

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi”
Corso di Laurea in Fisica

**Calcolo ab initio delle interazioni
magnetiche mediante Density Functional
Theory e Four-State Method**

Relatore:
Prof. Cesare Franchini

Presentata da:
Pietro Garavini

Anno Accademico 2025/2026

Abstract

Questa tesi analizza alcune proprietà elettroniche e magnetiche dell'ossido di nichel (NiO) e del nichel metallico (Ni) attraverso calcoli numerici basati sulla Density Functional Theory (DFT) eseguiti con il codice VASP, con particolare attenzione alla determinazione dei parametri di scambio tramite Four-State Method.

Nel NiO, per descrivere le forti correlazioni elettroniche è stato impiegato un approccio DFT+ U , con $U_{\text{eff}} = 5.0$ eV. La struttura cristallina, ottenuta tramite rilassamento, presenta una costante reticolare $a \simeq 4.185$ Å. Il confronto tra diverse configurazioni magnetiche ha confermato lo stato antiferromagnetico di tipo II (AFM-II) come stato fondamentale, con energie relative di 100.294 meV per la configurazione ferromagnetica (FM) e 111.047 meV per quella antiferromagnetica di tipo I (AFM-I).

Nello stato AFM-II il NiO presenta un band gap di 3.134 eV e un momento magnetico locale di $1.692 \mu_B$ sui siti di Ni, entrambi compatibili con i valori sperimentali. I tensori di scambio risultano sostanzialmente isotropi, con una debole interazione ferromagnetica tra primi vicini, $J_1 = 1.527$ meV, e una dominante interazione antiferromagnetica tra secondi vicini, $J_2 = -17.564$ meV, che spiega l'ordinamento AFM-II. Da J_2 è stata inoltre ottenuta, nell'approssimazione di campo medio, una temperatura di Néel $T_N \simeq 815.3$ K.

Il Ni metallico presenta invece un comportamento FM di carattere itinerante. I calcoli ne riproducono il carattere metallico e forniscono un momento magnetico locale di $0.644 \mu_B$ nella configurazione FM stabile. L'applicazione del Four-State Method risulta tuttavia più problematica rispetto al NiO: le configurazioni necessarie al metodo non rimangono stabili senza imporre vincoli sui momenti magnetici locali.

Il confronto mostra quindi come la determinazione dei parametri di scambio risulti naturale nel NiO, caratterizzato da momenti magnetici localizzati, e più problematica nel Ni metallico a causa del carattere itinerante del magnetismo.

Indice

Introduzione	4
1 Interazioni di scambio e modelli di spin	5
1.1 Origine quantistica del magnetismo	5
1.2 Interazioni tra spin e meccanismi di scambio	6
1.2.1 Scambio coulombiano	7
1.2.2 Scambio cinetico	10
1.2.3 Superscambio	12
1.3 Parametri di scambio	13
1.4 Modelli efficaci	14
1.4.1 Modello di Ising	14
1.4.2 Modello di Heisenberg	14
2 Density Functional Theory	18
2.1 Il problema elettronico a molti corpi	18
2.1.1 Equazione di Schrödinger	18
2.1.2 Approssimazione di Born–Oppenheimer	19
2.1.3 Approssimazione di nuclei fissati	20
2.1.4 Metodo di Hartree–Fock	21
2.2 Formalismo della Density Functional Theory	23
2.2.1 Densità elettronica	23
2.2.2 Teoremi di Hohenberg–Kohn	23
2.2.3 Equazioni di Kohn–Sham	24
2.2.4 Potenziale di scambio-correlazione	27
2.3 Correzioni e ampliamenti	28
2.3.1 Integrazione dello spin	28
2.3.2 DFT+ U	28
3 Proprietà elettroniche e magnetiche dei solidi	30
3.1 Struttura Cristallina	30
3.2 Struttura elettronica e bande energetiche	31

3.3	Reticolo reciproco e zona di Brillouin	32
3.4	Densità degli Stati	32
3.5	Proprietà magnetiche	33
4	Implementazioni numeriche	35
4.1	Espansione in onde piane	35
4.2	Metodo PAW	36
4.3	Campionamento della zona di Brillouin	37
4.4	Il codice VASP	38
5	Four-State Method	39
5.1	Procedimento Four-State Method	39
5.2	Condizioni periodiche per solidi cristallini	41
6	Applicazioni	43
6.1	Ossido di Nichel	43
6.1.1	Struttura e proprietà	43
6.1.2	Parametri computazionali e applicazione della DFT+ U	46
6.1.3	Scelta del parametro U	47
6.1.4	Confronto energetico delle configurazioni magnetiche	48
6.1.5	Struttura elettronica	49
6.1.6	Parametri di scambio	51
6.1.7	Stima della temperatura di Néel	55
6.2	Nichel e limiti del modello di Heisenberg	55
6.2.1	Struttura e proprietà	55
6.2.2	Parametri generali del calcolo	56
6.2.3	Proprietà magnetiche ed elettroniche	57
6.2.4	Limiti del modello di Heisenberg e del Four-State Method	58
	Conclusioni	61
	Appendici	63
	Appendice A– Input dei calcoli sul NiO	63
	Appendice B– Input dei calcoli sul Ni	66

Introduzione

Le proprietà magnetiche ed elettroniche dei solidi rivestono un ruolo fondamentale sia nella fisica della materia sia in numerose applicazioni tecnologiche, dai dispositivi per la conversione dell'energia fino alle tecnologie per la memorizzazione e l'elaborazione dell'informazione. A livello microscopico, tali proprietà hanno origine quantistica e dipendono dalle interazioni tra i momenti magnetici presenti nel materiale.

