. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 28 de agosto de 2020.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Júnior Instituição: FURG
Orientador

Prof. Dr. Matheus Jatkoske Lazo Instituição: FURG
Membro

Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira Instituição: UFPEL
Membro

Suplentes

Prof. Dr. Cristiano Brenner Mariotti Instituição: FURG

Prof. Dr. Fabio Teixeira Dias Instituição: UFPEL

Dedico este trabalho aos meus pais e filhos, com gratidão por ter recebido seus apoios, carinhos e incentivos no decorrer deste ciclo que se fecha com esta escrita.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jorge, pelo apoio, atenção e principalmente pela amizade durante o processo de orientação e por me apresentar a uma paixão tricolor inexplicável.

Ao Prof. Dr. Cristiano, pelas contribuições de grandes relevâncias.

Ao Instituto de Matemática, Estatística e Física, pela oportunidade de realização do curso.

À Maby, minha amada mãe que me ensinou a ser forte e quando não consegui ser, estava presente para me ajudar a encontrar o melhor caminho.

Aos meus filhos Gustavo e Gabrieli, por entenderem minha ausência em busca de conhecimento.

À Ana Aurora, gratidão por seu apoio, carinho e presença ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Aos amigos do grupo do Whatsapp "Física - UFPa", pelos inúmeros momentos de descontrações.

À CAPES e CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

COSTA, Augusto Nazareno Soares. **Descrição Estrutural e Eletrônica de Sistemas Baseados em Fe, Ni, Se e Te** : por intermédio das metodologias EHT e DFT. 2020. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2020.

Este trabalho apresenta um estudo teórico nas fases tetragonais e hexagonais dos Sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe. Sabe-se que, uma pequena variação estequiométrica no sistema FeSe_{1-x} é responsável por alterar a estrutura cristalina de hexagonal para tetragonal, permitindo a estabilização da supercondutividade em $T_c = 8K$. O sistema FeTe com uma estrutura tetragonal equivalente a β -FeSe_{1-x}, não é supercondutor, mas o sistema FeSe_{0.5}Te_{0.5} é supercondutor com $T_c \sim 14 K$. Isto serve de motivação para o estudo dos sistemas nas fases tetragonais e hexagonais.

Os procedimentos adotados compreendem o desenvolvimento de um algoritmo na linguagem Python (versão 3.7) devido à implementação das condições de contorno que satisfazem as propriedades físicas de sistemas com características periódicas. Para tanto, é necessário verificar o funcionamento do modelo e as correções necessárias que permitam a obtenção da Energia de Fermi, Estrutura de Bandas e a Densidade de Estados dos sistemas estudados.

O principal resultado obtido foi a simulação da alta densidade de estados próxima à energia de Fermi que tem origem na banda semipreenchida do tipo d formada por interações Fe-Fe. Isso é importante pois são interações responsáveis pela formação de um estado magnético, conforme previsto na literatura.

Desta forma, conclui-se que a simulação computacional pode ser usada como uma ferramenta de tomada de decisão para a viabilidade de atividades experimentais que demandam custos e tempo.

Palavras-chave: Simulação Computacional, Teoria do Funcional da Densidade, Teoria de Hückel Estendida, Estruturas de Bandas, Densidade de Estados, Ferro, Níquel, Selênio e Telúrio.

ABSTRACT

COSTA, Augusto Nazareno Soares Costa. **Structural and Electronic Description in Systems Based on Fe, Ni, Se and Te:** using EHT and DFT methodologies. 2020
Dissertação (Mestrado) – Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2020.

This work presents a theoretical study on the tetragonal and hexagonal phases of the FeSe, FeTe, NiSe and NiTe Systems. A small stoichiometric variation in the FeSe_{1-x} composition is responsible for changing the crystalline structure from hexagonal to tetragonal structure, allowing the stabilization of superconductivity in T_c = 8 K. The FeTe system with a tetragonal structure equivalent to the β-FeSe_{1-x} phase is not superconducting, but the FeSe_{0.5}Te_{0.5} system is superconducting at T_c ~ 14 K. This serves as motivation for the study of systems in the tetragonal and hexagonal phases.

The procedures used include the development of an algorithm in the Python language (version 3.7) for the implementation of boundary conditions that satisfy the physical properties of systems with periodic features characteristics. Therefore, it is necessary to verify the model's functioning and the necessary corrections that allow obtaining the Fermi Energy, Band Structure and Density of State the studied systems.

The main result obtained was the simulation of the high density of states close to the Fermi energy, which originates in the type d semi-filled band formed by Fe-Fe interactions. This is important because they are interactions responsible for the formation of a magnetic state, as predicted in the literature.

Thus, it is concluded that the computer simulation can be used as a decision-making tool for the feasibility of experimental activities that demand costs and time.

Keywords: Computational Simulation, Density Functional Theory, Extended Hückel Theory, Band Structures, Density of State, Iron, Nickel, Selenium and Tellurium.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCS	Bardeen, Cooper e Schrieffer
BS	Estruturas de Bandas
CODATAISC	Committee on Data of the International Science Council
CPU	Central Process Unit
DFT	Teoria do Funcional Densidade
DOS	Densidades de Estados
E_F	Energia de Fermi
ETH	Método de Hückel Estendido
H_c	Campo Magnético Crítico
HF	Hartree-Fock
HTCS	Supercondutividade de Alta Temperatura Crítica
IDE	Integrated Development Environment
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics
J_c	Corrente Crítica
LDA	Aproximação de Densidade Local
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MQ	Mecânica Quântica
QMC	Quantum Monte Carlo
SCF	Método de Campo Autoconsistente
T_c	Temperatura Crítica
u.a.	Unidades Atômicas
UFPA	Universidade Federal do Pará
WH	Wolfsberg-Helmholz

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO 1	14
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 SISTEMAS BASEADOS EM FERRO, SELÊNIO E TELÚRIO	16
1.3 SISTEMAS BASEADOS EM NÍQUEL, SELÊNIO E TELÚRIO	18
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 INTRODUÇÃO	20
2.2 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	20
2.3 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	22
2.4 EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK	23
2.4.1 Determinante de Slater	24
2.4.2 A Aproximação de Hartree-Fock	25
2.5 MÉTODO SEMI-EMPÍRICO	26
2.5.1 Hückel Estendido	27
2.6 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE	29
2.6.1 <i>Aproximação da Densidade Local (LDA)</i>	31
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	33
3.1 INTRODUÇÃO	33
3.2 LINGUAGEM DE PROGRAMAÇÃO	34
3.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO COMPUTACIONAL	34
3.3.1 <i>EHT Aplicado a Sistemas Periódicos</i>	34
3.3.2 <i>DFT Aplicado a Sistemas Periódicos</i>	37
3.4 DESCRIÇÃO DO MATERIAL	41
3.5 ENTRADA DE DADOS	45
3.5.1 <i>Energia de Fermi</i>	46
3.5.2 <i>Estrutura de Bandas</i>	47

3.5.3 Densidade de Estados	48
3.5.4 Saída de Dados	49
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	51
4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS SISTEMAS ESTUDADOS	51
4.1.1 FeSe tetragonal	51
4.1.2 FeSe hexagonal	52
4.1.3 FeTe tetragonal	54
4.1.4 FeTe hexagonal	55
4.1.5 NiSe tetragonal	56
4.1.6 NiSe hexagonal	57
4.1.7 NiTe tetragonal	59
4.1.8 NiTe hexagonal	60
4.2 CÁLCULOS DOS SISTEMAS FeSe, FeTe, NiSe e NiTe	61
4.2.1 FeSe tetragonal	62
4.2.2 FeSe hexagonal	65
4.2.3 FeTe tetragonal	67
4.2.4 FeTe hexagonal	69
4.2.5 NiSe tetragonal	70
4.2.6 NiSe hexagonal	72
4.2.7 NiTe tetragonal	74
4.2.8 NiTe hexagonal	75
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO	77
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	81

INTRODUÇÃO

Esta produção exibe a análise teórica dos sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe nas fases tetragonais e hexagonais. Acredita-se que uma ínfima alteração estequiométrica no sistema FeSe_{1-x} é encarregada por modificar a estrutura cristalina de hexagonal para tetragonal, que é um fator importante para estabilizar a fase supercondutora na Temperatura Crítica em 8K. Porém o sistema FeTe não é supercondutor, mas o sistema $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5-x}, \text{Te}_x)$ é supercondutor com T_c máxima de 14 K, desde que $x=0,5$ (SALES, 2009). Em função disso, será discutido o estudo dos sistemas nas fases tetragonais e hexagonais.

No capítulo inicial, será feita uma breve discussão sobre supercondutores baseados em ferro que servem de motivação para o estudo da distribuição eletrônica. No capítulo 2, são descritos os métodos quânticos usados. O método de Hückel Estendido (ETH) que é um método semi-empírico derivado de Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional Densidade (DFT) tendo como bases as aproximações de densidade local (LDA) de troca e correlação.

O capítulo 3 descreve a metodologia da simulação por intermédio de linguagem de programação, construção do modelo computacional, descrição do material, entrada e saída de dados. O capítulo 4 é dedicado a descrever as propriedades estruturais dos Sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe (nas fases tetragonais e hexagonais) e os cálculos das Energias de Fermi (E_F), Estruturas de Bandas (BS) e Densidades de Estados (DOS). No capítulo 5, tem-se a análise dos resultados por EHT e DFT, das distribuições eletrônicas que caracterizam o tipo das bandas e das energias nos sistemas.

Por último, no capítulo 6, conclui-se que ambos os métodos apresentam resultados qualitativos semelhantes, exceto para as posições das bandas resultantes das interações Fe-Fe e Ni-Ni.

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

Em 1911, H. K. Onnes descobriu o fenômeno da supercondutividade (ONNES, 1913), descrito como a redução abrupta da resistividade elétrica de um material, tornando-se nula abaixo de uma certa temperatura, denominada de temperatura crítica (T_c). Alguns anos depois, em 1914, Onnes reportou outras importantes características inerentes aos materiais supercondutores, como a existência de uma densidade de corrente crítica (J_c) e de um campo magnético crítico (H_c) (DAHL, 1992).

Somente no ano de 1957, foi possível descrever o estado supercondutor, bem como realizar uma série de previsões sobre a sua estabilidade, a partir de uma teoria microscópica. A Teoria BCS (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957), em homenagem a Bardeen, Cooper e Schrieffer, prevê, dentre muitas características, a formação de pares de elétrons, denominados de pares de Cooper, a partir da interação elétron-fônon. Nessa perspectiva, os pares de Cooper desempenham um papel fundamental, pois apresentam um estado singleto de spins e momento resultante igual a zero e são responsáveis pela estabilização do estado supercondutor em uma gama de materiais hoje denominados de supercondutores convencionais.

No supercondutor convencional do tipo BCS, a interação de um campo magnético externo ($\vec{B} = \mu_0 H$) com os pares de Cooper, via efeito Zeeman, tem como consequência a quebra do par, devido ao aumento da energia de um elétron e da diminuição da energia do outro. Em função disso, ocorre a diminuição da T_c ou até mesmo a supressão do estado supercondutor. É importante destacar a influência de impurezas com propriedades magnéticas

na composição dos materiais supercondutores. Seus momentos magnéticos interagem com os momentos dos elétrons que compõem os pares de Cooper, e como resultado, podem quebrar os pares devido aos efeitos magnéticos pontuais que são responsáveis pela ruptura dos singletos de spins. Isto também provoca a redução da temperatura crítica ou a desestabilização de supercondutividade (ABRIKOSOV; GORKOV, 1961).

Contrariando a teoria BCS, em 1975 Fischer et al., publicaram a descoberta do estado supercondutor no composto $REMo_6S_8$ (onde RE= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) (FISCHER et al., 1975). A estrutura destes materiais contém íons magnéticos, constituindo, desta forma uma série de supercondutores não-convencionais, nos quais é frequente observar a coexistência entre magnetismo e supercondutividade.

A descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica (HTCS) no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), com T_c de 93 K (WU et al., 1987), permitiu que uma nova perspectiva de estudos fossem realizados. Uma série de materiais, denominada de cupratos supercondutores pela estrutura dotada de planos de cobre e oxigênio intercalados com átomos de metais e de terras-raras, permitiu o estudo da supercondutividade a partir da refrigeração com nitrogênio líquido, tornando assim a pesquisa mais acessível.

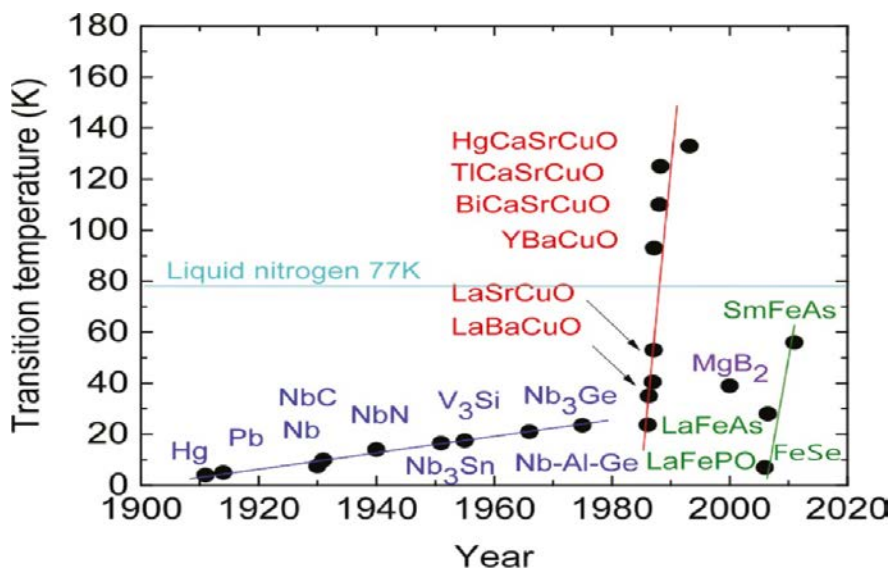


Figura 1.1: Evolução da T_c dos materiais supercondutores ao longo do tempo em que suas descobertas foram realizadas (HOLDER; KELLER, 2019).

A Figura 1.1 ilustra parte da evolução da T_c de alguns materiais supercondutores no decorrer dos anos. Recentemente, no final da década passada, foi descoberta a supercondutividade em uma série de materiais não convencionais. Este fato despertou enormemente o interesse da comunidade científica, pois permitia a observação da supercondutividade em compostos constituídos por átomos de ferro, o elemento químico mais frequentemente associado a magnetismo.

1.2 Sistemas baseados em ferro, selênio e telúrio.

Em relação à supercondutividade em sistemas baseados em ferro, cabe ressaltar a descoberta feita por Kamichara e colaboradores a respeito do sistema LaFeAsO que foi dopado por flúor (F) no sítio de oxigênio (O), com T_c próxima 26 K (KAMIHARA et al., 2008). Posteriormente, a substituição do arsênio por elementos calcogêneos possibilitou a descoberta da supercondutividade no composto FeSe (HSU et al., 2008). A Figura 1.2 (a) ilustra a variação da resistividade elétrica de uma amostra de FeSe, onde é possível identificar a transição supercondutora com Temperatura Crítica próxima de 8 K. Sendo este o supercondutor com composição química mais simples neste grupo de materiais.

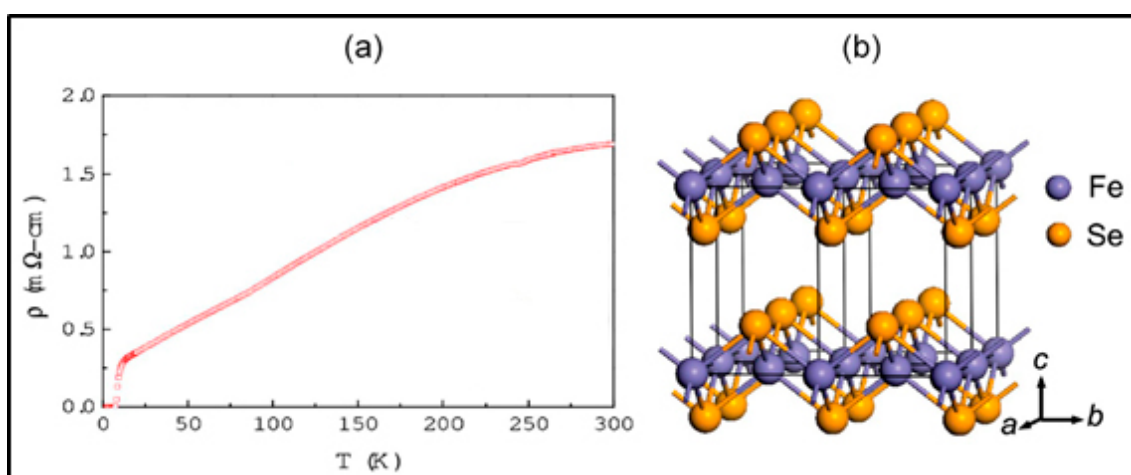


Figura 1.2 - (a) Transição supercondutora de uma amostra de FeSe (b) Estrutura do sistema FeSe (HSU et al., 2008).

De modo mais específico, o diagrama de fase do sistema FeSe estipula a estequiometria de acordo com o percentual atômico de selênio necessário para a estabilização da fase supercondutora para o sistema FeSe.

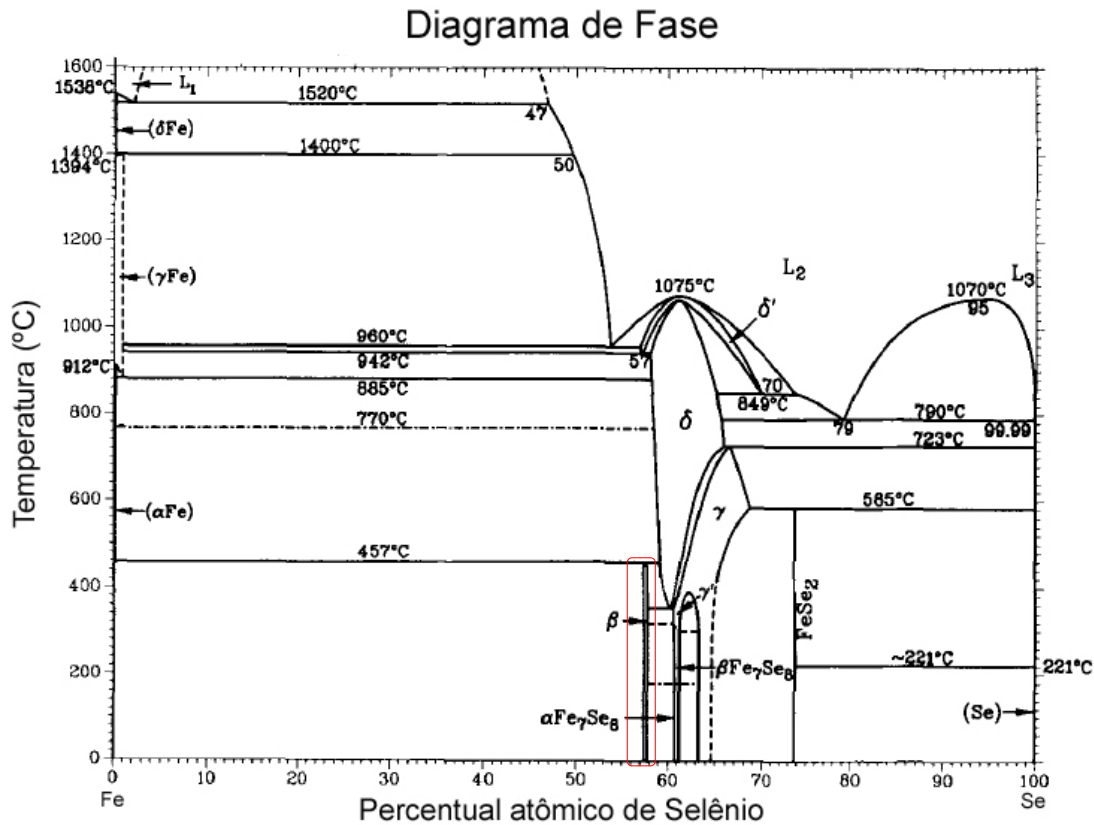


Figura 1.3 - Diagrama de fase do sistema FeSe (OKAMOTO, 1991).

Na figura acima, destaca-se a existência das fases α e β . Nessa perspectiva, a fase α não manifesta propriedades magnéticas e nem o fenômeno da supercondutividade. Em contrapartida, a fase β apresenta propriedades magnéticas e a estabilização da supercondutividade na faixa destacada em vermelho.