Una descrizione efficace di queste interazioni è fornita dai parametri di scambio, che quantificano la preferenza energetica del sistema verso differenti configurazioni magnetiche. La loro conoscenza permette di comprendere e prevedere proprietà macroscopiche fondamentali dei materiali, come il tipo di ordinamento magnetico e la sua stabilità termica, caratterizzata dalle temperature di Curie nei ferromagneti e di Néel negli antiferromagneti.

La determinazione dei parametri di scambio rappresenta quindi un problema di particolare interesse nello studio dei materiali magnetici. Sperimentalmente, informazioni su tali interazioni possono essere ottenute attraverso tecniche di scattering anelastico di neutroni. Un approccio complementare è fornito dai metodi di calcolo *ab initio*, calcoli numerici che permettono di studiare le proprietà magnetiche di un materiale a partire dalla sua struttura elettronica. La *Density Functional Theory* (DFT) costituisce uno dei principali strumenti teorici per lo studio delle proprietà dei materiali e può essere implementata computazionalmente attraverso software come VASP.

L'obiettivo principale di questa tesi è lo studio di alcune proprietà magnetiche ed elettroniche dell'ossido di nichel (NiO) e del nichel metallico (Ni), con una particolare attenzione alla determinazione dei parametri di scambio di questi materiali.

Nel primo capitolo vengono introdotte l'origine microscopica delle interazioni di scambio e la loro descrizione attraverso modelli efficaci di spin, come quello di Heisenberg. Il secondo capitolo è dedicato alla DFT, che costituisce la base teorica dei calcoli effettuati, mentre i capitoli successivi introducono le proprietà elettroniche e magnetiche dei solidi e gli aspetti numerici necessari alla loro simulazione mediante VASP. Successivamente viene presentato il Four-State Method, che permette di ricavare i parametri di scambio a partire dalle energie ottenute tramite calcoli VASP. Infine, il metodo viene applicato al NiO e al Ni, utilizzando quest'ultimo per evidenziare i limiti del modello di Heisenberg e del Four-State Method nei sistemi magnetici itineranti.

Capitolo 1

Interazioni di scambio e modelli di spin

1.1 Origine quantistica del magnetismo

In fisica classica il magnetismo è spiegato a partire dai momenti magnetici atomici μ_i , generati dal moto orbitale delle cariche elettroniche attorno al nucleo. Questi ultimi sono legati alle proprietà macroscopiche del materiale tramite la magnetizzazione, definita come

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i \quad (1.1.1)$$

dove V è il volume del materiale.

In base al comportamento e alla disposizione dei momenti magnetici è possibile distinguere diverse classi di materiali: ferromagnetici, antiferromagnetici, paramagnetici e diamagnetici.

I materiali ferromagnetici e antiferromagnetici presentano un ordinamento spontaneo dei momenti magnetici anche in assenza di un campo magnetico esterno. Nei ferromagnetici i momenti tendono ad allinearsi nello stesso verso, dando origine a una magnetizzazione macroscopica spontanea, mentre negli antiferromagnetici si dispongono con orientazioni opposte, compensandosi e producendo una magnetizzazione complessiva nulla.

Nei materiali paramagnetici, invece, i momenti magnetici non presentano un ordinamento e, in assenza di un campo esterno, risultano mediamente disordinati a causa delle fluttuazioni termiche. Il comportamento paramagnetico rappresenta inoltre lo stato assunto dai materiali ferromagnetici e antiferromagnetici al di sopra, rispettivamente, della temperatura di Curie T_C e della temperatura di Néel T_N , temperature critiche oltre le quali l'agitazione termica distrugge l'ordine magnetico.

Infine, nei materiali diamagnetici l'applicazione di un campo magnetico esterno induce una debole magnetizzazione diretta in verso opposto rispetto al campo applicato.

Tuttavia, la descrizione di momenti magnetici generati dal moto orbitale degli elettroni non è sufficiente a spiegare l'esistenza di configurazioni magneticamente ordinate anche in assenza di un campo magnetico esterno, come quelle ferromagnetica e antiferromagnetica.

Per ottenere una descrizione completa del magnetismo è quindi necessario adottare un approccio microscopico basato sulla meccanica quantistica.

In meccanica quantistica il momento magnetico atomico non è legato solamente al momento angolare orbitale degli elettroni. Infatti, ciascun elettrone possiede un momento angolare intrinseco, chiamato spin, indicato con $\mathbf{s}$.

All'interno del singolo atomo, gli spin degli elettroni si combinano dando origine allo spin totale $\mathbf{S}$, mentre i diversi momenti angolari orbitali contribuiscono al momento angolare orbitale totale $\mathbf{L}$.

Il momento magnetico atomico presenta quindi due contributi principali, uno orbitale, previsto anche dalla meccanica classica, e uno di spin

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} - \frac{\mu_B}{\hbar} g_s \mathbf{S} \quad (1.1.2)$$

dove μ_B è il magnetone di Bohr, $\hbar$ è la costante di Planck ridotta e $g_s \simeq 2$ è fattore giromagnetico di spin.

La descrizione quantistica introduce quindi lo spin come una nuova grandezza fondamentale per la comprensione del magnetismo. L'importanza dello spin risulta particolarmente evidente nei solidi, in cui, a causa del campo cristallino, gli atomi possono sperimentare un parziale o totale annullamento del momento angolare orbitale. Il contributo di spin assume quindi un ruolo dominante nella determinazione delle proprietà magnetiche del sistema e, poiché il momento magnetico di spin è direttamente proporzionale allo spin, i modelli teorici delle interazioni magnetiche possono essere formulati direttamente in termini degli spin.

Inoltre, la meccanica quantistica prevede interazioni tra gli spin dei diversi atomi che ne determinano la disposizione relativa e costituiscono l'origine microscopica delle diverse forme di ordine magnetico.

1.2 Interazioni tra spin e meccanismi di scambio

Le interazioni tra spin prendono il nome di interazioni di scambio. Il termine interazione, in questo caso, non indica l'esistenza di una forza diretta tra gli spin che ne determina l'allineamento o il disallineamento, ma descrive un insieme di effetti di natura quantistica, chiamati meccanismi di scambio, per cui diverse configurazioni di spin possono essere caratterizzate da energie differenti. Il sistema tende quindi a favorire le configurazioni a energia minore, determinando una preferenza per particolari ordinamenti magnetici.

I principali meccanismi considerati sono lo scambio coulombiano, lo scambio cinetico e il superscambio.

1.2.1 Scambio coulombiano

Lo scambio coulombiano descrive come la configurazione di spin degli elettroni possa influenzare l'energia associata alla loro interazione coulombiana.

Per analizzare questo meccanismo si considera un semplice sistema quantistico formato da due atomi, i e j , ciascuno costituito da un nucleo fissato e da un elettrone. I due elettroni occupano rispettivamente gli orbitali atomici distinti $\phi_i(\mathbf{r})$ e $\phi_j(\mathbf{r})$. Lo stato di un singolo elettrone è descritto dalla funzione d'onda

$$\psi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\chi(s) \quad (1.2.1)$$

dove $\phi(\mathbf{r})$ descrive la componente spaziale dello stato elettronico, mentre $\chi(s)$ ne descrive la componente di spin. La variabile $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ indica quindi l'insieme delle coordinate spaziali e di spin dell'elettrone.

Per studiare il sistema non è sufficiente considerare separatamente le funzioni d'onda dei singoli elettroni, ma è necessario descriverlo attraverso uno stato complessivo $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, che dipende dalle coordinate di entrambi gli elettroni. Gli stati e le energie E ad essi associate sono ottenuti risolvendo l'equazione di Schrödinger

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{H}_C \right) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = E \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (1.2.2)$$

dove $\hat{H}_0$ descrive il sistema in assenza dell'interazione tra i due elettroni, mentre $\hat{H}_C$ rappresenta la loro repulsione coulombiana, e assumono la forma

$$\hat{H}_0 = \sum_{k=1}^2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}_k) \right] \quad \hat{H}_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.2.3)$$

dove $V(\mathbf{r}_k)$ rappresenta il potenziale di interazione tra elettroni e nuclei fissati, ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto mentre m_e ed e sono rispettivamente massa e carica del singolo elettrone.

La funzione d'onda totale, soluzione dell'Eq. (1.2.2), può essere scritta come prodotto di una componente spaziale e di una componente di spin

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2) \quad (1.2.4)$$

dove la parte spaziale e quella di spin sono separabili tra loro, ma ciascuna deve tenere conto contemporaneamente dei due elettroni, senza poterli trattare come indipendenti.

La parte spaziale può essere costruita a partire dai due orbitali ϕ_i e ϕ_j . E dato che gli elettroni sono indistinguibili può assumere una forma simmetrica o antisimmetrica

$$\Phi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1)] \quad (1.2.5)$$

$$\Phi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1)] \quad (1.2.6)$$

La componente di spin viene invece costruita a partire dai due possibili stati del singolo elettrone, $\chi_{\uparrow}(s)$ e $\chi_{\downarrow}(s)$. Per due elettroni si ottengono quattro possibili stati di spin. Tre di essi hanno spin totale $S = 1$, sono simmetrici rispetto allo scambio degli elettroni e costituiscono il tripletto

$$\chi_{T,+1}(s_1, s_2) = \chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2) \quad (1.2.7)$$

$$\chi_{T,0}(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) + \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)] \quad (1.2.8)$$

$$\chi_{T,-1}(s_1, s_2) = \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) \quad (1.2.9)$$

Il quarto stato possiede invece spin totale $S = 0$, è antisimmetrico rispetto allo scambio e costituisce il singoletto

$$\chi_S(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)] \quad (1.2.10)$$

Gli stati di tripletto, caratterizzati da $S = 1$, corrispondono quindi a una configurazione di spin con carattere ferromagnetico, mentre lo stato di singoletto, con $S = 0$, presenta carattere antiferromagnetico.