Nesse sentido, é importante destacar que a liga binária β -FeSe_{1-x}, quando se apresenta na estrutura cristalina tetragonal (ver Figura 1.2 (b)), exibe supercondutividade para pequenos valores de x de acordo com Massalski e Okamoto (1990), Hsu et al. (2008) e De Souza et al. (2010). No entanto, quando o calcogênio é o telúrio, o composto FeTe puro não é supercondutor. Mas a supercondutividade alcança a temperatura crítica mais elevada nesta família de materiais na composição FeSe_{0,5}Te_{0,5} em $T_c \sim 14$ K (SALES, 2009).

Resultados experimentais em amostras do sistema $Fe_{1-y}M_yTe_{1-x}Se_x$, com substituição do Fe por Cobalto (Co), Níquel (Ni) e Cobre (Cu), para $x=0,35$, mostram uma diminuição de T_c . Em amostras com $x=0,5$ com trocas idênticas, observou-se transições do tipo metal-isolante, a partir de substituições de Fe por Co e Ni (PIMENTEL JR, 2013).

1.3 Sistemas baseados em níquel, selênio e telúrio.

Em referência as propriedades elétricas para os compostos níquel-calcoenetos, observam-se uma grande variedade de comportamentos que diversificam de isolante à fase supercondutora. Entretanto, atualmente não há um considerável conjunto de trabalhos no que diz respeito especificamente aos sistemas NiSe e NiTe.

Em virtude das suas propriedades eletrônicas e magnéticas, os semicondutores de seleneto de níquel têm várias aplicações interessantes nos últimos dez anos no campo de pesquisa da ciência dos materiais (ZHUANG et al., 2006). Em consequência da pequena diferença na eletronegatividade entre níquel e selênio e a configuração eletrônica do Ni ($[Ar] 3d^8 4s^2$), o níquel e o selênio formam uma diversidade de selenetos de níquel conforme pode ser observado na figura 1.4.

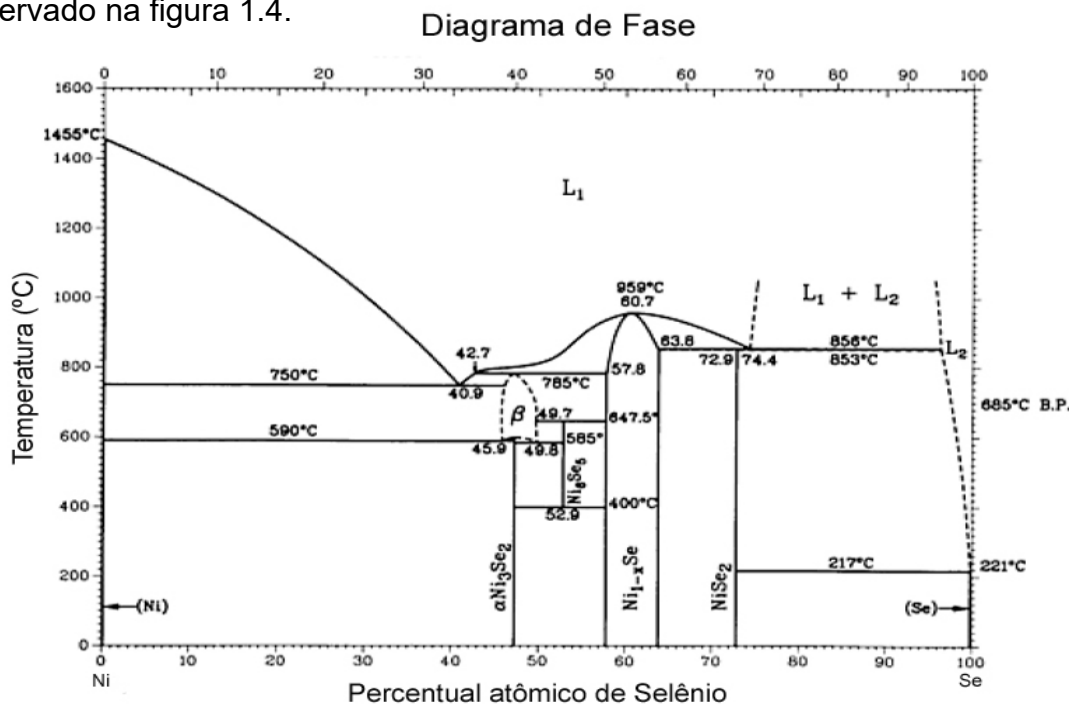


Figura 1.4 - Diagrama de fase de selenetos níquel (BAKER, 1992).

Da Figura 1.4, observa-se que existem três fases estáveis em temperatura ambiente para os selenetos de níquel: NiSe₂, Ni_{1-x}Se e Ni₃Se₂. Nesse sentido, a Figura 1.5 (a) ilustra a estrutura cristalina Ni_{1-x}Se hexagonal e a Figura 1.5 (b) é a imagem da mesma estrutura obtida por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) com temperatura de 140 °C.

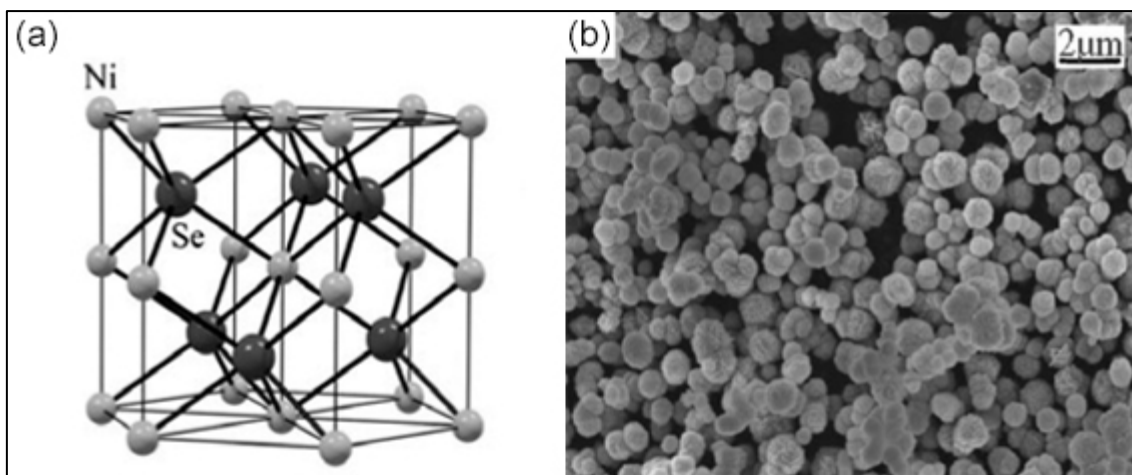


Figura 1.5 - (a) estrutura cristalina Ni_{1-x}Se hexagonal (b) imagem MEV do sistema Ni_{1-x}Se hexagonal (ZHUANG et al., 2006).

Neste contexto, a investigação teórica das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados (FeSe, FeTe, NiSe e NiTe), torna-se uma ferramenta na busca por padrões de estruturas eletrônicas que permitam previsões e diretrizes para possíveis pesquisas experimentais acerca dos sistemas citados. Este trabalho tem por objetivo utilizar métodos computacionais baseados em Mecânica Quântica através das metodologias Hückel Estendido (EHT) e Teoria do Funcional Densidade (DFT), em busca da obtenção das propriedades estruturais e ordenações eletrônicas dos quatro sistemas estudados, nas suas fases tetragonais e hexagonais.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Introdução

O uso do computador associado com ferramentas baseadas em princípios da Mecânica Quântica (MQ), nas últimas três décadas, tem tido uma relevância apreciável no avanço científico em diversas áreas do conhecimento. As concepções e propostas de novos materiais têm crescido de forma acelerada após a estabilização de técnicas em modelagem computacionais, baseadas nos métodos semi-empíricos derivados da teoria de Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional Densidade (DFT) (FREITAS, 1999).

Os nomes e símbolos das grandezas físicas usadas no decorrer do trabalho estão de acordo com os as recomendações da IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) e as constantes físicas (COHEN; GIACOMO, 1987), assim como os fatores de conversão para unidades atômicas (u.a.) são sugeridos por CODATAISC (Committee on Data of the International Science Council) (MOHR; NEWELL; TAYLOR, 2016).

Nesta subdivisão será discutida acerca das fundamentações teóricas utilizadas no estudo realizado e suas acepções.

2.2 Equação de Schrödinger

Em 1926, Erwin Schrödinger elaborou a Mecânica Quântica Ondulatória, com fundamentos para explicar as órbitas estacionárias dos elétrons, a existência da probabilidade de um determinado estado, o cálculo da hipótese de um estipulado estado, a probabilidade de mudanças de estados e os valores dos momentos angulares (RESNICK; EISBERG, 1994; BASSALO, 2000).

Inicialmente será aplicada a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

A equação (2.1) mostra a relação da função de onda (Ψ) com a energia (E) envolvida no sistema e H é o operador hamiltoniano. Conseqüentemente, a equação de Schrödinger é uma equação de autovalor, com a função de onda representando um vetor de estado e a Hamiltoniana é um operador que contém a energia da estrutura (SZABO; OSTLUND, 1992).

De forma habitual os resultados computacionais são apresentados em termos de unidades atômicas (BOGGS, 1999). Por conseqüência, as equações da Mecânica Quântica são denotadas em termos de grandezas reduzidas (WHIFFEN, 1978), das quais serão expostas duas equações:

Para a distância reduzida (r'),

$$r' = \frac{r}{a_0} \quad (2.2)$$

Onde, a_0 é chamado de raio de Bohr e r é a distância.

Para a massa reduzida (m'),

$$m' = \frac{m}{m_e} \quad (2.3)$$

Em que, m_e é a massa do elétron e m é a massa.

Nessa conjuntura, ocultam-se todas as constantes e as energias reduzidas (E') são representadas em unidade atômica ou Hartree. Com essas ponderações, a equação que representa a Hamiltoniana pode ser escrita para um conjunto de n elétrons e N núcleos da seguinte forma:

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (2.4)$$

Tem-se que os dois primeiros termos estão relacionados às energias

cinéticas dos elétrons e dos núcleos, na devida ordem. A Terceira componente descreve o potencial de atração entre os elétrons e os núcleos atômicos, o quarto e o quinto elementos representam os potenciais de repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente. As demais representações são: Z_I para número atômico do elemento em questão, r_{iI} é a distância entre o elétron i e o núcleo I , r_{ij} corresponde o espaço entre os elétrons i e j e r_{IJ} é o comprimento entre as posições dos núcleos atômicos I e J .

Ao considerar um sistema multieletrônico, a equação de Schrödinger não dispõe de uma solução analítica (RESNICK; EISBERG, 1994). Com o propósito em contornar essa dificuldade, se optará pela aproximação de Born-Oppenheimer que leva em consideração a diferenciação entre as massas nucleares e eletrônicas.

2.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é alicerçada na ponderação que o núcleo atômico tem massa muito maior que o elétron. Neste âmbito, consideram-se os núcleos fixos e os mesmos geram um campo potencial que é responsável pelos movimentos dos elétrons (DIAS, 1982; RESNICK; EISBERG, 1994).

Assim, a equação (2.1) deverá se reescrita de modo que fique evidenciada a energia do sistema (E_{ele}) correspondente aos movimentos dos elétrons,

$$H_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\psi_{ele} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) é a equação de Schrödinger para o elétron submetido a um potencial externo. O Hamiltoniano eletrônico H_{ele} será determinado por:

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

A energia total pode ser encontrada pela energia eletrônica (E_{ele}) adicionada à energia potencial de repulsão nuclear (SZABO; OSTLUND, 1992), ou seja:

$$E = E_{ele} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (2.7)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer apresenta resultados adequados para o estado fundamental da maioria dos sistemas atômicos. Não é recomendada para o estudo com a presença de cátions (DIAS, 1982), energia de rotação e de vibração, uma vez que, as duas últimas estão associadas aos núcleos (ATKINS; DE PAULA, 2017).

Com o objetivo de facilitar a notação priorizada, a Hamiltoniana eletrônica será especificada por H e a função de onda eletrônica por Ψ no decorrer da escrita.

2.4 Equações de Hartree-Fock

Hartree propôs que a função de onda global de um sistema atômico seja resultado do produto das autofunções individuais dos elétrons. Na prática, a autofunção monoelétrica, também denominada como spin-orbital, é uma distribuição eletrônica que necessita das coordenadas espaciais e de spin do elétron individual (YOUNG, 2001; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Um spin-orbital $\chi(r)$ é formalmente representado pelo produto de uma função espacial $\phi(r)$ por uma função de spin. Logo, cada orbital espacial assume duas formas, uma com spin α (cima) e outra com spin β (baixo),

$$\chi(r) = \begin{cases} \phi(r)\alpha(r) \\ \phi(r)\beta(r) \end{cases} \quad (2.8)$$

Assim, a função de onda global eletrônica é dada por:

$$\Psi = \prod_{a,i}^n \chi_a(r_i) = \chi_a(r_1)\chi_b(r_2) \dots \chi_n(r_n) \quad (2.9)$$

A Hamiltoniana para n elétrons não interagentes, será:

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) = h(1) + h(2) + \dots + h(n) \quad (2.10)$$

Sendo que $h(i)$ representa as hamiltonianas individuais dos elétrons.

Quando o operador hamiltoniano atua sobre a função de onda eletrônica. Deve submeter-se a premissa de para cada elétron:

$$h(i)\chi_a(r_i) = \varepsilon(i)\chi_a(r_i) \quad (2.11)$$

Ao expandir a equação (2.10) em (2.9), resulta em:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon(i) = \varepsilon(1) + \varepsilon(2) + \dots + \varepsilon(n) \quad (2.12)$$

A equação (2.12) atende o princípio da conservação da energia.

2.4.1 Determinante de Slater

Independente dos produtos de Hartree atenderem ao princípio da conservação da energia. Há uma lacuna, ao não levar em conta que os elétrons se comportam de acordo com a estatística de Fermi-Dirac, ou seja, os férmions possuem spins semi-inteiros e não podem ocupar simultaneamente um mesmo estado quântico (WHIFFEN, 1978; SZABO;

OSTLUND, 1992).

Devido à exigência em satisfazer ao princípio da exclusão de Pauli, é necessário incorporar o determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \chi_a(r_1) & \chi_b(r_1) & \cdots & \chi_n(r_1) \\ \chi_a(r_2) & \chi_b(r_2) & \cdots & \chi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(r_n) & \chi_b(r_n) & \cdots & \chi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

na qual $\sqrt{n!}$ é o fator de normalização correspondente a presença de n elétrons e os índices inferiores em χ_a, χ_b e χ_n representam os orbitais a, b e n , na devida ordem.

A função de onda de Slater apresentará o determinante nulo se a matriz spin-orbital dispuser de duas linhas (elétrons) ou duas colunas (estados quânticos) iguais. Portanto, está em absoluta conformidade com o princípio da exclusão de Pauli.

2.4.2 A Aproximação de Hartree-Fock

O procedimento de Hartree-Fock (HF) é fundamentado no princípio variacional para a energia, com a hipótese de que a função de onda que descreve o sistema atômico seja um determinante de Slater. Dessa forma, a função de onda que melhor representará o sistema atômico é aquela que direciona para a minimização do valor esperado da energia, isto é, o valor aguardado é um limite superior para a energia do estado fundamental (DIAS, 1982; SZABO; OSTLUND, 1992; ATKINS; DE PAULA, 2017), conforme,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (2.14)$$

onde E_0 simboliza a energia do estado fundamental.

A simulação de estados eletrônicos por meio de Hartree-Fock tem embasamento na estrutura autoconsistente, conhecida como método de

campo autoconsistente (*Self-Consistent Field - SCF*), que propõe solucionar a equação (2.11), ao introduzir o operador de Fock. Conforme:

$$f(i)\chi_a(r_i) = \varepsilon(i)\chi_a(r_i) \quad (2.15)$$

no qual $f(i)$ é o operador de Fock para o i -ésimo elétron do sistema atômico que representa,

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + v_{(i)} \quad (2.16)$$

o termo $v_{(i)}$ representa o potencial médio de interação do i -ésimo elétron devido a presença dos demais elétrons.

O SCF consiste na conjectura da energia para o estado fundamental de um sólido e assim definir um conjunto de orbitais que serão usados para o cálculo do campo médio da repulsão que cada elétron sofre de forma independente; e com este potencial, obter um grupo de funções spin-orbital que serão usadas para o cálculo de um novo potencial médio interligado de modo repetido ao longo de aproximações sucessivas.

Embora o critério de HF não leve em consideração a interdependência eletrostática (correlação de Coulomb) por não expor de fato a repulsão entre os elétrons. No entanto, pressupõe com precisão o tamanho dos orbitais, sendo bastante empregado para a determinação das propriedades relacionadas às dimensões e formas dos orbitais (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; ATKINS; DE PAULA, 2017).

2.5 Método Semi-Empírico

Por via de regra, os métodos autoconsistentes que fazem uso de parâmetros empíricos e dados experimentais são designados por metodologias semi-empíricas. Dados esses, que são incorporados nos cálculos para solucionar as integrais de interação dos elétrons de valência e

omissão dos orbitais atômicos do caroço iônico (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). O operador de Fock será,

$$f(i) = h_c + \sum_{b=1}^{n_{so}} (J_b - K_b) \quad (2.17)$$

onde: o primeiro termo h_c compreende o termo da energia cinética e de atração para o caroço iônico, e o segundo termo representa as spins-orbitais ocupas (n_{so}) para a interação elétrica entre dois elétrons (através do operador de Coulomb J_b) e a inviabilidade de dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico (operador de Troca K_b).

Os métodos semi-empíricos são configurados com a mesma estrutura geral que o cálculo HF, distinguindo que a função Hamiltoniana é parametrizada, ou seja, os parâmetros são ajustados no operador de Fock $f(i)$ conforme dados experimentais para estimar resultados por intermédio de cálculos computacionais (YOUNG, 2001).

2.5.1 Hückel Estendido

O método Hückel Estendido do inglês *Extended Hückel Theory* (EHT), é similar à metodologia *tight binding*. Trata-se de um procedimento semi-empírico utilizado para modelar os orbitais de valência com base nas sobreposições dos orbitais e em dados experimentais para afinidades eletrônicas e potenciais de ionização (YOUNG, 2001).

A energia do sistema pode ser encontrada através minimização da equação (2.18).

$$E = \frac{\langle \psi | H_H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.18)$$

H_H é o operador Hamiltoniano de Hückel.

O Hamiltoniano de Hückel H_H é determinado mediante a soma de hamiltonianos monoelétrônicos dos elementos da matriz,

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.19)$$

A equação (2.19) estabelece, segundo Young (2001) e Cramer (2002), que:

- 1) Os orbitais atômicos centrados no mesmo átomo são normalizados, entretanto a sobreposição entre orbitais centrados em átomos diferentes é nula.

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

- 2) Os termos que compõem a diagonal da matriz de Hückel ($H_{\mu\mu}$) apresentam um valor que depende do átomo em que o orbital está centrado.

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu}$$

Sendo α_{μ} a energia de ionização do átomo relacionado ao orbital μ .

- 3) Os termos que não compreendem a diagonal $H_{\mu\nu}$ possuem um valor constante β se os orbitais μ e ν pertencem a átomos próximos, e tem valor nulo para átomos não ligados.

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{se } \mu \text{ e } \nu \text{ forem vizinhos, ou seja, } \mu = \nu \pm 1 \\ 0, & \text{outra situação} \end{cases}$$

Devida a adversidade para o cálculo dos elementos fora da diagonal, principalmente para elementos inorgânicos é aconselhável empregar a aproximação Wolfsberg-Helmholz (WH) (CRAMER, 2002),

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} C_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu}$$

Onde $C_{\mu\nu}$ é a constante de Wolfsberg-Helmholz com valor de 1,75.

A aproximação de WH assegura que a energia associada com os elementos fora da diagonal da matriz é proporcional à média dos dois orbitais μ e ν vezes a extensão em que os dois orbitais se sobrepõem no espaço.

Mesmo que a aproximação EHT não explicita as repulsões elétron-elétron (CRAMER, 2002). A mesma é amplamente empregada em métodos que auxiliem para modelagem de sistemas inorgânicos, por apresentar requisitos razoáveis de tempo e CPU (Central Process Unit), para cálculos de estrutura de banda e visualização da simetria orbital (YOUNG, 2001; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

2.6 Teoria do Funcional Densidade

Na Teoria do Funcional Densidade a energia do sistema eletrônico é caracterizada pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Portanto, a energia eletrônica $E[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional de densidade eletrônica, isto é, o funcional de uma função $\rho(\mathbf{r})$ é exclusivamente responsável pelo valor da energia eletrônica, definida inicialmente por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.20)$$

onde $T[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional energia cinética, $V[\rho(\mathbf{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ são os funcionais potenciais de interações externos e elétron-elétron, nessa ordem.