Poiché gli elettroni sono fermioni, il principio di esclusione di Pauli richiede che la funzione d'onda totale sia antisimmetrica rispetto allo scambio delle due particelle. Di conseguenza, i tre stati del tripletto, caratterizzati da una componente di spin simmetrica, devono essere associati alla componente spaziale antisimmetrica Φ_{-} . Lo stato di singoletto, con componente di spin antisimmetrica, deve essere associato alla componente spaziale simmetrica Φ_{+} . Le quattro possibili funzioni d'onda totali del sistema sono quindi

$$\Psi_{T,m}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{T,m}(s_1, s_2) \quad m = +1, 0, -1 \quad (1.2.11)$$

per i tre stati appartenenti al tripletto, mentre per lo stato di singoletto si ha

$$\Psi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi_{+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S(s_1, s_2) \quad (1.2.12)$$

Si può quindi osservare come la configurazione di spin del sistema sia direttamente legata alla simmetria della componente spaziale della funzione d'onda.

L'energia associata a ciascuno dei quattro stati può essere valutata come valore di aspettazione dell'operatore $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_C$, con $\hat{H}_0$ e $\hat{H}_C$ definiti nell'Eq. (1.2.3). Dato che gli operatori agiscono solo sulla parte spaziale della funzione d'onda, i valori di aspettazione dipendono solo da essa. L'energia totale può quindi essere scritta come

$$E = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H} \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_0 + E_C \quad (1.2.13)$$

dove

$$E_0 = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}_0 \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad E_C = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}_C \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.2.14)$$

Il contributo E_0 è uguale per gli stati di singoletto e tripletto, mentre il contributo coulombiano assume la forma

$$E_C = U_{ij} \pm J_{ij}^C \quad (1.2.15)$$

dove

$$U_{ij} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (1.2.16)$$

rappresenta la repulsione coulombiana diretta tra le due distribuzioni elettroniche ed è comune ai due stati, mentre

$$J_{ij}^C = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \quad (1.2.17)$$

è detto integrale di scambio e nasce dalla diversa simmetria spaziale della funzione d'onda totale nei vari stati di spin.

L'energia totale assume quindi un valore differente per stati di singoletto e di tripletto

$$E_S = E_0 + U_{ij} + J_{ij}^C \quad (1.2.18)$$

$$E_T = E_0 + U_{ij} - J_{ij}^C \quad (1.2.19)$$

In particolare questa differenza è contenuta nell'integrale di scambio:

$$J_{ij}^C = \frac{E_S - E_T}{2} \quad (1.2.20)$$

Per $J_{ij}^C > 0$ lo stato di tripletto possiede energia inferiore rispetto allo stato di singoletto. Lo scambio coulombiano favorisce quindi lo stato a spin totale maggiore, producendo una tendenza verso il carattere ferromagnetico.

Si osserva così come l'interazione coulombiana, pur non dipendendo direttamente dallo spin, possa produrre energie differenti per diverse configurazioni di spin. Il legame è introdotto dal principio di esclusione di Pauli, che associa alle diverse configurazioni di spin differenti simmetrie della componente spaziale della funzione d'onda.

1.2.2 Scambio cinetico

Lo scambio coulombiano non è l'unico meccanismo in grado di determinare energie differenti per diverse configurazioni di spin. In un solido, la sovrapposizione di orbitali elettronici localizzati su atomi differenti rende possibili processi di trasferimento degli elettroni da un orbitale a un altro. Tali processi, chiamati processi di *hopping*, possono contribuire allo scambio.

Per descrivere questo meccanismo si considera lo stesso sistema utilizzato per lo scambio coulombiano. Introducendo la possibilità per un elettrone di trasferirsi tra i due siti, si definisce l'integrale di hopping t_{ij} [1], che descrive l'ampiezza del trasferimento di un elettrone tra gli orbitali ϕ_i e ϕ_j come

$$t_{ij} = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{h} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.2.21)$$

dove $\hat{h}$ è l'Hamiltoniana del singolo elettrone

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) + V_j(\mathbf{r}) \quad (1.2.22)$$

e $V_i(\mathbf{r})$ e $V_j(\mathbf{r})$ rappresentano i potenziali dovuti ai due siti atomici.

A questo punto si vogliono determinare gli stati del sistema e le energie associate. La funzione d'onda totale mantiene la forma definita nell'Eq. (1.2.4), come prodotto di una componente spaziale e di una componente di spin. La componente di spin è descritta dagli stati di tripletto e singoletto definiti nelle Eq. (1.2.7) – (1.2.10), mentre la componente spaziale deve ora tenere conto anche dei processi di hopping e quindi della possibile doppia occupazione di uno dei due orbitali. In particolare risultano quattro possibili autofunzioni spaziali[2]

$$\Phi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2)] \quad (1.2.23)$$

$$\Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2) - \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)] \quad (1.2.24)$$

$$\begin{aligned} \Phi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & \frac{\sin \chi}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2) + \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)] \\ & + \frac{\cos \chi}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2)] \end{aligned} \quad (1.2.25)$$

$$\begin{aligned} \Phi_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & \frac{\cos \chi}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2) + \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)] \\ & - \frac{\sin \chi}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2)] \end{aligned} \quad (1.2.26)$$

dove l'angolo χ è definito come $\tan(2\chi) = -\frac{4t_{ij}}{U_{ij}}$, con U_{ij} integrale coulombiano definito in Eq. (1.2.16).