A DFT tem como alicerce os dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). O primeiro teorema estabelece que a Energia total de um sistema quântico de inúmeros elétrons é atribuída por uma única correlação entre o funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e o potencial externo $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$.

Para o cálculo do funcional energia total $E[\rho(\mathbf{r})]$ sob a presença de um potencial externo $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$, Kohn e Sham (1965) propõem:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.21)$$

onde o primeiro termo é o potencial externo ao qual o sistema está submetido, o segundo é a interação de Coulomb clássica (interação elétron-elétron) e $G[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional universal da densidade eletrônica, representado por:

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.22)$$

A equação 2.22 define o funcional universal em termos de funcional energia cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ e funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

O segundo teorema, estabelece que a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ será o menor valor possível para uma única densidade eletrônica, ou seja, para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho = \rho_0$. Sendo que a densidade eletrônica é representada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

onde φ_i representa as funções orbitais de spin até o N -ésimo orbital.

As funções orbitais φ_i são encontradas através da equação de Schrödinger aplicada aos resultados de Kohn e Sham (1965).

$$H^{KS}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (2.24)$$

A equação 2.24 é a prestigiada equação de Kohn-Sham, E_i é o autovalor da energia e H^{KS} é o operador Hamiltoniano de Kohn-Sham que é explícito de acordo com:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

O primeiro termo está relacionado à energia cinética e v^{KS} é o potencial efetivo de Kohn-Sham, definido por:

$$v^{KS} = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (2.26)$$

O termo $V(\mathbf{r})$ representa o potencial externo, o segundo termo retrata o potencial de Coulomb e o último trata do potencial de troca e correlação V_{xc} , que descreve a energia referente à correlação eletrônica e a viabilidade dos elétrons ocuparem diferentes estados quânticos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

O potencial de troca e correlação, V_{xc} , é um potencial que engloba a investigação sobre a interação elétron-elétron. Ao levar em consideração um sistema multieletrônico, este termo não tem uma solução analítica e por consequência se faz necessário utilizar processos aproximativos no cálculo da estrutura eletrônica. A aproximação utilizada para a obtenção dos resultados no Capítulo 4 foi a *Local Density Approximation* (LDA) que será descrita na próxima sessão.

2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Método proposto no trabalho de Kohn-Sham (KHON; SHAM, 1965) para a obtenção da energia total do sistema, pode ser descrito como o cálculo da energia troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ para um sistema que apresente alta densidade eletrônica e uma variação gradativa. A energia total de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

O termo $\varepsilon_{xc}(\rho)$, é a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Este, pode ser fracionado em duas contribuições energia $\varepsilon_x(\rho)$ de troca e energia de correlação $\varepsilon_c(\rho)$.

Conforme,

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.28)$$

A energia de troca $\varepsilon_x(\rho)$ para um gás de elétrons homogêneo é descrita por:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (2.29)$$

A energia de correlação $\varepsilon_c(\rho)$ tem valor aproximado encontrado através da metodologia *Quantum Monte Carlo* (QMC) para um gás homogêneo de elétrons (LIEB; OXFORD, 1981). Com valores previstos por intermédio da equação 2.30.

$$\varepsilon_c = -\frac{0,44}{\alpha(\rho) + 7,8} \quad (2.30)$$

Em que $\alpha(\rho)$ é uma parâmetro ajustado em função da densidade eletrônica para calcular a energia de correlação, segundo a equação:

$$\alpha = \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) \rho \right]^{1/3} \quad (2.31)$$

A simulação de estados eletrônicos por meio da Aproximação da Densidade Local é indicada para a descrição de sistemas que apresentem variação de densidade eletrônica gradual.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 Introdução

As simulações computacionais são métodos empregados para os estudos das performances de sistemas por intermédio de modelos matemáticos, que devem correlacionar o conhecimento teórico com resultados experimentais (KHEIR, 1996; LAW; KELTON, 2000). Isso significa que para atingir resultados que levem à otimização de um objetivo pretendido, será necessário criar um modelo que viabilize um acervo diversificado de experimentos com conclusões convergentes (EHRlich, 1985).

Em Física da Matéria Condensada, a simulação pode ser feita para averiguar características de novos materiais ou executar experimentos inacessíveis devido a recursos tecnológicos e/ou econômicos (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Essas propriedades podem ser estudadas por meio de modelos baseados em teorias da Mecânica Quântica, que têm contribuído de forma significativa na metodologia da pesquisa científica (CRAMER, 2002).

Neste trabalho, ao implementar as simulações por meio de modelos quânticos, optou-se pelo método Hückel Estendido (EHT) (YOUNG, 2001) e Teoria do Funcional Densidade (DFT) (SZABO; OSTLUND, 1992). O EHT baseia-se interações eletrônicas para estabelecer os orbitais moleculares, enquanto a DFT possibilita que um sistema com inúmeros elétrons possa ser representado por funcionais restritos à densidade eletrônica. Conforme explicado no capítulo anterior.

Dessa maneira, a pesquisa realizada teve como alicerce a metodologia de simulação com os seguintes passos: linguagem de programação, construção do modelo computacional, descrição do material, entrada de dados

(*input*) e saída de dados (*output*).

3.2 Linguagem de Programação

A linguagem de programação é um método que atende a regras sintáticas para execução de um código fonte que tem como principal funcionalidade a conversão por meio de uma compilação em um programa de computador (MELO; SILVA, 2003). A linguagem adotada na pesquisa foi o Python (versão 3.7), por se tratar de uma linguagem de alto nível com orientação de objetos por *script* e com ideologia de desenvolvimento de códigos abertos sem fins lucrativos (PYTHON, 2018).

O IDE (*Integrated Development Environment*) selecionado foi o Geany (TRÖGER; LANITZ; KNIZEK, 2016) que é um editor de texto com ambiente de desenvolvimento integrado com funcionalidades para executar o código fonte por meio de um algoritmo escrito na linguagem Python.

Logo, a escolha de escrever o algoritmo na linguagem Python foi devido à simplicidade de implementação (quando comparado com outras linguagens) e principalmente por questão “*custo x benefício*” por se tratar *software* livre e gratuito.

3.3 Construção do Modelo Computacional

Nessa etapa, fez-se necessário aplicar as condições de contorno que satisfazem as propriedades físicas de um sistema com características periódicas mediante as metodologias EHT e DFT.

Por fim, é necessário verificar o funcionamento do modelo e as correções necessárias para evitar erros significativos nos cálculos das energias dos orbitais atômicos.

3.3.1 EHT Aplicado a Sistemas Periódicos

O método de Hückel Estendido permite o cálculo da estrutura eletrônica através da condição de contorno de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Para

a função de onda plana satisfazer a simetria de um sistema periódico, esta deverá ser do tipo:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\alpha_H} \sum_{\mathbf{R}} u_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.1)$$

onde \mathbf{k} representa o vetor da rede recíproca, \mathbf{R} é o vetor da rede de bravais, \mathbf{r} é o parâmetro de rede e α_H é o parâmetro de normalização para Hückel Estendido (ALVAREZ, 1989). Dessa forma $u_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ é o orbital para a célula unitária centralizada em \mathbf{R} .

Para processar o cálculo da estrutura eletrônica é necessário determinar um grupo de pontos \mathbf{k} , definidos na primeira zona de Brillouin. Conseqüentemente a quantidade de orbitais de Bloch depende diretamente da dimensão n da base, que origina uma base átomo-cristal similar ao que foi estabelecido na equação 2.19, do capítulo anterior. Assim sendo, os orbitais de Bloch centrados no mesmo átomo são normalizados da seguinte forma:

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \delta_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (3.1)$$

De forma que a sobreposição (overlap) entre os orbitais centrados em átomos diferentes é igual a zero.

Os termos que compreendem a diagonal da equação 2.19 serão reescritos como $H_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ e o Hamiltoniano cristalino tornar-se-á:

$$H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int u_n(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\tau \quad (3.2)$$

Os n autovalores definirão as n bandas cristalinas que podem ser ocupadas por no máximo $2N$ elétrons. Nesse sentido, tem-se uma boa aproximação da função de onda, mas com um custo computacional adicional para efetivar a simulação.

Ilustra-se na Figura 3.1 o ciclo de autoconsistência aplicado para a metodologia ETH (FRISCH et al., 2004), utilizado neste trabalho.

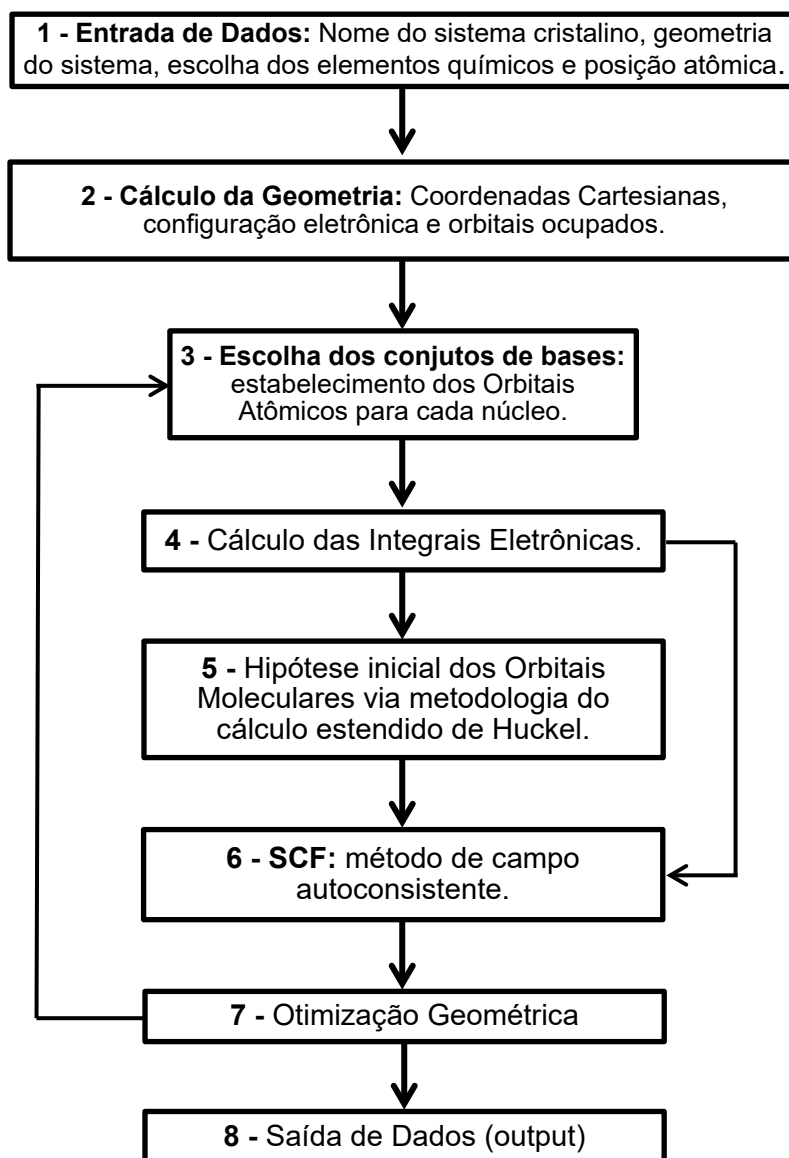


Figura 3.1: Fluxograma da metodologia EHT.

O algoritmo desenvolvido com base na Teoria de Huckel Estendido perfaz a simulação computacional em oito etapas e dois ciclos. As etapas 1 e 2 propõe uma função de onda do tipo $\psi_{nk}(\mathbf{r})$, que contém as informações do sistema. Na etapa 3 aplica-se um conjunto de coeficientes na equação de autovalores que definem as funções orbitais da base. Em seguida, na etapa 4 é necessário calcular todas as integrais eletrônicas envolvidas no sistema. Na

etapa 5, são aplicados os parâmetros empíricos e dados experimentais necessários para fechar o primeiro ciclo, cujo resultado será a função de onda inicial $\psi_{nk}^0(\mathbf{r})$.

O passo subsequente (etapa 6) é a aplicação do método SFC para obter uma nova função de onda de Bloch $\psi_{nk}^{0+1}(\mathbf{r})$. Se a nova função de onda apresentar características diferentes da função de onda inicial, isto é, $\psi_{nk}^0(\mathbf{r}) \neq \psi_{nk}^{0+1}(\mathbf{r})$, o ciclo é processado outra vez. Toda via, a equação de autovalores é resolvida novamente (etapa 3) a partir do novo valor $\psi_{nk}^{0+1}(\mathbf{r})$, para uma nova função de Bloch $\psi_{nk}(\mathbf{r})$. A iteração do ciclo é imposta até que a função de onda de entrada seja igual à de saída, $\psi_{nk}^0(\mathbf{r}) = \psi_{nk}^{0+1}(\mathbf{r})$.

Desse modo, constata-se a convergência (otimização) de resultados e a possibilidade da obtenção de observáveis físicos. Conforme mencionado no capítulo precedente, na seção 2.5.1, a solução encontrada é dada por intermédio da minimização do valor da energia (DIAS, 1982; SZABO; OSTLUND, 1992).

3.3.2 DFT Aplicado a Sistemas Periódicos

O método da Teoria do Funcional Densidade oportuniza modelar a propriedade eletrônica de sistemas quânticos através cálculo da estrutura eletrônica, por meio de combinações lineares de orbitais atômicos aplicadas em sistemas periódicos. O parâmetro primordial na metodologia DFT é a densidade eletrônica que pode ser calculada por intermédio da equação de Kohn-Sham (KHON; SHAM, 1965). Desta forma pode-se reescrever a equação 2.23 da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.3)$$

onde \mathcal{F}_i é o fator de ocupação dos orbitais de spin em função da temperatura, e de acordo com a distribuição estatística de Fermi-Dirac, é determinado como:

$$\mathcal{F}_i = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_i - E_F)/(kT)}} \quad (3.4)$$

Na prática, para efeito de programação e cálculo computacional, o método fornece uma descrição da estrutura eletrônica baseado em funções orbitais expandidas para uma única partícula. O formalismo matemático usado para descrição do operador Hamiltoniano de Kohn-Sham (H^{KS}), é embasado no trabalho de Soler et al. (2002).

Na metodologia DFT é possível descrever a estrutura eletrônica de um sistema em termos do Hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H^{KS} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.5)$$

Na equação 3.5, o primeiro termo representa a energia cinética do elétron, enquanto o segundo termo (potencial efetivo) é a energia potencial do elétron que se move no campo médio criado pelos outros elétrons que são descritos em termos do funcional densidade de elétrons $[\rho(\mathbf{r})]$.

A densidade de elétrons estabelece então, um potencial efetivo constituído por três contribuições: a interação eletrostática do campo médio entre os elétrons (potencial de Hartree V_H), o potencial de troca e correlação (V_{xc}) em razão das propriedades quânticas dos elétrons e o potencial externo (V_{ext}) que representa qualquer perturbação externa devido a um campo eletrostático. O potencial efetivo de $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ é expresso através de:

$$v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext} \quad (3.6)$$

A interação elétron-elétron é mensurada pelo termo do potencial troca e correlação $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ definido como:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta[\rho(\mathbf{r})]} . \quad (3.7)$$

A equação 3.7 corresponde a derivada funcional da energia de troca e correlação em relação à densidade de elétrons, que corresponde a um potencial de interação quântico de campo médio entre os elétrons.

O cálculo do Hamiltoniano de Kohn-Sham pode ser encontrado por intermédio da equação 2.24,

$$H^{KS}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (3.8)$$

A equação de Kohn-Sham (3.8), é resolvida ao expandir as funções orbitais de spin em torno de um conjunto funções orbitais de bases ϕ_i , de acordo com:

$$\varphi_i = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (3.9)$$

Os orbitais de spin (φ_i) permitem representar a equação de Kohn-Sham por intermédio de uma matriz e determinar os coeficientes de expansão c_i .

A energia total de um sistema com muitos elétrons é um funcional da densidade eletrônica, de acordo com:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.10)$$

onde $T[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética de um gás elétron não interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação, $V_H[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia do potencial de Hartree e $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de interação dos elétrons com campo eletrostático clássico externo gerado pela presença de íons e/ou outras fontes com distribuição de cargas.

Observa-se na Figura 3.2, a aplicação do cálculo autoconsistente nas equações de Kohn-Sham para a metodologia DFT (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

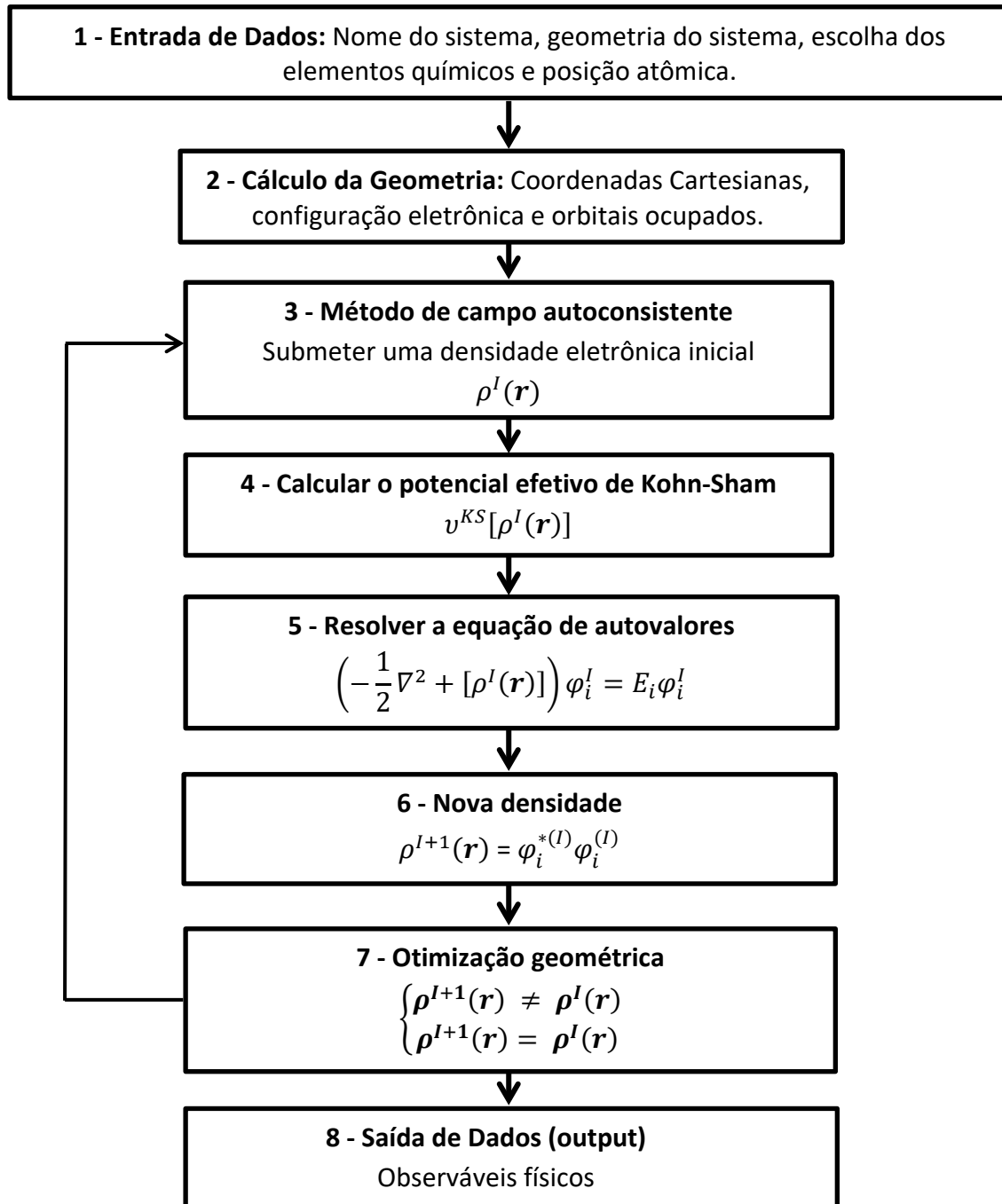


Figura 3.2: Fluxograma da metodologia DFT

A Figura 3.2 ilustra o fluxograma do algoritmo implementado na linguagem python para a geração do modelo DFT e para realizar a simulação computacional em oito etapas. As etapas 1 e 2 são referentes as entradas de

dados que definem as características do sistema. A etapa 3 destina-se a pressupor uma densidade eletrônica inicial $\rho(\mathbf{r})$. Na etapa 4 é calculado o potencial efetivo de Kohn-Sham $v^{KS}[\rho^l(\mathbf{r})]$ e conseqüentemente o valor do Hamiltoniano H^{KS} . Para a etapa 5 é necessário solucionar equação de autovalores e obter seus respectivos autovetores.

Na próxima fase (etapa 6) é preciso adquirir uma nova densidade de carga eletrônica $\rho^{l+1}(\mathbf{r})$. Na etapa 7 existe a chance de otimização geométrica ou não. Caso não ocorra a mesma devido a condição $\rho^{l+1}(\mathbf{r}) \neq \rho^l(\mathbf{r})$, retorna-se a etapa 3 e repetem-se os cálculos na devida ordem, etapa 4 e 5. A seqüência (3,4 e 5) é continuada até que o valor da densidade de saída seja o mesmo valor da densidade entrada, isto é, $\rho^{l+1}(\mathbf{r}) = \rho^l(\mathbf{r})$.

Desse modo, constata-se a convergência de resultados e a possibilidade da obtenção de observáveis físicos. Conforme mencionado no capítulo 2 (seção 2.6) referente ao segundo teorema, a solução encontrada é dada por intermédio da minimização do valor da energia.

3.4 Descrição do Material

A partir da descoberta da supercondutividade em sistemas baseados em Fe (KAMIHARA et al., 2008), a comunidade científica da física da matéria condensada teve a oportunidade de desenvolver pesquisa em uma nova gama de materiais. A partir desse entendimento, optou-se por estudar os sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe.

Ao consultar as caracterizações dos compostos FeSe, FeTe, NiSe e NiTe por análises de raios-x (WYCKOFF, 1935), verificou-se a viabilidade em estipular as estruturas tridimensionais para os sistemas citados em suas fases tetragonais e hexagonais. Sendo assim, possível o desenvolvimento do algoritmo de entrada de dados, que tem por finalidade ajustar as coordenadas atômicas nas células primitivas de cada sistema.

A Tabela 3.1 reúne as mais relevantes características cristalográficas dos sistemas cristalinos FeSe, FeTe, NiSe e NiTe com estrutura tetragonal e a Tabela 3.2 apresenta os mesmos sistemas, no entanto, com estrutura cristalina hexagonal.

Cristal	a (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$	α (°)	β (°)	γ (°)
FeSe	3.6370	5.9580	68.2524	90	90	90
FeTe	3.8000	5.6510	70.6681	90	90	90
NiSe	3.6613	5.3562	62.1810	90	90	90
NiTe	3.9570	5.3540	72.6007	90	90	90

Tabela 3.1: Parâmetros Estruturais dos Sistemas Cristalinos Tetragonais (WYCKOFF, 1935).

Tabela 3.2: Parâmetros Estruturais dos Sistemas Cristalinos Hexagonais (WYCKOFF, 1935).

Cristal	a (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$	α (°)	β (°)	γ (°)
FeSe	3.6370	5.9580	68.2524	90	90	120
FeTe	3.8000	5.6510	70.6681	90	90	120
NiSe	3.6613	5.3562	62.1810	90	90	120
NiTe	3.9570	5.3540	72.6007	90	90	120

Nos sistemas estudados, fixou-se o primeiro átomo (metal de transição) na origem do sistema de coordenada, e os elementos calcogenetos estão fora do plano axb , dando origem a paredes alternadas ao longo do eixo c . Os sistemas possuem quatro átomos, com idênticas estequiometrias $A_2 = B_2$, sendo que A simboliza os elementos metais de transição (Fe e Ni) e B os calcogêneos (Se e Te).

A Figura 3.3 diz respeito aos sistemas FeSe e FeTe. Nos quais, as esferas em vermelho representam os átomos de ferro, em cinza os átomos de selênio e em caramelo os de telúrio. O índice (I) designa a estrutura hexagonal e o (II) a estrutura tetragonal.

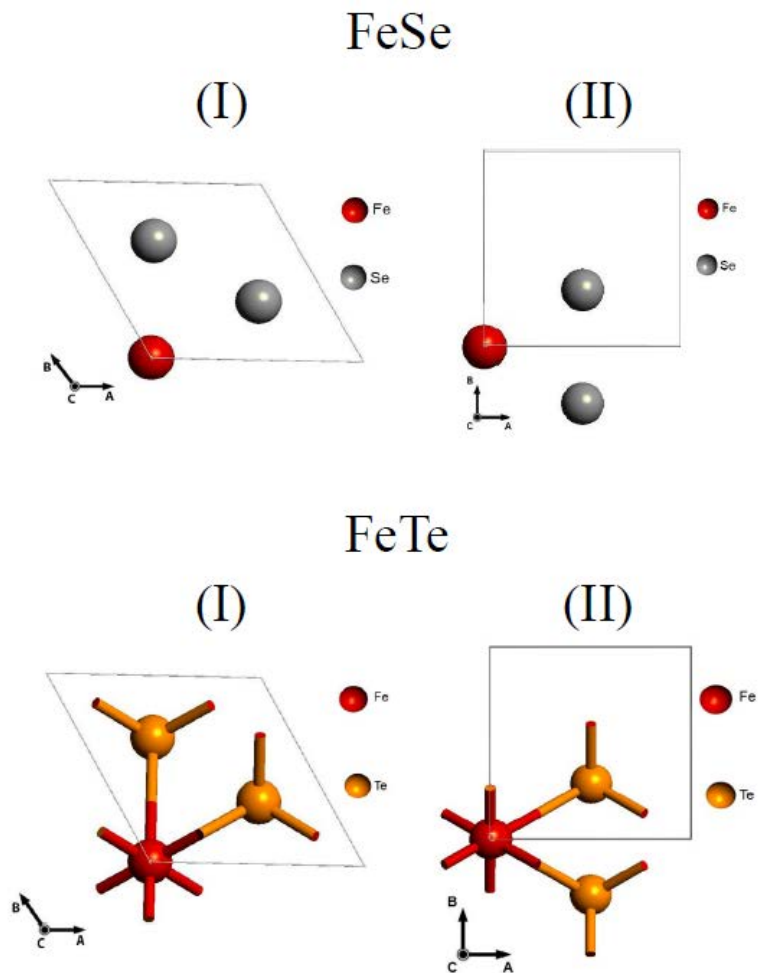


Figura 3.3: Sistemas FeSe e FeTe nas fases tetragonais e hexagonais.

Na Figura 3.4 observa-se os sistemas NiSe e NiTe, as esferas em verde representam os átomos de ferro, em cinza os átomos de selênio e em caramelo os átomo de telúrio. O índice (I) mostra estrutura hexagonal e o (II) estrutura tetragonal.

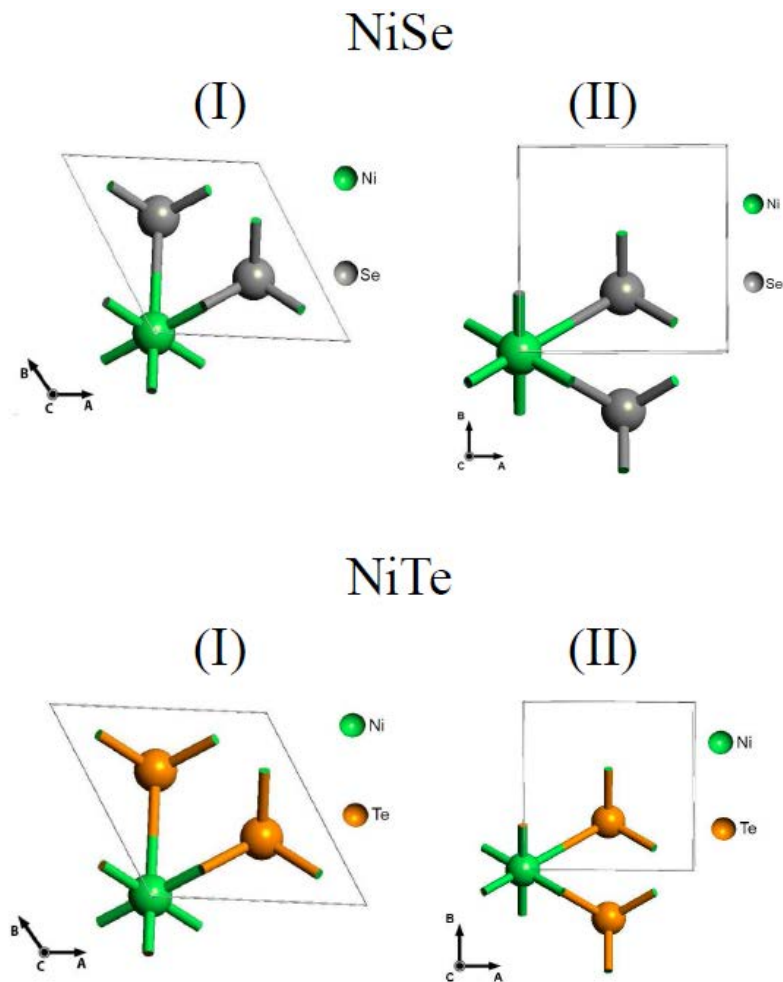


Figura 3.4: Sistemas NiSe e NiTe nas fases tetragonais e hexagonais..

As propriedades físicas do sistema ferro-calcogeneto, mencionadas no capítulo 1, evidenciam as correlações entre supercondutividade e magnetismo em escala microscópica que contrapõe a teoria BCS (GINZBURG, 1957) e instigam a necessidade de pesquisar suas estruturas eletrônicas.

3.5 Entrada de Dados

O input apresenta os itens essenciais para o levantamento de um modelo de simulação computacional (MACHADO, 2007). Para tal fim, há a necessidade de escolher previamente quais os métodos que serão aplicados, pois direciona quais os elementos vitais à elaboração de um modelo de simulação computacional com base na Mecânica Quântica.

A Figura 3.5 apresenta o algoritmo para entrada de dados que permita a otimização do sistema FeSe tetragonal, um dos temas de investigação deste trabalho.

```
FeSe tetragonal.py X
1 # -----
2 # Universidade Federal do Rio Grande - FURG
3 # Instituto de Matemática, Estatística e Física - IMEF
4 # Programa de Pós-Graduação em Física - PPGF
5 # Grupo de Pesquisa em Materiais
6 # -----
7
8 # Scrip entrada de dados para a elaboração do cristal FeSe
9 cristal_FeSe
10
11 # Configuração da geometria do sistema cristalino
12 sistema_cristalino = tetragonal(3.637*Angstrom, 5.958*Angstrom)
13
14 # Declaração dos elementos químicos
15 elementos_quimicos = [Iron, Iron, Selenium, Selenium]
16
17 # Definir as coordenadas
18 coordenadas_do_atomo = [[ 0.      , 0.      , 0.      ],
19 [ 0.      , 0.      , 2.979   ],
20 [ 1.8185  , 1.04993246, 1.4895  ],
21 [ 1.81851818, -1.04990097, 4.4685  ]]*Angstrom
22
23 # Determinação dos principais aspectos do sistema cristalino
24 bulk_configuration = cristal_FeSe(
25     bravais_lattice = sistema_cristalino,
26     elements = elementos_quimicos,
27     cartesian_coordinates = coordenadas_do_atomo
28 )
29
```

Figura 3.5: Algoritmo para entrada de dados para o sistema FeSe tetragonal.

A Figura 3.5 ilustra do *script* para adição de informações primordiais na elaboração da simulação do sistema FeSe tetragonal. Constatase que o código dispõe de quatro etapas (classes), na respectiva ordem: opção pelo sistema (tetragonal e hexagonal), escolha dos elementos químicos (elementos

inorgânicos), fixar a posição atômica (sistema cartesiano) e atribuição dos valores de entrada para proceder remotamente aos cálculos no *cluster*.

Em seguida, ao consultar propostas na literatura especializada, foram selecionadas duas metodologias: EHT e DFT. Nesse contexto, para a escolha da metodologia ETH, levou-se em consideração o moderado custo computacional necessário para execução do experimento (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004), o fato dos sistemas estudados apresentam poucos átomos por célula unitária (YOUNG, 2001; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004) e a descrição da estrutura eletrônica em sólidos (BURDETT, 1995).

Atualmente, o método DFT é o de maior adesão para o cálculo da estrutura eletrônica em simulações computacionais (YOUNG, 2001; DUARTE, 2001; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). A energia total do sistema é dada em termos de um funcional da densidade eletrônica em disposição de um específico potencial externo (DUARTE, 2001).

Posteriormente, com o *output* será viável realizar comparações entre as duas metodologias (EHT e DFT), de modo a verificar os pontos comuns e divergências nos resultados para os sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe simulados.

3.5.1 Energia de Fermi

A energia de Fermi (E_F) é um fator que orienta a distribuição de férmions em função da energia do sistema. Como os elétrons são férmions por apresentarem características da quantização do spin em múltiplos semi-inteiros da constante de Planck e seguirem a exclusão de Pauli (TIPLER; LIEWELLYN, 2001). Conseqüentemente, a distribuição eletrônica deve ser fundamentada na física estatística quântica da função de distribuição de Fermi-Dirac (RESNICK; EISBERG, 1994), dada por:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}} \quad (3.11)$$

Portanto, E_F é um parâmetro que delimita a distribuição eletrônica entre o estado fundamental de menor energia até o estado de mais alta energia permitida; que, no caso, será a própria energia de Fermi. Sendo assim, para o estado com energia superior, em outros termos $E > E_F$, não é permitida distribuição eletrônica.

3.5.2 Estrutura de Bandas

Para o cálculo da estrutura de Bandas de um sistema multiatômico é conveniente empregar o método da estrutura de bandas projetadas para visualizar as contribuições de diferentes orbitais na estrutura de bandas de um sistema com mais de um átomo. A metodologia da estrutura de bandas incorpora um operador \hat{P} que é responsável pela projeção na rede recíproca em um determinado subespaço. Sendo que, para cada valor de um conjunto de pontos \mathbf{R} de uma rede de Bravais é oportuno calcular o valores associados à projeção no espaço recíproco.

Primeiramente, é necessário encontrar os valores e autovalores da estrutura de bandas em uma rede de Bravais via equação de Schrödinger:

$$H\psi_{nk} = E\psi_{nk} \quad (3.12)$$

As informações adquiridas necessitam serem convertidas em um conjunto de índices orbitais que estão associados à energia E_{nk} e a função de onda ψ_{nk} . Portanto, os índices orbitais são utilizados para estruturar o operador de projeção \hat{P}_m em um subespaço m , de acordo com (SORIANO; PALACIOS, 2014):

$$\omega_{nk}^m = \langle \psi_{nk} | \hat{P}_{nk} | \psi_{nk} \rangle \quad (3.13)$$

Portanto, a frequência angular na rede recíproca ω_{nk}^m está associada no subespaço m com a projeção da função de onda ψ_{nk} .

O operador projeção \hat{P}_m , pode ser definido como:

$$\hat{P}_m = \sum_{m \in \mathbf{R}, i} |m\rangle S_{mi}^{-1} \langle i| \quad (3.14)$$

Onde S_{mi}^{-1} é o inverso da integral de overlap projetada no subespaço m pelos produtos internos entre funções de bases definidas nos orbitais $\langle i|$.

A classe criada na linguagem python para o cálculo da estrutura de bandas é baseada no procedimento da estrutura de bandas projetadas, de acordo com a equação 3.14 por meio das funções inversas das integrais de sobreposições (*overlaps*).

3.5.3 Densidade de Estados

A quantidade de estados possíveis em um sistema físico é diretamente proporcional à quantidade de energia vinculada. Desta forma, as distribuições de elétrons nos orbitais permitidos estão subordinadas aos princípios de Pauli e da minimização da energia (PUREUR, 2001). O número de estados eletrônicos $N(E, \mathbf{r})$ possíveis no espaço \mathbf{r} em relação à energia E , permite descrever o comportamento eletrônico de um sistema através da densidade de estados local $N(E)$, e pode ser escrita como:

$$N(E) = \int N(E, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

É definida matematicamente por:

$$N(E, \mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}(E) \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

na qual $\rho_{ij}(E)$ é densidade espectral (tradução livre de *spectral density*) e $\phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r})$ são as funções orbitais das bases definidas no orbital.

Desse modo, a equação (3.15) pode ser reescrita através de:

$$N(E) = \sum_{ij} \rho_{ij}(E) S_{ij} \quad (3.17)$$

sabe-se que, $S_{ij} = \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ representa as integrais *overlaps*

A classe desenvolvida na linguagem python para o cálculo da densidade de estados tem como pilar o procedimento *tight binding*, como discutido anteriormente, as coordenadas atômicas são indispensáveis para resolver as integrais de sobreposições (*overlap*) entre os orbitais atômicos (MULLIKEN; et al., 1949; SLATER; KOSTER, 1954).

3.5.4 Saída de Dados (Output)

O arquivo de saída tem como finalidade a apresentação de dados e as rotinas processadas pelo computador durante a execução dos cálculos. Após a entrada de dados é gerado de forma automática um arquivo com extensão “.txt”, sendo atualizado a cada nova classe selecionada e resolvida no cluster.

A Figura 3.6 apresenta a parte inicial do arquivo de saída de dados pós-otimização do sistema. Este arquivo contém as informações a respeito das observáveis físicas encontradas por intermédio dos cálculos computacionais quânticos.

```

+-----+
| Universidade Federal do Rio Grande - FURG
| Instituto de Matemática, Estatística e Física - IMEF
| Programa de Pós-Graduação em Física da FURG - PPGF
| Grupo de Pesquisa em Materiais
+-----+
+-----+
| Saída de dados - Observáveis Físicas
+-----+
Type:
SimpleTetragonal

Lattice constants:
a = 3.637000e+00 Ang
c = 5.958000e+00 Ang

Primitive vectors:
u_1 = 3.637000e+00 0.000000e+00 0.000000e+00 Ang
u_2 = 0.000000e+00 3.637000e+00 0.000000e+00 Ang
u_3 = 0.000000e+00 0.000000e+00 5.958000e+00 Ang
+-----+
| Bulk: XYZ representation
+-----+
4
Bulk
Fe 0.000000e+00 0.000000e+00 0.000000e+00
Fe 0.000000e+00 0.000000e+00 2.979000e+00
Se 1.818500e+00 1.049932e+00 1.489500e+00
Se 1.818518e+00 -1.049901e+00 4.468500e+00
+-----+
| DFT Calculation [Started Fri May 17 16:19:47 2019]
+-----+

```

Figura 3.5: Trecho do arquivo de saída de dados do programa que modela o sistema FeSe tetragonal.

Os recursos computacionais utilizados na pesquisa foram disponibilizados pelo Grupo de Pesquisa em Materiais do Instituto de Matemática, Estatística e Física (Programa de Pós-Graduação em Física / Universidade de Federal do Rio Grande). Para a fase de construção do programa computacional, e para a fase de realização de execuções, foi utilizado o *cluster* do Grupo de Pesquisa da UFPA – Universidade Federal do Pará / Campus Ananindeua.

CAPÍTULO 4

Resultados

Neste capítulo são mostrados os resultados teóricos obtidos mediante as análises das especificações estruturais e ordenações eletrônicas para os sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe.

4.1 Propriedades Estruturais dos Sistemas Estudados

Nesta seção são apresentadas as propriedades estruturais constituídas por: composição atômica, posições relativas dos átomos, vetores primitivos e os parâmetros de rede dos sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe nas suas fases tetragonais simples e hexagonais.

4.1.1 FeSe tetragonal

A célula primitiva do sistema FeSe tetragonal é mostrada na figura 4.1, têm-se 2 átomos de ferro e 2 átomos de selênio. Originando-se deste sistema, as simulações posteriores são realizadas ao substituir os átomos de selênio por telúrio e os de ferro por níquel.

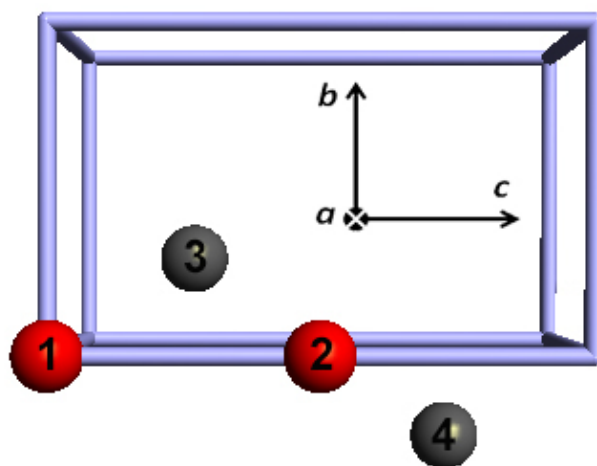


Figura 4.1: Célula primitiva do sistema FeSe tetragonal simples.

O sistema FeSe tetragonal é instituído por dois átomos de ferro e dois átomos de selênio, retratados respectivamente por duas esferas vermelhas e duas esferas cinza. Com posições definidas de acordo com a tabela 4.1.

Átomo	Posição
1 = Fe ₁	(0, 0, 0)
2 = Fe ₂	(0, 0, c/2)
3 = Se ₁	(a/2, a/2√3, c/4)
4 = Se ₂	(a/2, -a/2√3, 3c/4)

Tabela 4.1: Posições dos átomos no sistema FeSe tetragonal simples.