Le energie associate ai quattro stati sono

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 - J_{ij}^C & E_2 &= E_0 + U_{ij} - J_{ij}^C \\ E_3 &= E_0 + \frac{U_{ij}}{2} + J_{ij}^C - \sqrt{4t_{ij}^2 + \frac{U_{ij}^2}{4}} & E_4 &= E_0 + \frac{U_{ij}}{2} + J_{ij}^C + \sqrt{4t_{ij}^2 + \frac{U_{ij}^2}{4}} \end{aligned}$$

Tra gli autostati ottenuti, Φ_1 è antisimmetrico e quindi è associato agli stati di tripletto, mentre Φ_2 , Φ_3 e Φ_4 , essendo simmetrici sono associati allo stato di singoletto.

Poiché $E_2 > E_1$ ed $E_4 > E_3$, lo stato di tripletto a energia minore è Φ_1 , mentre lo stato di singoletto a energia minore è Φ_3 . Il parametro di scambio efficace può quindi essere ricavato dalla differenza energetica tra questi due stati

$$J_{ij} = \frac{E_3 - E_1}{2} = J_{ij}^C + \frac{U_{ij}}{4} - \sqrt{t_{ij}^2 + \frac{U_{ij}^2}{16}} \quad (1.2.27)$$

L'effetto dell'hopping sulle energie dei diversi stati è mostrato in Fig. 1.1.

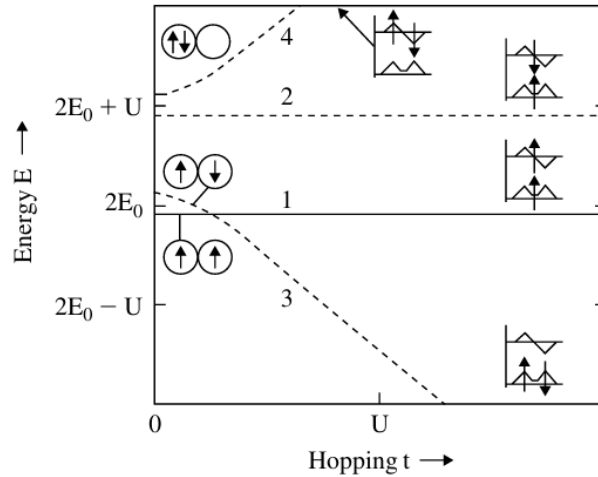


Figura 1.1: Energie e rappresentazione schematica delle funzioni d'onda dei quattro stati del modello a due siti in funzione dell'integrale di hopping t_{ij} . Nel limite $t_{ij} \rightarrow 0$ non è riportata la rappresentazione dello stato 2, poiché presenta la stessa configurazione di occupazione mostrata per lo stato 4.

In particolare la figura mostra che per $t_{ij} = 0$ lo stato ad energia minore è lo stato 1, ovvero quello con funzione di spin appartenente al tripletto, in accordo con quanto

ottenuto nella sezione precedente considerando il solo scambio coulombiano. All'aumentare dell'integrale di hopping t_{ij} , l'energia dello stato 1 rimane costante, mentre quella dello stato 3 diminuisce, fino a diventare energeticamente favorita. L'hopping introduce quindi un contributo allo scambio che tende a favorire lo stato di singoletto a energia minore, ovvero l'allineamento antiferromagnetico degli spin.

1.2.3 Superscambio

Il meccanismo di scambio cinetico descritto nella sezione precedente presuppone la possibilità di hopping diretto tra gli orbitali localizzati sui due siti magnetici. Tuttavia, in molti composti dei metalli di transizione, e in particolare negli ossidi, gli orbitali d sono fortemente localizzati e i siti magnetici possono essere separati da un anione non magnetico. In queste condizioni la sovrapposizione diretta tra gli orbitali dei due siti magnetici può risultare molto debole.

L'accoppiamento tra i momenti magnetici può comunque avvenire indirettamente attraverso gli orbitali dell'anione intermedio. Considerando, ad esempio, due cationi di un metallo di transizione separati da uno ione ossigeno, gli orbitali $2p$ dell'ossigeno possono sovrapporsi con gli orbitali $3d$ di entrambi i siti magnetici. In questo modo essi forniscono degli stati intermedi attraverso i quali possono avvenire processi virtuali di hopping, secondo uno schema del tipo

$$d_i \longleftrightarrow p \longleftrightarrow d_j \quad (1.2.28)$$

Questo meccanismo di scambio indiretto prende il nome di superscambio. Come nel caso dello scambio cinetico, i processi di hopping consentiti dipendono dalla configurazione degli spin, a causa del principio di esclusione di Pauli, e producono quindi differenti abbassamenti dell'energia per le diverse configurazioni magnetiche.