Apresenta os seguintes vetores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{i} \\ \vec{a}_2 = a\hat{j} \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.1)$$

onde a e c são os parâmetros importantes para a definição da rede tetragonal simples. Com os valores de $a = 3,637 \text{ \AA}$ e $c = 5,958 \text{ \AA}$, com $c/a = 1,638$.

4.1.2 FeSe hexagonal

A ilustração da célula primitiva do FeSe na fase hexagonal está representada na figura 4.2, onde as esferas vermelhas representam os átomos de Ferro e as esferas cinza os átomos de Selênio.

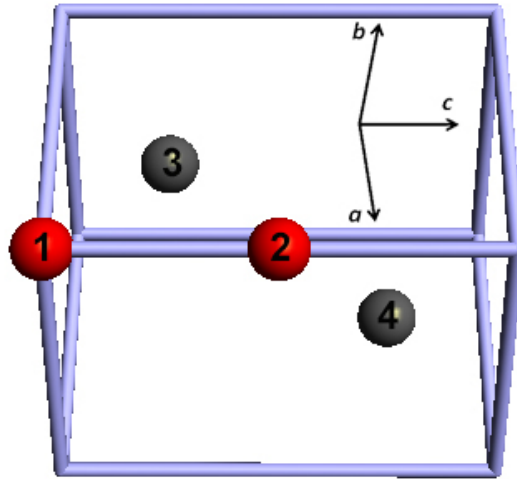


Figura 4.2: Célula unitária primitiva do sistema FeSe hexagonal.

O sistema é constituído por quatro átomos, posicionados de acordo com a tabela 4.2.

Átomo	Posição
1 = Fe ₁	(0, 0, 0)
2 = Fe ₂	(0, 0, c/2)
3 = Se ₁	(a/3, 2a/3, c/4)
4 = Se ₂	(2a/3, a/3, 3c/4)

Tabela 4.2: Posições dos átomos no sistema FeSe hexagonal.

Com os vetores primitivos definidos em:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.2)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede hexagonal. Com valores de $a = 3,637 \text{ \AA}$ e $c = 5,958 \text{ \AA}$, com a relação $c/a = 1,638$.

4.1.3 FeTe tetragonal

A ilustração célula unitária primitiva do sistema FeTe tetragonal está representada na figura 4.3, onde as esferas vermelhas representam os átomos de Ferro e as esferas em caramelo os átomos de Telúrio.

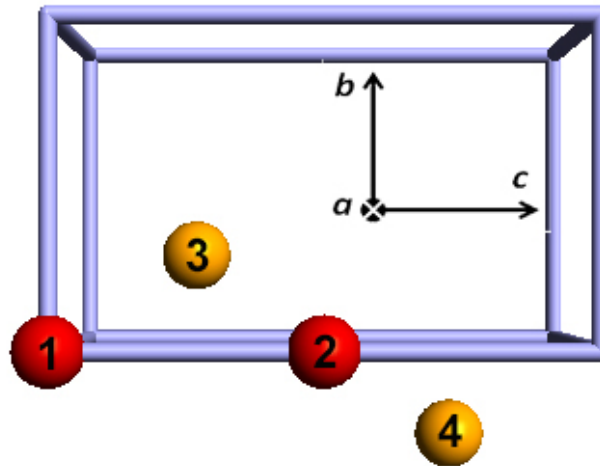


Figura 4.3: Célula unitária primitiva do sistema FeTe tetragonal.

Os átomos do sistema estão posicionados de acordo com a tabela 4.3.

Átomo	Posição
1 = Fe ₁	(0, 0, 0)
2 = Fe ₂	(0, 0, c/2)
3 = Te ₁	(a/2, a/2√3, c/4)
4 = Te ₂	(a/2, -a/2√3, 3c/4)

Tabela 4.3: Posições dos átomos no sistema FeTe tetragonal simples.

Apresenta os seguintes vetores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{i} \\ \vec{a}_2 = a\hat{j} \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.3)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede tetragonal simples. Com $a = 3,800 \text{ \AA}$ e $c = 5,651 \text{ \AA}$, e a relação $c/a = 1,487$.

4.1.4 FeTe hexagonal

A célula primitiva unitária do sistema FeTe hexagonal é representada na figura 4.4, onde as esferas vermelhas representam os átomos de Ferro e as esferas em caramelo os átomos de Telúrio.

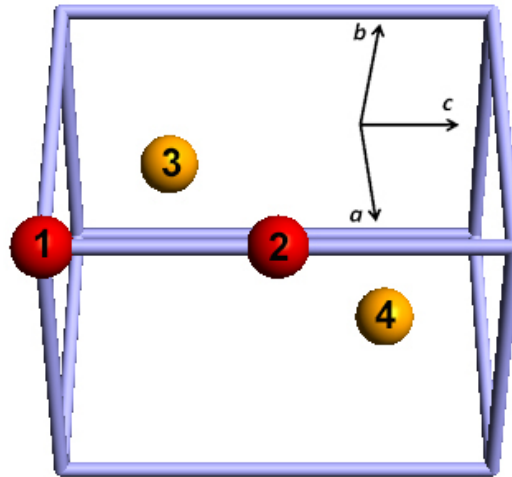


Figura 4.4: Célula primitiva do sistema FeTe hexagonal.

O sistema é constituído por quatro átomos: dois átomos de ferro e dois átomos de telúrio. Posicionados de acordo com a tabela 4.4.

Átomo	Posição
1 = Fe ₁	(0, 0, 0)
2 = Fe ₂	(0, 0, c/2)
3 = Te ₁	(a/3, 2a/3, c/4)
4 = Te ₂	(2a/3, a/3, 3c/4)

Tabela 4.4: Posições dos átomos no sistema FeTe hexagonal.

O sistema FeTe na fase hexagonal, apresenta os vetores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.4)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede tetragonal. Sendo, para $a = 3,800 \text{ \AA}$ e $c = 5,651 \text{ \AA}$, com a relação $c/a = 1,487$.

4.1.5 NiSe tetragonal

A célula primitiva do sistema NiSe tetragonal está representada na figura 4.5, onde as esferas verdes representam os átomos de níquel e as esferas cinza os átomos de selênio.

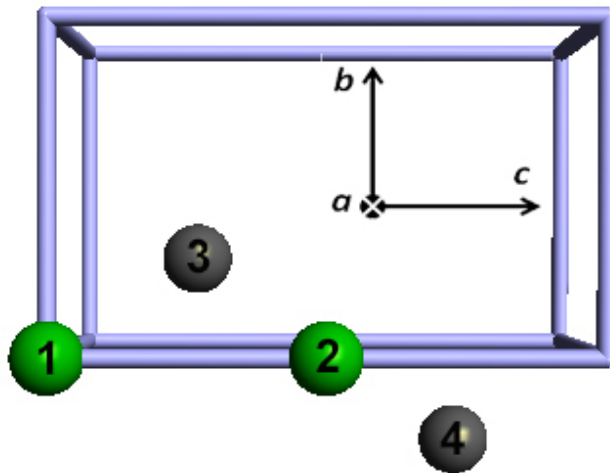


Figura 4.5: Célula primitiva do sistema NiSe tetragonal simples.

O sistema é constituído por quatro átomos: dois átomos de níquel e dois átomos de selênio. Posicionados de acordo com a tabela 4.5.

Átomo	Posição
1 = Ni ₁	(0, 0, 0)
2 = Ni ₂	(0, 0, c/2)
3 = Se ₁	(a/2, a/2√3, c/4)
4 = Se ₂	(a/2, -a/2√3, 3c/4)

Tabela 4.5: Posições dos átomos no sistema NiSe tetragonal simples.

Na fase tetragonal, têm os vetores primitivos definidos em:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{i} \\ \vec{a}_2 = a\hat{j} \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.5)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede tetragonal simples. Os parâmetros de rede obtidos teoricamente são: $a = 3,661 \text{ \AA}$ e $c = 5,356 \text{ \AA}$ e a relação $c/a = 1,463$.

4.1.6 NiSe hexagonal

A célula primitiva do sistema NiSe hexagonal está representada na figura 4.6, onde as esferas verdes representam os átomos de níquel e as esferas cinza os átomos de selênio.

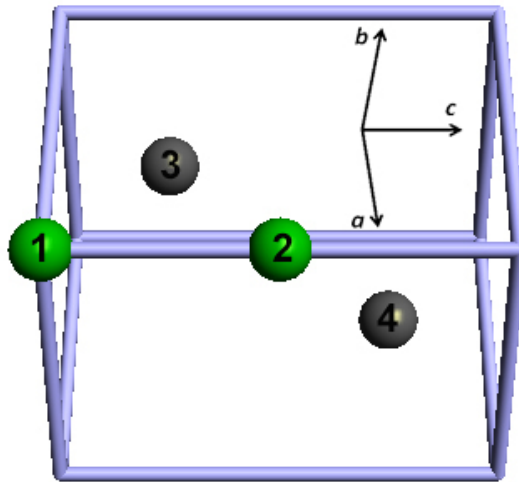


Figura 4.6: Célula primitiva do sistema NiSe hexagonal.

O sistema é constituído por quatro átomos: dois átomos de níquel (verde) e dois átomos de selênio (cinza). Posicionados de acordo com a tabela 4.6.

Átomo	Posição
1 = Ni ₁	(0, 0, 0)
2 = Ni ₂	(0, 0, c/2)
3 = Se ₁	(a/3, 2a/3, c/4)
4 = Se ₂	(2a/3, a/3, 3c/4)

Tabela 4.6: Posições dos átomos no sistema NiSe hexagonal.

Os vetores primitivos estão de acordo com:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.6)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede hexagonal. Com os valores de $a = 3,661 \text{ \AA}$ e $c = 5,356$, com $c/a = 1,463$.

4.1.7 NiTe tetragonal

A célula primitiva do sistema NiTe tetragonal está representada na figura 4.7, onde as esferas verdes representam os átomos de níquel e as esferas em caramelo os átomos de telúrio.

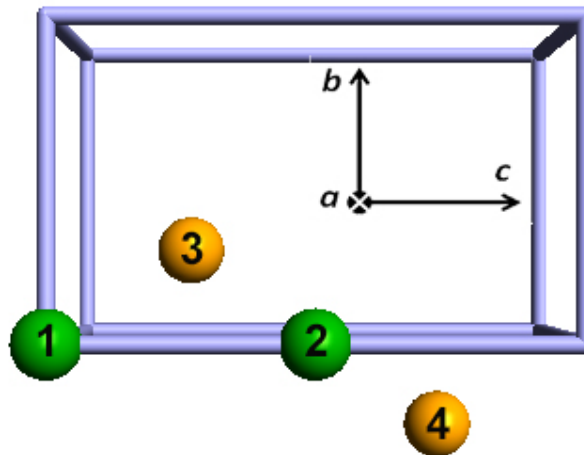


Figura 4.7: Célula primitiva do sistema NiTe tetragonal simples.

O sistema tem quatro átomos: dois átomos de níquel e dois átomos de telúrio, posicionados de acordo com a tabela 4.7.

Átomo	Posição
1 = Ni ₁	(0, 0, 0)
2 = Ni ₂	(0, 0, c/2)
3 = Te ₁	(a/2, a/2√3, c/4)
4 = Te ₂	(a/2, -a/2√3, 3c/4)

Tabela 4.7: Posições dos átomos no sistema NiTe tetragonal simples.

O sistema NiTe na fase tetragonal, têm definidos os vetores primitivos de acordo com:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{i} \\ \vec{a}_2 = a\hat{j} \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.7)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede tetragonal. Com valores de $a = 3,957 \text{ \AA}$ e $c = 5,354 \text{ \AA}$, para $c/a = 1,353$.

4.1.8 NiTe hexagonal

A célula primitiva do sistema NiTe hexagonal está representada na figura 4.8, onde as esferas verdes representam os átomos de níquel e as esferas em caramelo os átomos de telúrio.

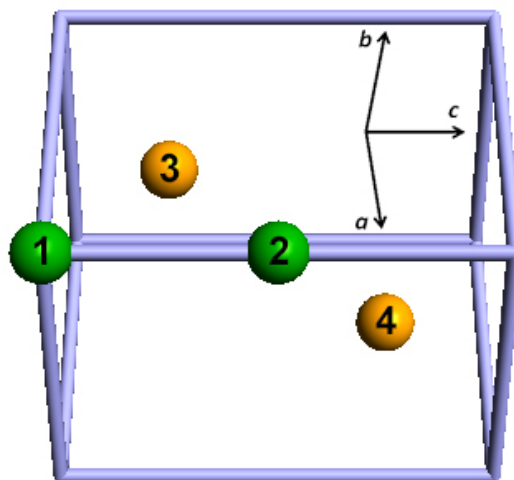


Figura 4.8: Célula primitiva do sistema NiTe hexagonal.

O sistema é constituído por quatro átomos: dois átomos de níquel e dois átomos de telúrio. Posicionados de acordo com a tabela 4.8.

Átomo	Posição
1 = Ni ₁	(0, 0, 0)
2 = Ni ₂	(0, 0, c/2)
3 = Te ₁	(a/3, 2a/3, c/4)
4 = Te ₂	(2a/3, a/3, 3c/4)

Tabela 4.8: Posições dos átomos no sistema NiTe hexagonal.

O sistema NiTe na fase hexagonal, têm como vetores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{a}_3 = c\hat{k} \end{cases} \quad (4.8)$$

onde a e c são os parâmetros que definem a rede hexagonal. Os valores são $a = 3,957 \text{ \AA}$ e $c = 5,354 \text{ \AA}$, com $c/a = 1,353$.

4.2 Cálculos dos Sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe

Os cálculos das propriedades físicas dos sistemas foram realizados dentro da Teoria Estendida de Hückel (EHT), método congênere ao modelo *tight-binding* (PERDEW; ZUNGER, 1981), e da Teoria do funcional da densidade (DFT) com aproximação LDA (Local Density Approximation) (DIVENTRA, 2008; SALES et al., 2009) para as fases tetragonais e hexagonais.

Com as otimizações das propriedades estruturais, tornou-se possível adquirir os arquivos *output* que viabilizam fazer as investigações a respeito dos valores e descrições simuladas das Energias de Fermi, das Estruturas de Bandas (EB) e das Densidades de Estados (DOS) de acordo com os expostos nas subseções 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3, respectivamente.

4.2.1 FeSe tetragonal

Em relação à aplicação da metodologia de Hückel Estendido para os cálculos da distribuição eletrônica, foi possível obter a Estrutura de Bandas, a Densidade de Estados Total do sistema FeSe tetragonal e as Densidades de Estados projetadas nos átomos de Fe e Se, conforme observado na figura 4.9.

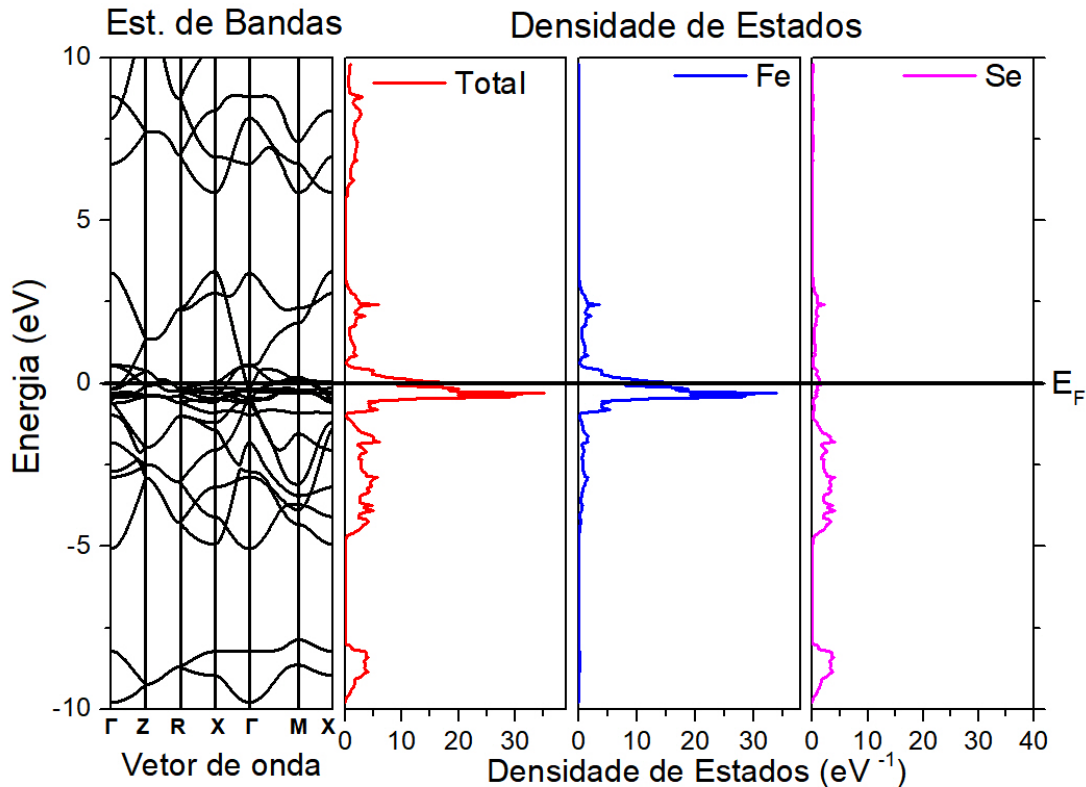


Figura 4.9: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Se do sistema FeSe tetragonal via EHT.

De acordo com a Estrutura de Bandas, os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se entremeiam com os níveis de energias inferiores preenchidos próximos ao nível de Fermi. Nesse caso, não existe uma faixa proibida de transição energética E_g (energia de gap), isto é, $E_g = 0 \text{ eV}$. A energia de gap é obtida pela diferença do nível de energia no estado eletrônico mais alto ocupado pelo nível de energia no estado eletrônico mais baixo desocupado (PUREUR, 2001; ASHCROFT; MERMIN, 2011). Porém, são observadas nas imediações do nível de Fermi uma alta concentração de estados eletrônicos e uma banda semipreenchida com alta

densidade de estados.

As Densidades de Estados projetadas têm como propósito ilustrar as contribuições dos átomos de Fe e Se na composição da Densidade de Estados Total. Ao centro localiza-se a Energia de Fermi que estabelece os orbitais de mais baixa energia ocupados e orbitais de mais alta energia desocupados.

A Densidade de Estado Total do sistema FeSe tetragonal, apresenta uma banda nas imediações da Energia de Fermi, com densidade de estados $N(E) = 35,20 \text{ eV}^{-1}$ e energia próxima de $E = 1,60 \text{ eV}$ largura. Sendo que, a largura da banda semipreenchida é de $E = 1,00 \text{ eV}$.

Ao dar continuidade à observação dos estados preenchidos, a primeira banda totalmente ocupada (abaixo da banda centralizada) tem densidade de estados com maior singularidade de $N(E) = 6,10 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 4,03 \text{ eV}$ de largura. Percebe-se um gap com $E = 3,00 \text{ eV}$ de largura e compondo o fundo uma banda estreita com $E = 1,80 \text{ eV}$ de largura e DOS com singularidade superior de $N(E) = 4,12 \text{ eV}^{-1}$.

A Estrutura de Bandas, a DOS Total e as Densidades de Estados projetadas nos átomos de Fe e Se, obtidas por meio da metodologia DFT são observadas de acordo com a figura 4.10.

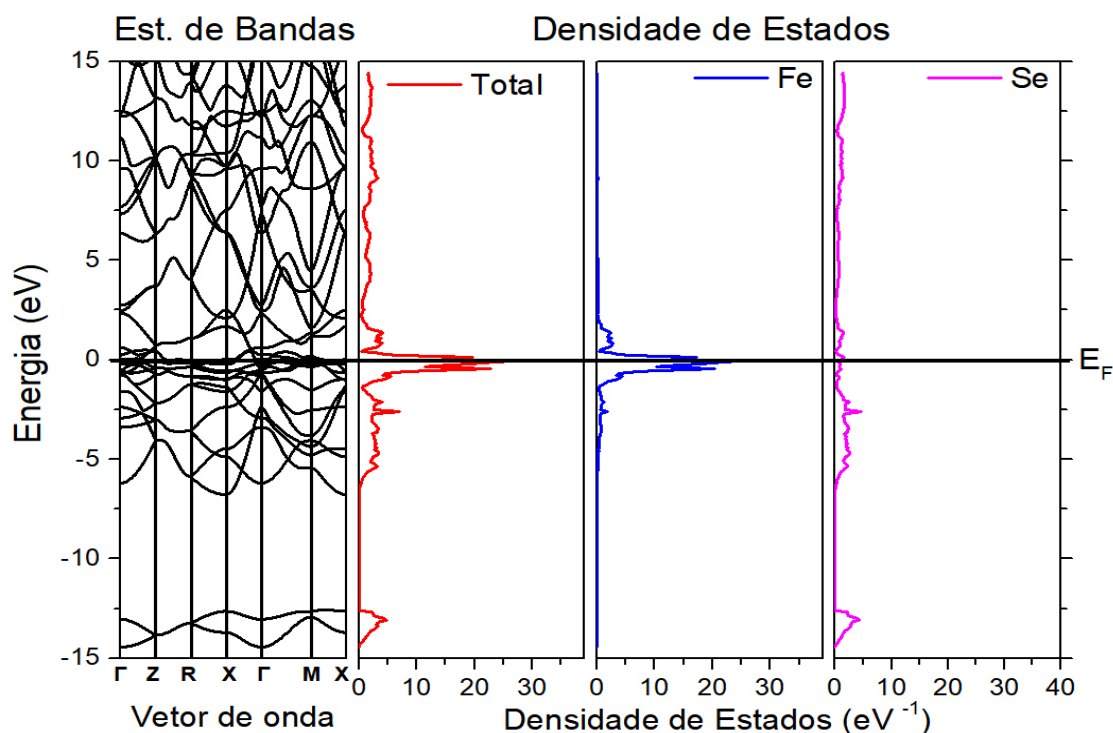


Figura 4.10: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Se do sistema FeSe tetragonal via DFT.

Ao analisar a Estrutura de Banda, são constatados que os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao nível de Fermi, possibilitando uma alta concentração de estados próximos e uma banda parcialmente preenchida com $E_g = 0 \text{ eV}$.

A Densidade de Estados Total encontrada por intermédio da metodologia DFT, apresenta uma banda com ordenamento nas vizinhanças da Energia de Fermi, com largura de $E = 1,85 \text{ eV}$ e maior singularidade de $N(E) = 26,50 \text{ eV}^{-1}$, para uma largura de $E = 1,40 \text{ eV}$ na banda semipreenchida.

A primeira banda totalmente preenchida tem DOS com mais alta singularidade de $N(E) = 6,97 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 5,10 \text{ eV}$ de largura. Seguido de um gap de $E = 6,90 \text{ eV}$ e por último, uma banda com singularidade máxima de $N(E) = 4,90 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 1,83 \text{ eV}$ de largura.

Os resultados obtidos por meio das metodologias EHT e DFT para o FeSe tetragonal apresentam comportamentos semelhantes para os resultados da BE e das DOS. O método EHT tem êxito ao determinar os vínculos entre geometria, estrutura eletrônica e simetria dos orbitais, como visto no Capítulo 2, subseção 2.5.1.

No entanto, a metodologia de Hückel Estendido para os cálculos das energias não têm um bom “refinamento” para a análise das mesmas quando comparado ao DFT, pelo fato de usar condições de contornos para a interação elétron-elétron.

Em contrapartida, a metodologia do Funcional da Densidade faz uso da densidade de carga eletrônica como uma variável funcional para o cálculo da interação elétron-elétron, conforme visto na seção 2.6. Tal procedimento assegura uma maior precisão nas análises das energias envolvidas nos sistemas estudados.

4.2.2 FeSe hexagonal

Ao aplicar o método Hückel Estendido para a otimização do sistema FeSe na fase hexagonal, foram calculadas no o estado fundamental a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados (Total e projetadas), mostradas na figura 4.11.

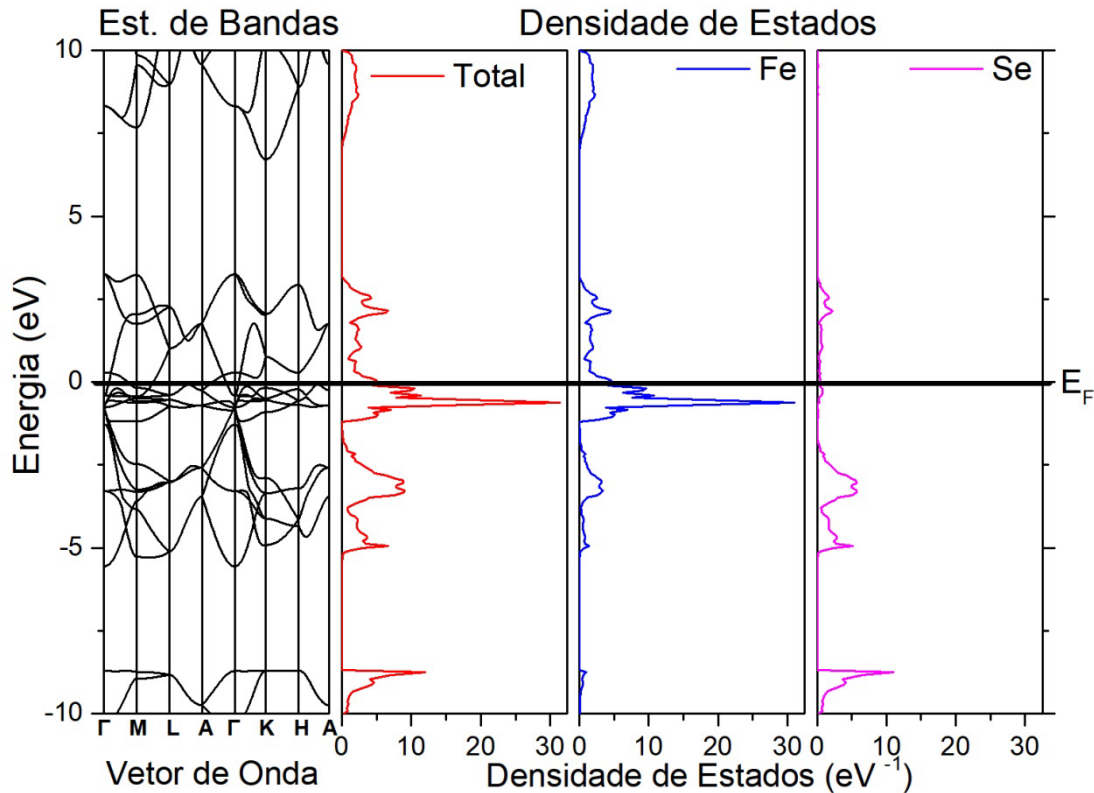


Figura 4.11: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Se do sistema FeSe hexagonal via EHT.

A Estrutura de Banda mostra que próximo ao nível de Fermi (E_F) os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores. O valor para a energia de gap é $E_g = 0 \text{ eV}$.

A DOS Total do sistema FeSe hexagonal apresenta uma banda nas imediações da E_F com densidade de estados $N(E) = 31,40 \text{ eV}^{-1}$ de maior singularidade com espessura de $E = 4,40 \text{ eV}$. Sendo a largura da banda semipreenchida de $E = 1,20 \text{ eV}$.

A primeira banda totalmente preenchida apresenta maior singularidade com valor próximo de $N(E) = 9,00 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 4,33 \text{ eV}$ de

largura. Seguida de um gap com $E = 3,15 \text{ eV}$, e ao fundo uma banda estreita com $E = 1,62 \text{ eV}$ de largura e DOS com singularidade superior de $N(E) = 12,03 \text{ eV}^{-1}$.

Por intermédio da metodologia do Funcional da Densidade a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados (Total e projetadas) estão representadas na figura 4.12.

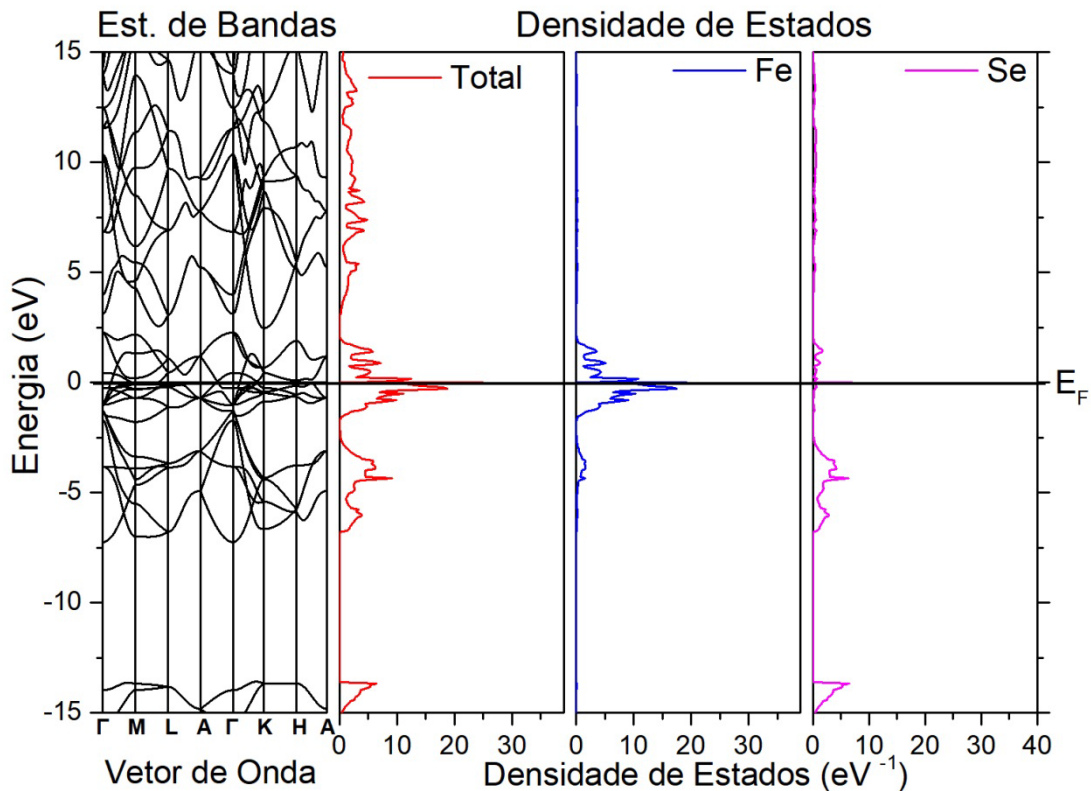


Figura 4.12: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Se do sistema FeSe hexagonal via DFT.

Na Estrutura de Bandas é possível perceber que os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

A DOS Total apresenta uma banda com espessura de $E = 4,00 \text{ eV}$ e singularidade máxima de $N(E) = 18,80 \text{ eV}^{-1}$ nas intermediações do Nível de Fermi. A largura da banda semipreenchida é de $E = 1,80 \text{ eV}$, seguida de uma banda totalmente preenchida, mais larga com $E = 5,40 \text{ eV}$ e com menor densidade de estado de $N(E) = 9,20 \text{ eV}^{-1}$. Depois, existe um gap de $E = 6,40 \text{ eV}$ e no fundo uma banda estreita de $E = 1,80 \text{ eV}$ de largura.

Ao confrontar os resultados adquiridos por EHT com os resultados DFT do sistema, têm-se a mesma análise da subseção 4.2.1.

4.2.3 FeTe tetragonal

Para o sistema FeTe tetragonal simples, otimizado através do método EHT, têm-se: a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados Total e projetadas no átomos de Fe e Te de acordo com a figura 4.13.

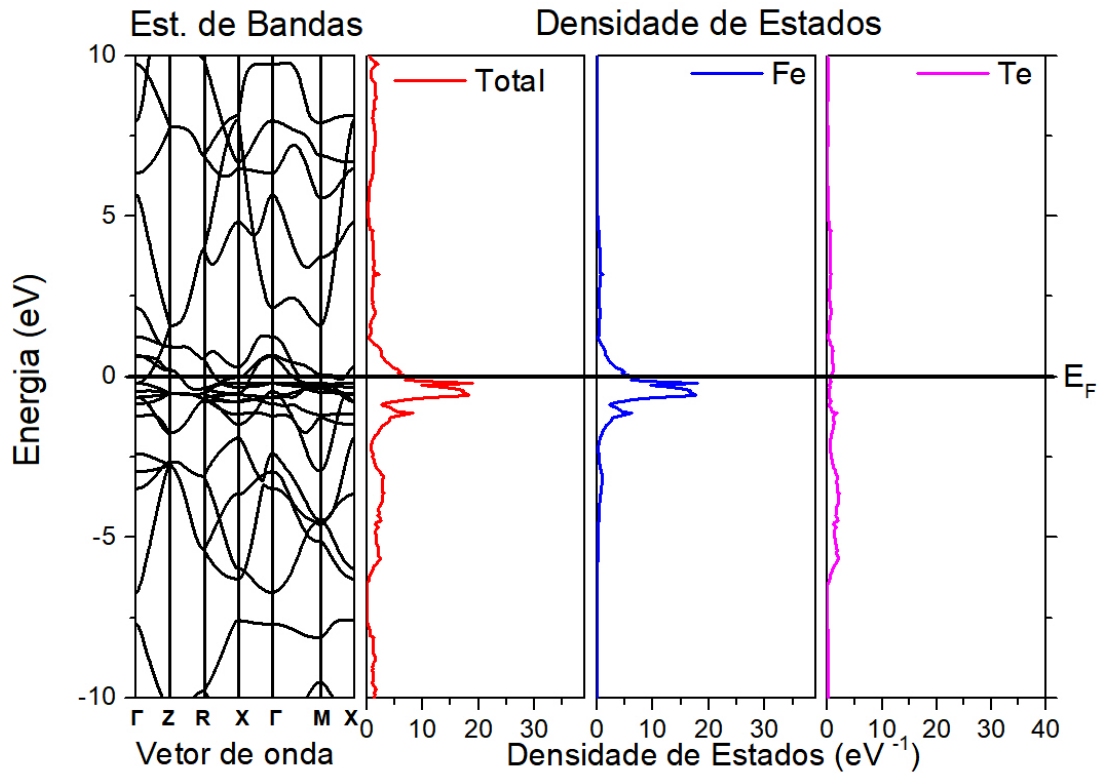


Figura 4.13: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Te do sistema FeTe tetragonal via EHT.

A Estrutura de Bandas mostra que nas adjacências do nível de Fermi (E_F) os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores. O valor para a energia de gap é $E_g = 0$ eV.

A Densidade de Estados Total do sistema FeTe tetragonal simples, apresenta uma banda na vizinhança da E_F com $N(E) = 18,25$ eV^{-1} de maior singularidade e espessura de $E = 3,40$ eV. Sendo que, a largura da banda semipreenchida com valor próximo de $E = 2,20$ eV.

A banda localizada abaixo da banda central está totalmente preenchida, com a Densidade de Estados com maior singularidade de $N(E) = 3,30$ eV^{-1} e $E = 4,50$ eV de largura. Seguido, consta um gap com

$E = 0,87 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $E = 3,83 \text{ eV}$ e singularidade superior de $N(E) = 11,75 \text{ eV}^{-1}$.

Ao aplicar a DFT, os resultados para a Estrutura de Bandas e DOS (Total e projetadas nos átomos de Fe e Te) estão determinadas conforme a figura 4.14.

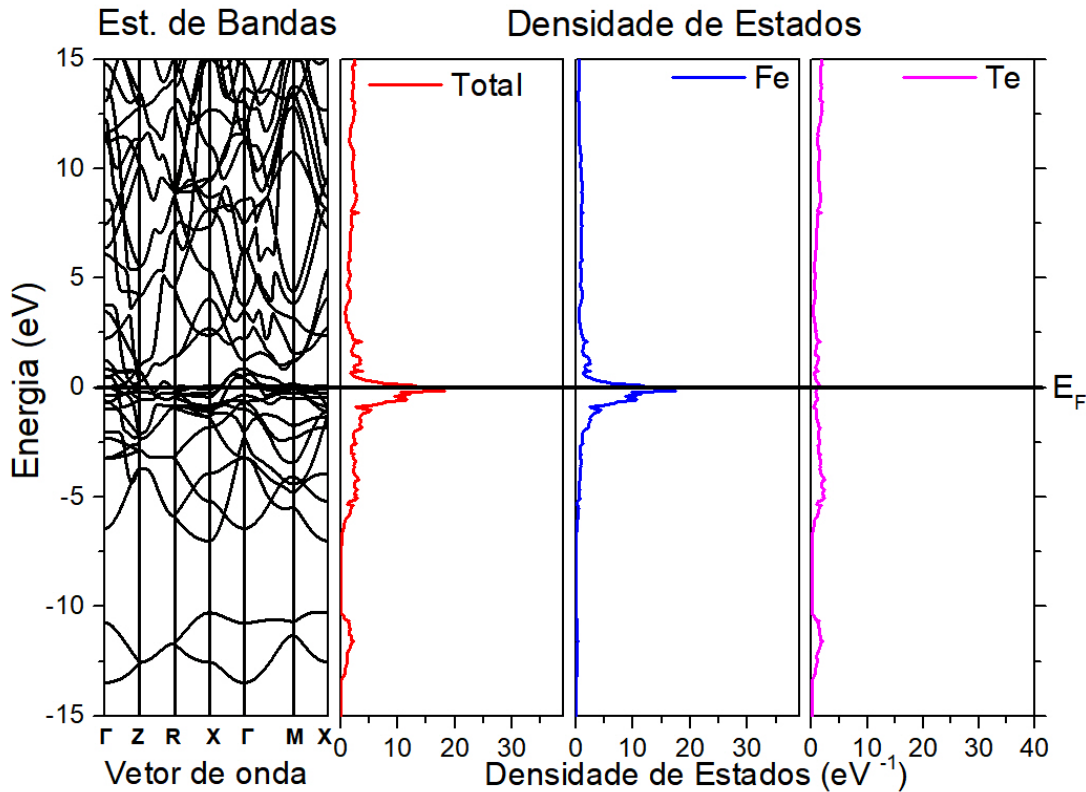


Figura 4.14: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Te do sistema FeTe tetragonal via DFT.

De acordo com a Estrutura de Bandas, os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao E_F , com $E_g = 0 \text{ eV}$.

Na DOS Total é observada uma banda centralizada na vizinhança do Nível de Fermi com largura de $E = 1,52 \text{ eV}$ e singularidade máxima de $N(E) = 18,30 \text{ eV}^{-1}$. Sendo que a banda parcialmente preenchida tem $E = 0,87 \text{ eV}$, abaixo da banda central, localiza-se uma banda totalmente preenchida com $N(E) = 9,20 \text{ eV}^{-1}$ e largura de $E = 6,40 \text{ eV}$, com gap de $E = 3,63 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $N(E) = 2,35 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 3,13 \text{ eV}$ de espessura.

Ao comparar os resultados obtidos por EHT com os resultados DFT do sistema, chega-se a mesma observação da subseção 4.2.1.

4.2.4 FeTe hexagonal

O sistema FeTe hexagonal otimizado via EHT, apresenta: a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados (Total e projetadas) na figura 4.15.

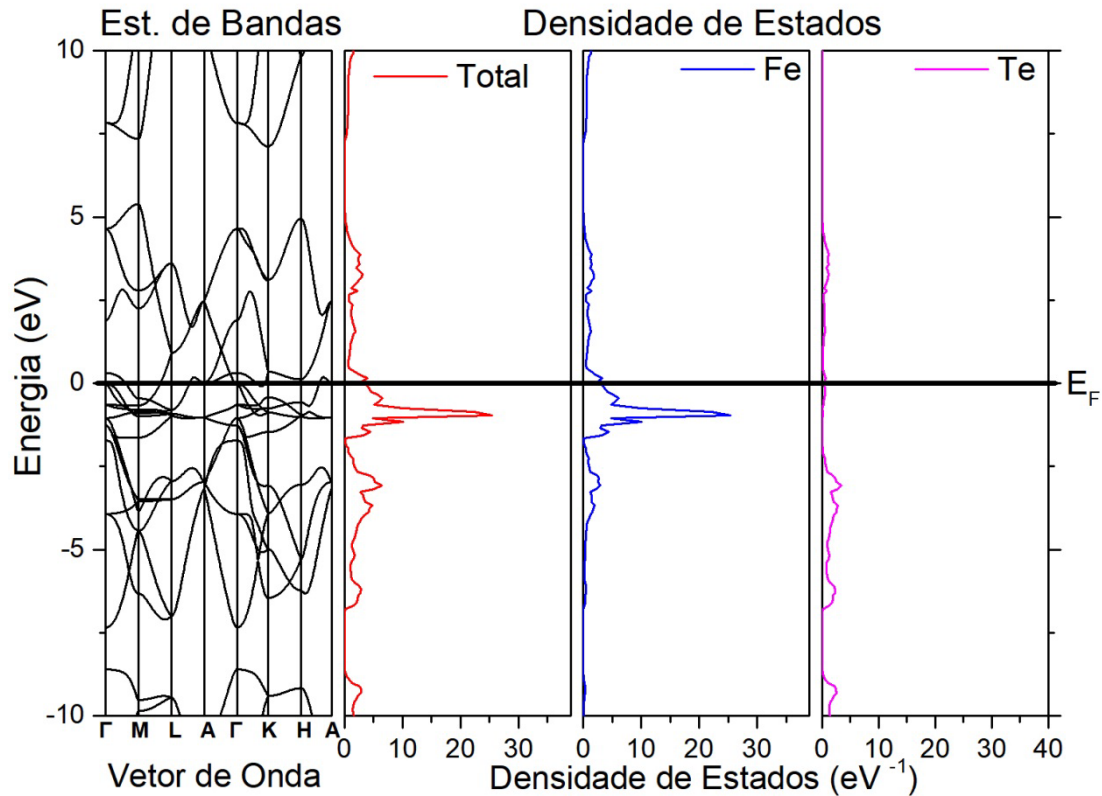


Figura 4.15: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Te do sistema FeTe hexagonal via EHT.