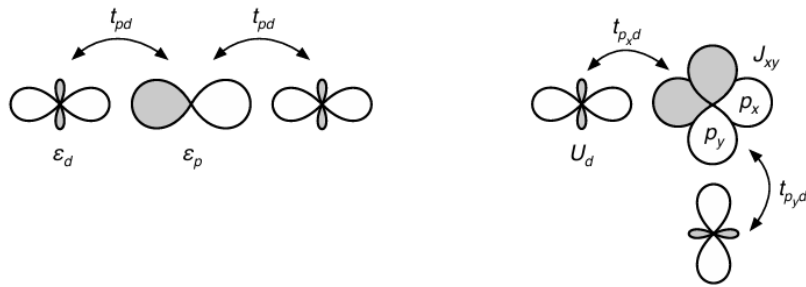


Figura 1.2: Rappresentazione schematica della sovrapposizione tra gli orbitali d dei siti magnetici e gli orbitali p del ligando intermedio. I processi di hopping t_{pd} permettono un accoppiamento indiretto tra i due siti magnetici.

L'intensità e il segno del superscambio dipendono dalla sovrapposizione degli orbitali coinvolti e dalla geometria del legame. Come mostrato in Fig. 1.2, per una geometria prossima a 180° lo stesso orbitale p dell'atomo centrale può presentare una sovrapposizione significativa con gli orbitali d dei due siti magnetici. Questa configurazione favorisce un accoppiamento antiferromagnetico.

Per geometrie prossime a 90° , invece, i due siti magnetici possono accoppiarsi con orbitali p differenti e tra loro ortogonali dell'atomo centrale. Il contributo antiferromagnetico associato all'hopping risulta in questo caso fortemente ridotto e possono prevalere altri contributi che favoriscono un accoppiamento ferromagnetico.

1.3 Parametri di scambio

Come visto, l'interazione tra gli spin di un sistema può essere descritta attraverso il parametro di scambio J_{ij} . Il suo segno determina il carattere dell'accoppiamento, ferromagnetico ($J_{ij} > 0$) o antiferromagnetico ($J_{ij} < 0$), mentre il valore assoluto $|J_{ij}|$ ne misura l'intensità.

Nei materiali reali, l'accoppiamento può dipendere dall'orientazione spaziale degli spin. In tal caso, il parametro scalare J_{ij} viene generalizzato nel tensore di scambio

$$\mathbf{J}_{ij} = \begin{pmatrix} J_{ij}^{xx} & J_{ij}^{xy} & J_{ij}^{xz} \\ J_{ij}^{yx} & J_{ij}^{yy} & J_{ij}^{yz} \\ J_{ij}^{zx} & J_{ij}^{zy} & J_{ij}^{zz} \end{pmatrix} \quad (1.3.1)$$

dove $J_{ij}^{\alpha\beta}$ accoppia la componente α dello spin sul sito atomico i con la componente β sul sito atomico j .

A seconda delle proprietà del sistema magnetico considerato il tensore può assumere forme diverse.

Nel caso **isotropo**, l'interazione dipende solamente dall'orientazione relativa degli spin e non dal loro orientamento rispetto alle direzioni spaziali. Il tensore assume quindi una forma diagonale e può quindi essere scritto come

$$\mathbf{J}_{ij} = J_{ij} \mathbb{I} \quad (1.3.2)$$

dove $\mathbb{I}$ è la matrice identità. Nel caso isotropo il tensore di scambio è ricondotto a unico parametro scalare J_{ij} .

Nel caso **anisotropo**, invece, l'interazione dipende anche dall'orientazione degli spin rispetto alle diverse direzioni spaziali. Il tensore di scambio non può quindi essere ricondotto a un unico parametro scalare: le componenti diagonali J_{ij}^{xx} , J_{ij}^{yy} e J_{ij}^{zz} possono assumere valori differenti e possono essere presenti anche componenti non diagonali.

1.4 Modelli efficaci

I parametri di scambio sono particolarmente utili poiché racchiudono le informazioni sulla struttura elettronica microscopica che determinano l'accoppiamento tra gli spin. Una volta noti tali parametri, non è quindi necessario descrivere esplicitamente tutti gli elettroni del sistema per studiarne il comportamento magnetico.

È così possibile introdurre opportuni modelli efficaci, nei quali il sistema viene rappresentato attraverso i soli gradi di libertà magnetici, mentre gli effetti della struttura elettronica sono incorporati nei parametri di scambio. In questo modo il problema quantistico a molti corpi viene ricondotto a un'Hamiltoniana efficace notevolmente più semplice.

1.4.1 Modello di Ising

Uno dei modelli efficaci più semplici per descrivere un sistema di spin locali è il modello di Ising [3].

In questo modello ogni sito atomico i è descritto attraverso una variabile discreta:

$$s_i = \pm 1 \quad (1.4.1)$$

che rappresenta le due possibili orientazioni dello spin lungo una direzione fissata.

L'Hamiltoniana del sistema così costruito è data da:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} s_i s_j - \mu_0 \mu_B \sum_i H_i s_i \quad (1.4.2)$$

dove μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e H_i è la componente di un eventuale campo magnetico esterno lungo la direzione scelta per gli s_i .

Il primo termine descrive l'accoppiamento tra gli spin associati ai siti i e j attraverso il parametro di scambio J_{ij} . Con la convenzione adottata, se $J_{ij} > 0$ l'energia di interazione è minima quando $s_i = s_j$, favorendo quindi un allineamento ferromagnetico. Se invece $J_{ij} < 0$, l'energia è minima per $s_i = -s_j$, favorendo un allineamento antiferromagnetico.