De acordo com a Estrutura de Bandas, é possível perceber que os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

A banda na vizinhança da E_F , tem espessura de $E = 2,16 \text{ eV}$, singularidade máxima de $N(E) = 25,10 \text{ eV}^{-1}$ e a banda semipreenchida com $E = 1,66 \text{ eV}$ de largura, conforme a Densidade de Estados Total.

Logo após, uma banda totalmente preenchida com espessura de $E = 5,54 \text{ eV}$ e densidade de estado $N(E) = 6,4 \text{ eV}^{-1}$. Seguida de um gap de $E = 1,40 \text{ eV}$ e no fundo uma banda estreita de $E = 3,50 \text{ eV}$ largura.

Ao empregar a teoria do Funcional da Densidade, os resultados para a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados (Total e projetadas nos átomos de Fe e Te) são descritas conforme a figura 4.16.

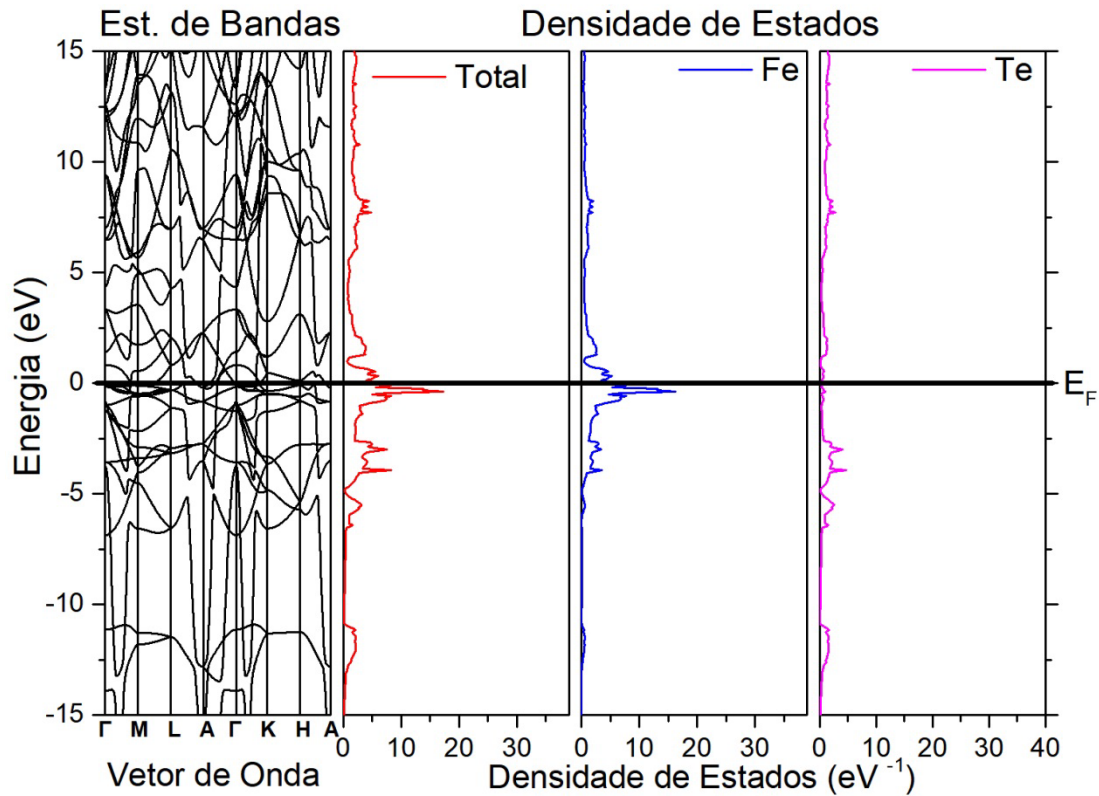


Figura 4.16: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Fe e Te do sistema FeTe hexagonal via DFT.

Em conformidade com a Estrutura de Bandas os níveis de energia da última camada estão parcialmente preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

De acordo com a Densidade de Estados Total, tem-se uma banda na parte central nas mediações do Nível de Fermi com $E = 3,62 \text{ eV}$ para a banda parcialmente preenchida e singularidade máxima de $N(E) = 17,35 \text{ eV}^{-1}$.

Posteriormente, localiza-se uma banda preenchida com $E = 3,88 \text{ eV}$ e $N(E) = 8,30 \text{ eV}^{-1}$, seguido de um gap de $E = 4,35 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $N(E) = 2,18 \text{ eV}^{-1}$ e largura de $E = 5,65 \text{ eV}$.

Para os resultados alcançados por EHT e DFT aplicadas no sistema, mantêm-se as previsões das fundamentações teóricas exposta no capítulo 2.

4.2.5 NiSe tetragonal

Na otimização do sistema NiSe tetragonal simples, via EHT, encontrou-se a Estrutura de Bandas e as Densidade de Estados (Total e projetadas) representadas na figura 4.17.

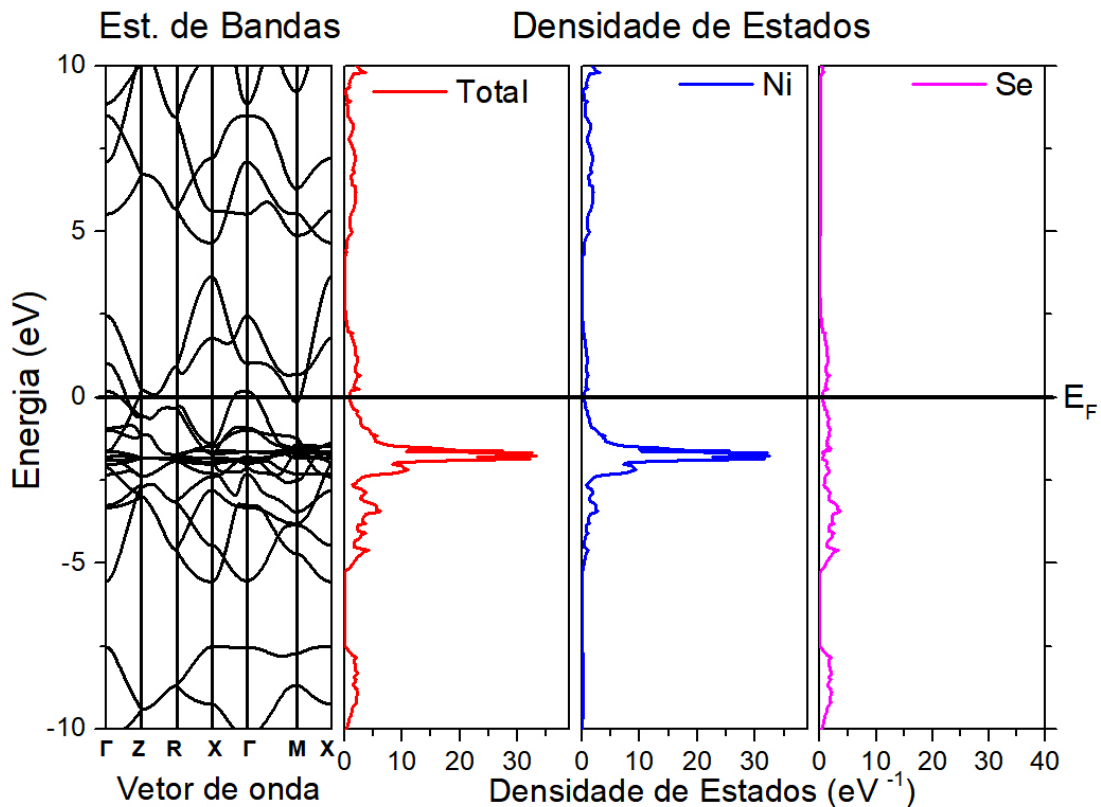


Figura 4.17: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Se do sistema NiSe tetragonal via EHT.

Na Estrutura de Bandas é possível perceber que os níveis de energia da última camada estão preenchidos e se misturam com os níveis de energias inferiores ao nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

A banda localizada abaixo da E_F , tem espessura de $E = 2,64 \text{ eV}$ e singularidade máxima de $N(E) = 33,2 \text{ eV}^{-1}$, de acordo com a Densidade de Estados Total.

Logo após, uma banda com espessura de $E = 2,86 \text{ eV}$ e $N(E) = 6,38 \text{ eV}^{-1}$. Seguida de um gap de $E = 2,00 \text{ eV}$ e ao fundo uma banda de $E = 2,70 \text{ eV}$ de largura com $N(E) = 2,35 \text{ eV}^{-1}$.

Ao empregar DFT para o sistema NiSe tetragonal, os resultados para a Estrutura de Bandas, DOS Total e Densidades de Estados projetadas nos átomos de Ni e Se, estão descritos de acordo com a figura 4.18.

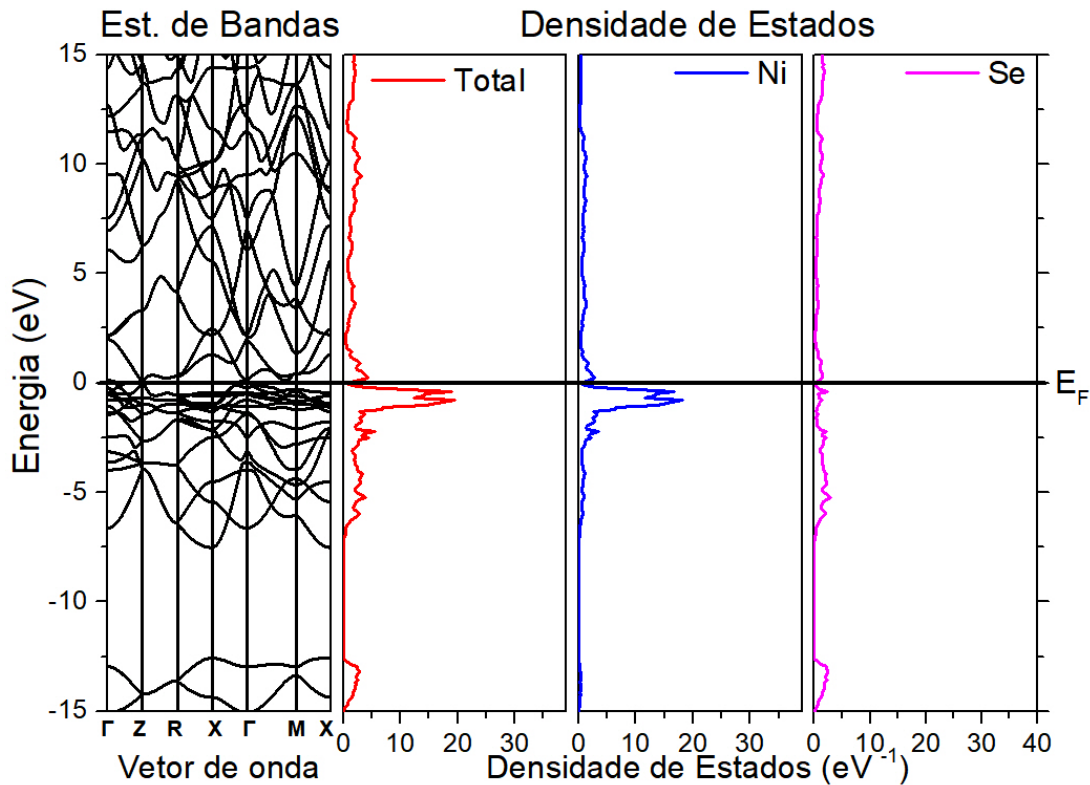


Figura 4.18: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Se do sistema NiSe tetragonal via DFT.

A Estrutura de Bandas mostra que os níveis de energia da última camada estão preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores abaixo nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

De acordo com a DOS Total, têm-se uma banda com singularidade máxima de $N(E) = 19,50 \text{ eV}^{-1}$ e largura de $E = 3,11 \text{ eV}$. Seguida de uma banda com $E = 4,21 \text{ eV}$, e singularidade máxima de $N(E) = 3,91 \text{ eV}^{-1}$, um gap de $E = 5,23 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $N(E) = 2,79 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 2,51 \text{ eV}$ espessura.

Os resultados obtidos por EHT e DFT para sistema NiSe tetragonal, estão de acordo com as previsões das fundamentações teóricas discutidas no capítulo 2.

4.2.6 NiSe hexagonal

Para o sistema NiSe hexagonal, otimizado via metodologia EHT. Foram calculadas: a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados (Total e projetadas) estão representadas na figura 4.19.

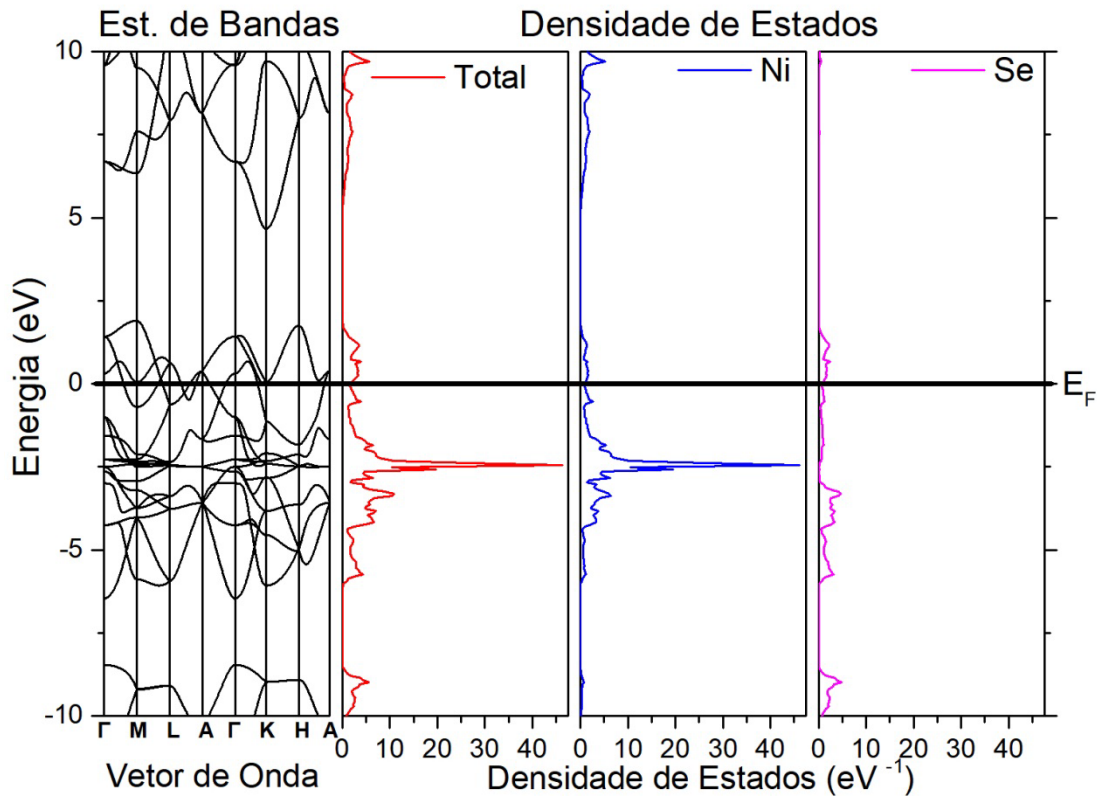


Figura 4.19: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Se do sistema NiSe hexagonal via EHT.

Da figura 4.19, na Estrutura de Bandas é observável que os níveis de energia da última camada estão preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores abaixo do nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

De acordo com Densidade de Estados Total do sistema NiSe hexagonal, apresenta uma banda semipreenchida nas imediações da Energia de Fermi com densidade de estados com $N(E) = 4,00 \text{ eV}^{-1}$ e energia próxima de $E = 2,65 \text{ eV}$ largura. Sendo que a banda preenchida tem espessura de $E = 0,65 \text{ eV}$.

Seguida da banda com maior pico de $N(E) = 46,35 \text{ eV}^{-1}$ e espessura de $E = 2,32 \text{ eV}$. Logo após, uma banda com espessura de $E = 3,43 \text{ eV}$ e $N(E) = 10,80 \text{ eV}^{-1}$, um gap de $E = 2,10 \text{ eV}$ e no fundo uma banda de $E = 2,65 \text{ eV}$ de largura com $N(E) = 5,54 \text{ eV}^{-1}$ de intensidade.

Ao aplicar a DFT para a otimização do sistema NiSe hexagonal, o resultado para a Estrutura de Bandas é descrito de acordo com a figura 4.20 e as DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Se.

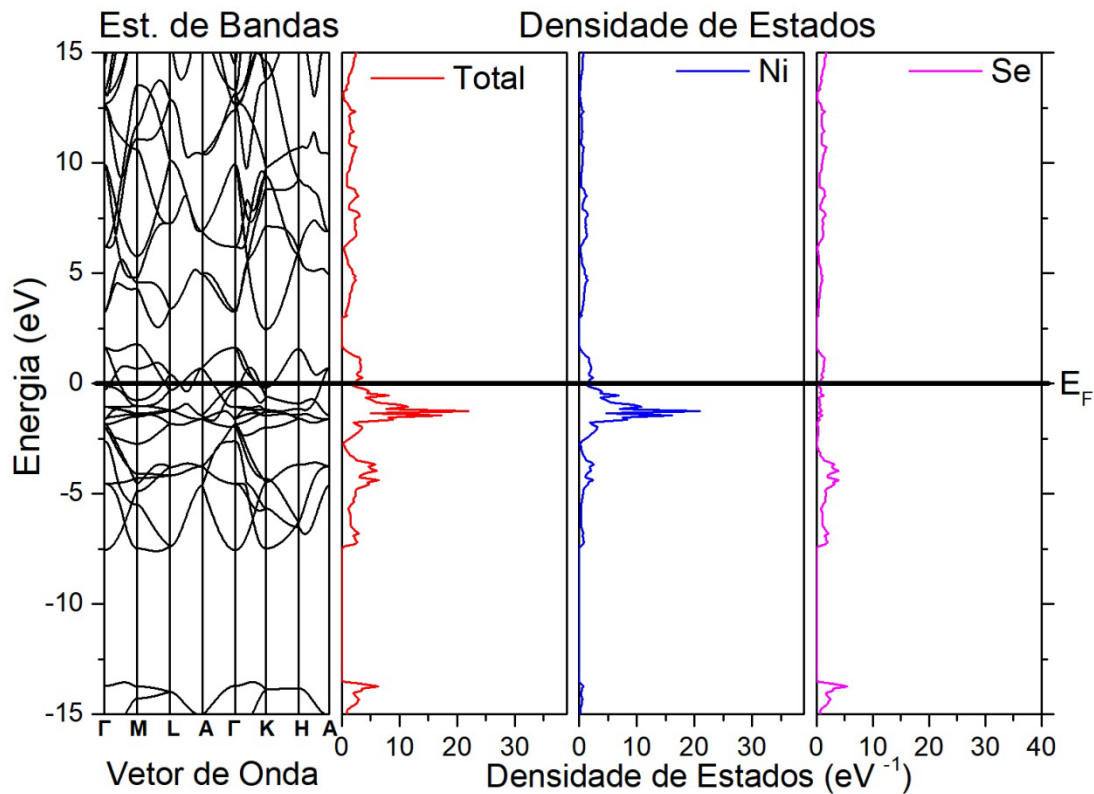


Figura 4.20: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Se do sistema NiSe hexagonal via DFT.

A Estrutura de Bandas mostra que os níveis de energia da última camada estão preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao nível de Fermi com $E_g = 0 \text{ eV}$.

De acordo com a DOS Total, têm-se uma banda com singularidade máxima de $N(E) = 21,94 \text{ eV}^{-1}$ e largura de $E = 2,80 \text{ eV}$. Seguida de uma banda com $E = 4,70 \text{ eV}$ e com singularidade máxima de $N(E) = 6,40 \text{ eV}^{-1}$, um gap de $E = 5,82 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $N(E) = 6,3 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 2,61 \text{ eV}$ espessura.

Os resultados obtidos por EHT e DFT para sistema NiSe hexagonal, estão de acordo com as previsões das fundamentações teóricas discutidas no capítulo 2.

4.2.7 NiTe tetragonal

Ao aplicar a DFT, os resultados para a Estrutura de Bandas e as DOS Total e projetadas, estão expressos na figura 4.21.

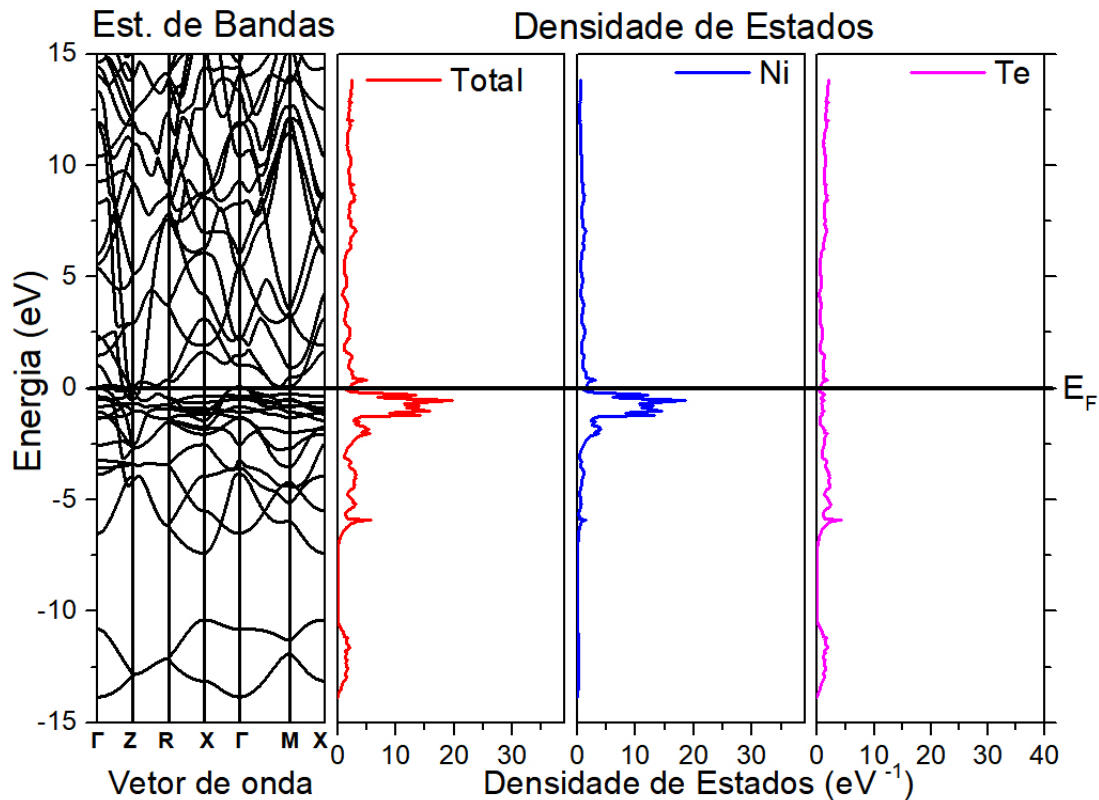


Figura 4.21: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Te do sistema NiTe tetragonal via DFT.

De acordo com a Estrutura de Bandas, os níveis de energia da última camada estão preenchidos e se misturam com os níveis de energias inferiores próximos ao nível de Fermi, com $E_g = 0 \text{ eV}$.

Na DOS Total, é observada uma banda abaixo do Nível de Fermi com singularidade máxima de $N(E) = 19,72 \text{ eV}^{-1}$ e largura de $E = 3,04 \text{ eV}$. Seguida de uma banda com $E = 4,11 \text{ eV}$ e com singularidade máxima de $N(E) = 5,71 \text{ eV}^{-1}$, um gap de $E = 3,25 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $N(E) = 2,05 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 3,43 \text{ eV}$ espessura.

4.2.8 NiTe hexagonal

Ao executar a metodologia DFT para o sistema NiTe hexagonal, os resultados para a Estrutura de Bandas e as Densidades de Estados estão representados de acordo com a figura 4.22.

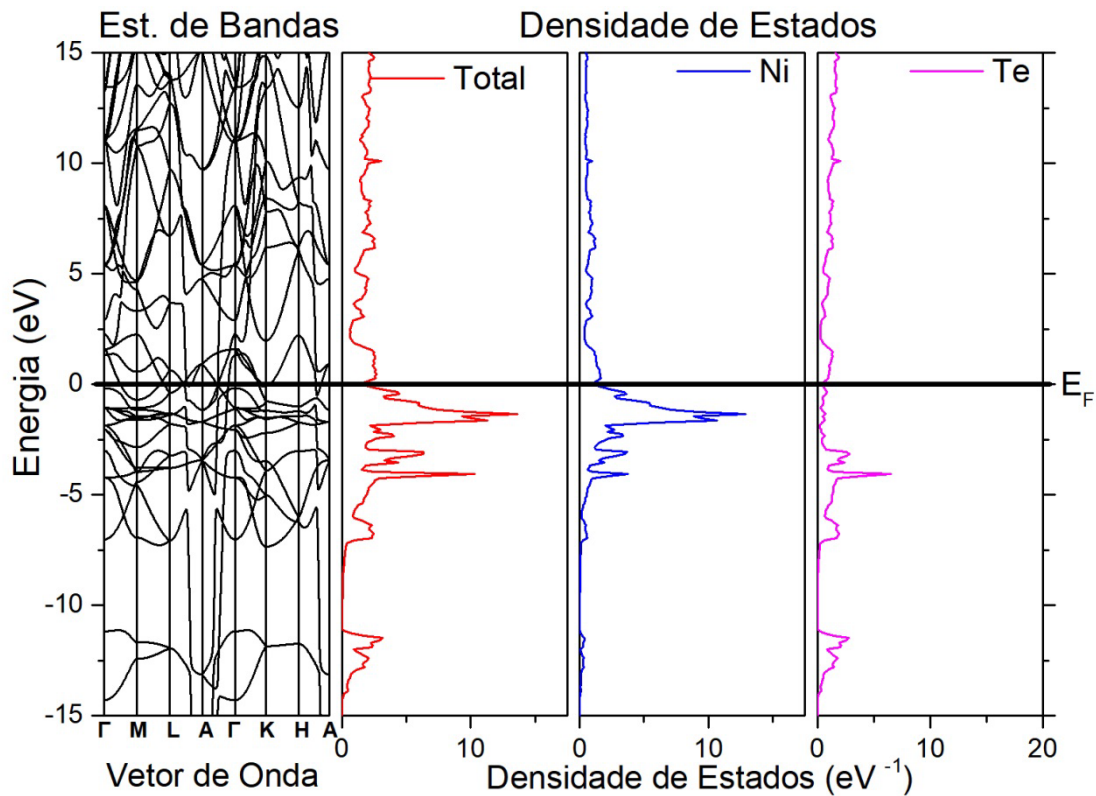


Figura 4.22: Estrutura de Bandas, DOS Total e projetadas nos átomos de Ni e Te do sistema NiTe hexagonal via DFT.

A Estrutura de Banda exibe que os níveis de energia da última camada estão preenchidos e se misturam com os níveis de energia inferiores próximos ao nível de Fermi, com $E_g = 0 \text{ eV}$.

Conforme a Densidade de Estados Total, abaixo do Nível de Fermi localiza-se uma banda com singularidade máxima de $N(E) = 13,60 \text{ eV}^{-1}$ e largura de $E = 2,85 \text{ eV}$, seguida de uma banda com $E = 5,65 \text{ eV}$ de espessura e singularidade máxima de $N(E) = 10,30 \text{ eV}^{-1}$, um gap de $E = 3,35 \text{ eV}$ e na extremidade uma banda com $N(E) = 3,18 \text{ eV}^{-1}$ e $E = 2,45 \text{ eV}$ de espessura.

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO

Os resultados exibidos nas subseções 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4, obtidos pelos métodos EHT e DFT, mostram conformidades para a distribuição eletrônica dos sistemas FeSe e FeTe, independentemente da fase tetragonal ou hexagonal.

Ao comparar as densidades de estados projetadas nos átomos com as DOS Total, nota-se que os estados de densidade dos átomos de Fe prevalecem com banda de energia média de $E = 1,72 \text{ eV}$, com caráter d e semipreenchido, que se sobrepõem as bandas do tipo p dos átomos de Se e Te. Que por sua vez, predominam com bandas do tipo s no fundo dos estados eletrônicos ocupados, com larguras médias de $E = 1,76 \text{ eV}$ e $E = 4,00 \text{ eV}$, respectivamente.

Os resultados apresentados para os sistemas Ni(Se,Te) de acordo com 4.2.5, 4.2.6, 4.2.7 e 4.2.8 via metodologia EHT e DFT. Quanto à distribuição eletrônica, no geral apresentam comportamentos semelhantes.

Para os estados de densidade dos átomos de Ni, encontrou-se banda de energia média de $E = 3,52 \text{ eV}$ (sistema NiSe) e $E = 4,34 \text{ eV}$ (sistema NiTe). Nesse sentido, os átomos de Ni são os principais responsáveis pelas formações de bandas de natureza d, que se sobrepõem as bandas do tipo p dos átomos de Se e Te. As bandas com conformações s, formadas exclusivamente por átomos de Se e Te, prevalecem no fundo dos estados eletrônicos ocupados, com larguras médias de $E = 3,25 \text{ eV}$ (Se) e $E = 2,94 \text{ eV}$ (Te).

Os resultados obtidos por meio das metodologias EHT e DFT para o

FeSe tetragonal apresentam comportamentos semelhantes para os resultados da Estrutura de Bandas e Densidade de Estados. O método EHT tem êxito ao determinar os vínculos entre geometria, estrutura eletrônica e simetria dos orbitais, como visto no Capítulo 2, subseção 2.5.1.

No que tange a questão energética de distribuição eletrônica, a tabela 5.1 dispõe das energias de Fermi encontradas para os sistemas estudados na fase tetragonal de acordo com a metodologia empregada.

Sistema	FeSe		FeTe		NiSe		NiTe
Metodologia	DFT	EHT	DFT	EHT	DFT	EHT	DFT
E_F (eV)	-4,24	-12,16	-4,06	-12,02	-4	-12,35	-3,5

Tabela 5.1: Energias de Fermi de acordo com a metodologia aplicada nos sistemas com fases tetragonais.

Em concordância com as fundamentações teóricas que foram exibidas no capítulo 2, especificamente nas seções 2.5.1 e 2.6. Foi possível determinar as Energias de Fermi calculadas por meio da metodologia DFT, sendo estas em torno de três vezes maiores que as obtidas via EHT. O que garante mais precisão na investigação eletrônica de um sistema com certo grau de periodicidade.

CAPÍTULO 6

Conclusão

Neste trabalho foram realizadas as otimizações e análises sobre as propriedades eletrônicas dos sistemas FeSe, FeTe, NiSe e NiTe com estruturas tetragonais e hexagonais, mediante simulações computacionais das propriedades eletrônicas por meio de aproximações quânticas.

Os resultados evidenciam diferenças quanto à estrutura eletrônica, embora os compostos simulados apresentem estruturas químicas semelhantes: formados por dois átomos de um metal de transição (Fe ou Ni) e dois átomos calcogenetos (Se ou Te).

No caso dos sistemas FeSe e FeTe, os resultados obtidos com a densidade de estados projetadas revelam um comportamento qualitativo similar aos dos metais de transição. Assim sendo, a alta densidade de estados próxima à energia de Fermi tem origem na banda semipreenchida do tipo d formada por interações Fe-Fe e com uma pequena contribuição das bandas de natureza p constituídas pelos elementos calcogenetos. As interações Fe-Fe são as principais responsáveis por permitem o estabelecimento de um estado magnético (PUREUR, 2001; ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Particularmente para os sistemas FeSe e FeTe tetragonais, encontra-se na literatura resultados compatíveis relativos às estruturas eletrônicas desses sistemas e dos Supercondutores baseados em FeAs (SINGH; DU, 2008) que corroboram com as interpretações qualitativas.

Para os sistemas NiSe e NiTe, há um comportamento similar aos FeSe e FeTe, exceto na alta densidade de estados abaixo do nível de Fermi. Por consequência, apresentam um padrão de estrutura eletrônica dos metais nobres e não é possível a estabilização de um estado magnético.

Embora as metodologias empregadas apresentem valores diferentes

para as energias, exibem semelhanças qualitativas referentes às bandas de estados e densidade de estados projetados. Logo, as metodologias EHT e DFT sugerem semelhantes probabilidades em relação às investigações das estruturas eletrônicas dos sistemas propostos.

Verificou-se que as larguras das bandas e dos gaps, além das singularidades de Van Hove das DOS, estão em conformidade com as representações nas Estruturas de Bandas quando comparadas com as Densidades de Estados.

O principal legado da pesquisa foi o algoritmo desenvolvido para o cálculo computacional de sistemas periódicos, que possibilitará contribuir com pesquisas desenvolvidas pelo Grupo de Pesquisa em Materiais do Instituto de Matemática, Estatística e Física da Universidade de Federal do Rio Grande.

Conclui-se que a simulação computacional apresenta resultados promissores, podendo ser usada como uma ferramenta prévia para escolha e viabilidade de um composto a ser estudado.

REFERÊNCIAS

ABRIKOSOV, A. A; GORKOV, L. P. **Contribution to the theory of superconductivity alloys with paramagnetic impurities**. Soviet Physics JETP-USSR, v. 12, n. 6, 1961.

ALVAREZ, Santiago. **Tables of Parameters for Extended Hückel Calculations**. Barcelona: Universitat de Barcelona, 1989. E-book.

ASHCROFT, Neil W; MERMIN, N. David. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Júlio. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2017. v. 2. E-book.

BAKER, H., **ASM Handbook: Phase Diagrams**, ASM International, New York, 1992, E-book.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. **Theory of superconductivity**. Phys. Rev., v. 108, p. 1175-1204, Dec. 1957.

BASSALO, José Maria Filardo. **Nascimentos Da Física (1901-1950)**. 1ª. ed. Belém: EDUFPA, 2000.

BOGGS, James E. **Guidelines for Presentation of Methodological Choices in the Publication of Computational Results: A**. Ab initio Electronic Structure Calculations. Structural Chemistry, p. 67-70, 1999.

BURDETT, Jeremy K. **Chemical Bonding in Solids**. New York: Oxford University Press, 1995. E-book.

COHEN, E. Richard; GIACOMO, Pierre. **Symbols, Units, Nomenclature And Fundamental Constants In Physics**. California: IUPAP, 1987. 75 p. E-book.

CRAMER, Christopher J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. New York: John Wiley & Sons, 2002. E-book.

DAHL, P. F. **Superconductivity**, Its Historical Roots and Development from Mercury to the Ceramic Oxides. Nova York, American Institute of Physics, 1992.

DE SOUZA, M. et al., **Synthesis, structural and physical properties of δ' -FeSe_{1-x}**. The European Physical Journal B, v. 77, 2010.

DI VENTRA, Massimiliano. **Electrical Transport in Nanoscale System**. Cambridge University Press, 2008. E-book.

DIAS, José J. C. Teixeira. **Química Quântica: Fundamentos e Métodos**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982. E-book.

DUARTE, H. A.. **Índices de reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas.** Química Nova. v.24. p.501-508, 2001.

EHRlich, Pierre Jacques. **Pesquisa Operacional: curso introdutório.** 5. ed. São Paulo: Atlas, 1985. E-book.

FISCHER, Ø.; TREYVAUD, A.; CHEVREL, R.; SERGENT, M. **Superconductivity in the $\text{Re}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$.** Solid State Communications, v. 17, 1975.

FREITAS, Luiz Carlos Gomide. **Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople.** Química Nova, São Paulo, v. 22, n. 2, 1999. Disponível em:http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000200024&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 5 ago. 2019.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03.** Wallingford CT, 2004. Disponível em: <https://gaussian.com/>. Acesso em: 17 abr. 2018.

GINZBURG, V. L. **Ferromagnetic superconductors.** Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics, v. 4, p. 153-160, 1957.

HOHENBERG, P; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** Physical Review Journals. 136, 1964.

HOLDER, A. B., KELLER, H., **High-temperature superconductors: underlying physics and applications,** Zeitschrift für Naturforschung B, vol. 75, 2019.

HSU, Fong-Chi et al. **Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. v. 105. n. 38, 2008.

KAMIHARA, Yoichi; WATANABE, Takumi; HIRANO, Masahiro; HOSONO, Hideo. **Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05$ - 0.12) with $\text{TC} = 26$ K.** J. Am. Chem. Soc., 2008.

KHEIR, N.A. (Ed.) **Systems Modeling and Computer Simulation.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1996. E-book.

KHON, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** Physical Review Journals. 140, 1965.

LAW, A. M.; KELTON, W. D. **Simulation Modeling and Analysis.** 3. ed. Boston: McGraw-Hill, 2000. E-book.

LIEB, Elliott H.; OXFORD, Stephen. **Improved lower bound on the indirect Coulomb energy.** International Journal of Quantum Chemistry. v. 19, 427 (1981).

MACHADO, Francis Berenger; MAIA, Luiz Paulo. **Arquitetura de Sistemas Operacionais.** 4ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. E-book.

MASSALSKI, B.; OKAMOTO, H., **Binary Alloy Phase Diagrams,** 2nd ed. Ohio. Materials Park. 1990.

MELO, A. C. V.; SILVA, F. S. C.. **Princípios de Linguagens de Programação**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 2003. E-book.

MOHR, Peter J.; NEWELL, David B.; TAYLOR, Barry N. **CODATA: Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014**. Journal of Physical and Chemical Reference Data, June 2016.

MULLIKEN, R. S.; RIEKE, C. A.; ORLOFF D.; ORLOFF H. . **Formulas and numerical tables for Overlap integrals**. The Journal of Chemical Physics, vol. 17, 1248-1267, 1949.

OKAMOTO , H. **The fese (iron-selenium) system**. Journal of Phase Equilibria, n. 12, p. 383–389, 1 jun. 1991.

ONNES, H. K. **Nobel Lectures**, v. 1, p. 306-336, Dec. 1913.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems**. Phys Rev B, 23, 1981.

PIMENTEL JR, J. L., **Estudo da interação entre supercondutividade e magnetismo nos compostos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$** , Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2013.

PUREUR, Paulo. **Estado Sólido**, Porto Alegre, Instituto de Física - UFRGS, 2001.

PYTHON: Python Software Foundation. In: ROSSUM, Guido van. **What's New In Python 3.7** , 27 jun. 2018. Disponível em: <https://docs.python.org/3/whatsnew/3.7.html>. Acesso em: 4 out. 2019.

RESNICK, Robert; EISBERG, Robert Martin. **Física Quântica: Átomos Moléculas Sólidos Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1994.

SALES, B. C.; et al. **Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1-y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$** . Physical Review B, 79 , 2009.

SINGH, D. J.; DU, M. H. **Density Functional Study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism**, Physical Review Letters. 100, 2008.

SLATER, J.C.; KOSTER, G. F. **Simplified LCAO for the Periodic Potential Problem**. Physical Review, Vol. 94, 1498-1524, 1954.

SOLER, J. M; et al. **The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation**. J. Phys.: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002.

SORIANO, M.; PALACIOS, J. J.. **Theory of projections with nonorthogonal basis sets: Partitioning techniques and effective hamiltonians**. Phys. Rev. B, 2014.

SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: McGraw-Hill, 1992. E-book.

TIPLER, P. A.; LIEWELLYN, R. A., **Física Moderna**, 3a. edição, Rio de Janeiro, LTC, 2001.

TRÖGER, Enrico; LANITZ, Frank; KNIZEK, Silvio. **The association "Geany e.V."**. In: Geany. 3 nov. 2016. Disponível em: <https://www.geany.org/download/releases/>. Acesso em: 23 ago. 2019.

VIANNA, José David M.; FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
WHIFFEN, D. H. **Expression of Results in Quantum Chemistry**. Pure & Appl. Chem, Newcastle, v. 50, p. 75-79, 1978.

WU, M., ASHBURN, J., TORNG, C. et al, **Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure**, Phys. Rev. Lett. v. 58, pp. 908, 1987.

WYCKOFF, Ralph W. G. **The Structure of Crystals**. 2^a. ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1935. E-book.

YOUNG, David C. **Computacional Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. New York: John Wiley & Sons, 2001. E-book.

ZHUANG, Zhongbin, et al.. **Controlled Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of a Nickel Selenide Series**. Chemistry A European Journal, vol. 12, 2006.