Il secondo termine descrive invece l'interazione degli spin con il campo magnetico esterno. Il modello di Ising fornisce quindi una descrizione particolarmente semplice del sistema, nella quale i momenti magnetici possono assumere solamente due orientazioni lungo un asse prefissato.

1.4.2 Modello di Heisenberg

Il modello di Heisenberg generalizza il modello di Ising considerando gli spin come grandezze vettoriali, che possono quindi assumere orientazioni differenti nello spazio. Ciascun sito atomico i viene descritto tramite lo spin $\mathbf{S}_i$.

Utilizzando il tensore di scambio definito nell'Eq. (1.3.1), l'Hamiltoniana di Heisenberg può essere scritta nella forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j - g_s \mu_0 \mu_B \sum_i \mathbf{H}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (1.4.3)$$

Il primo termine descrive le interazioni di scambio tra gli spin dei diversi siti, mentre il secondo rappresenta l'interazione con un eventuale campo magnetico esterno $\mathbf{H}_i$. Nella sua forma generale, l'Hamiltoniana contiene quindi un tensore di scambio $\mathbf{J}_{ij}$ per ogni coppia di siti magnetici considerata.

Nei solidi cristallini questa descrizione può essere notevolmente semplificata sfruttando la periodicità e le simmetrie della struttura. Infatti, le coppie di siti magnetici equivalenti poste alla stessa distanza sono caratterizzate dallo stesso tensore di scambio. È quindi possibile introdurre un unico tensore per ciascuna classe di vicini: $\mathbf{J}_1$ descrive le interazioni tra primi vicini, $\mathbf{J}_2$ quelle tra secondi vicini, $\mathbf{J}_3$ quelle tra terzi vicini, e così via. In questo modo l'Hamiltoniana assume la forma

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - \sum_{\langle i,j \rangle_1} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_1 \mathbf{S}_j - \sum_{\langle i,j \rangle_2} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_2 \mathbf{S}_j - \sum_{\langle i,j \rangle_3} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_3 \mathbf{S}_j - \dots \quad (1.4.4)$$

dove $\langle i,j \rangle_n$ indica le coppie di siti magnetici appartenenti all' n -esimo ordine di vicinanza. In questo modo, la descrizione del sistema non dipende più da un tensore di scambio distinto per ogni coppia di siti, ma da un numero ridotto di tensori di scambio $\mathbf{J}_1$, $\mathbf{J}_2$, $\mathbf{J}_3$, e i tensori di ordine superiore. Inoltre in molti sistemi magnetici l'intensità delle interazioni di scambio diminuisce all'aumentare della distanza tra i siti magnetici. I contributi associati a interazioni di ordine superiore possono quindi risultare trascurabili, permettendo di semplificare l'Hamiltoniana utilizzando solo i primi due tensori $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$.

Tramite il modello di Heisenberg, una volta ottenuti i tensori di scambio, è possibile stimare le temperature critiche di ferromagneti e antiferromagneti, temperature al di sopra delle quali viene perso l'ordinamento magnetico.

A questo scopo si può adottare l'**approssimazione di campo medio**, nella quale ogni spin viene scritto come somma del suo valore medio e di una fluttuazione

$$\mathbf{S}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle + \delta \mathbf{S}_i \quad (1.4.5)$$

In questa approssimazione il termine di interazione tra una coppia di spin dell'Hamiltoniana in Eq. (1.4.3) può essere riscritto come

$$\mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j \simeq \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle + \langle \mathbf{S}_i \rangle^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S}_i \rangle^T \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (1.4.6)$$

dove sono stati trascurati i termini contenenti le fluttuazioni. Inoltre il termine $\langle \mathbf{S}_i \rangle^T \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle$ è costante rispetto agli operatori di spin e può quindi essere omissso. Raggruppando i contributi relativi a ciascun sito e in assenza di un campo magnetico esterno, l'Hamiltoniana nell'approssimazione di campo medio può essere scritta come

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = - \sum_i \mathbf{S}_i^T \mathbf{h}_i^{\text{MF}} \quad \mathbf{h}_i^{\text{MF}} = \sum_{j \neq i} \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (1.4.7)$$

Il problema viene quindi ricondotto a quello di un singolo spin soggetto al campo medio generato dagli altri spin. Il suo valore medio può essere espresso tramite la funzione di Brillouin B_S [4]

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = S B_S \left(\frac{S |\mathbf{h}_i^{\text{MF}}|}{k_B T} \right) \frac{\mathbf{h}_i^{\text{MF}}}{|\mathbf{h}_i^{\text{MF}}|} \quad (1.4.8)$$

dove S è il numero quantico di spin, k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura del materiale. In prossimità della temperatura critica l'ordine magnetico tende a scomparire e $\langle \mathbf{S}_i \rangle$, $\mathbf{h}_i^{\text{MF}}$ tendono a zero. Considerando il limite per piccoli argomenti della funzione di Brillouin si ottiene [4]

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle \simeq \frac{S(S+1)}{3k_B T} \sum_{j \neq i} \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (1.4.9)$$

Utilizzando la notazione in cui le interazioni vengono raggruppate in base alla distanza tra i siti, la sommatoria può essere riscritta come

$$\sum_{j \neq i} \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle = \mathbf{J}_1 \sum_{j \in 1\text{NN}} \langle \mathbf{S}_j \rangle + \mathbf{J}_2 \sum_{j \in 2\text{NN}} \langle \mathbf{S}_j \rangle + \dots \quad (1.4.10)$$

dove 1NN indica i primi vicini del sito i , 2NN i secondi e così via.

Per una determinata configurazione magnetica, la somma delle interazioni con gli spin circostanti può essere espressa come

$$\sum_{j \neq i} \mathbf{J}_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle = \lambda \langle \mathbf{S}_i \rangle \quad (1.4.11)$$

dove λ dipende dalle interazioni di scambio e dalla configurazione magnetica considerata. Sostituendo questa relazione nell'Eq. (1.4.9) e imponendo l'esistenza di una soluzione non nulla si ottiene

$$T_c^{\text{MF}} = \frac{S(S+1)}{3k_B} \lambda \quad (1.4.12)$$

che rappresenta una formula chiusa per la determinazione della temperatura critica. La dipendenza della temperatura critica dal tipo di materiale e dalla sua configurazione è contenuta nel fattore λ . Nel caso di un ordinamento antiferromagnetico, la temperatura critica corrisponde alla temperatura di Néel T_N , mentre nel caso ferromagnetico alla temperatura di Curie T_C . L'approssimazione di campo medio fornisce tuttavia solamente una stima della temperatura critica e tende generalmente a sovrastimarne il valore, poiché

trascura le fluttuazioni termiche, che in prossimità della temperatura critica diventano invece particolarmente rilevanti.

I modelli efficaci descritti risultano particolarmente adatti ai sistemi nei quali è possibile identificare spin ben localizzati sui diversi siti atomici. Nei sistemi caratterizzati invece da elettroni fortemente delocalizzati, questa descrizione può risultare meno adeguata.

In questo contesto, i parametri di scambio assumono particolare importanza, poiché permettono di racchiudere in pochi parametri efficaci la complessa fisica microscopica responsabile delle interazioni magnetiche e di ricavare diverse proprietà del sistema.

La loro determinazione rappresenta quindi un problema centrale nello studio dei materiali magnetici. Nei sistemi reali non è tuttavia possibile ricorrere ai semplici modelli a pochi elettroni considerati in precedenza, ma è necessario affrontare un problema a molti corpi. Diventa quindi necessario introdurre metodi che permettano di descrivere sistemi realistici e di determinarne i parametri di scambio.

Capitolo 2

Density Functional Theory

Per determinare i parametri di scambio è necessario adottare una descrizione quantistica completa del materiale, considerando il sistema reale di elettroni e nuclei e le loro interazioni. Questo approccio è alla base dei metodi *ab initio*, che permettono di studiare le proprietà di un sistema a partire dai principi fondamentali della meccanica quantistica, senza introdurre parametri empirici.

Tra i principali metodi *ab initio* per lo studio dei materiali vi è la *Density Functional Theory* (DFT), che consente di affrontare il problema quantistico a molti corpi in una forma trattabile numericamente e costituisce la base teorica dei calcoli utilizzati in questo lavoro.

2.1 Il problema elettronico a molti corpi

2.1.1 Equazione di Schrödinger

Una descrizione quantistica del sistema richiede la soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1.1)$$

dove $\hat{H}$ è l'operatore Hamiltoniano del sistema. La sua soluzione permette di determinare la funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, che descrive lo stato quantistico del sistema, e la corrispondente energia E , a partire dalle quali è possibile determinarne le proprietà fisiche.

Il sistema studiato può essere pensato come un insieme di N elettroni ed M nuclei atomici. L'Hamiltoniana di tale sistema risulta essere

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad (2.1.2)$$

dove $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ rappresenta l'insieme delle coordinate degli elettroni e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ quello delle coordinate dei nuclei, mentre M_α è la massa del nucleo α . I primi due termini rappresentano rispettivamente le energie cinetiche dei nuclei e degli elettroni, mentre V_{ee} , V_{ne} e V_{nn} descrivono le interazioni coulombiane elettrone-elettrone, nucleo-elettrone e nucleo-nucleo, e sono definite come

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1.3)$$

$$V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.1.4)$$

$$V_{nn}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.1.5)$$

dove Z_α rappresenta il numero atomico del nucleo α . I fattori $\frac{1}{2}$ presenti in V_{ee} e V_{nn} evitano di contare due volte il contributo associato alla stessa coppia di particelle.

L'equazione di Schrödinger così definita descrive un problema quantistico a molti corpi che, a causa dell'interazione tra gli elettroni, non ammette in generale una soluzione analitica. Inoltre, la complessità della funzione d'onda cresce rapidamente con il numero di particelle, rendendo impossibile una soluzione diretta per sistemi realistici.

2.1.2 Approssimazione di Born–Oppenheimer

La complessità del problema rende necessario introdurre opportune approssimazioni. La prima è l'approssimazione di Born–Oppenheimer, che permette di separare il moto degli elettroni da quello dei nuclei. Questa approssimazione si basa sulla grande differenza tra le loro masse, per cui vale la relazione

$$\frac{m_e}{M_\alpha} \ll 1 \quad (2.1.6)$$

Di conseguenza, gli elettroni si muovono su scale temporali molto più brevi rispetto ai nuclei. Nell'approssimazione di Born–Oppenheimer l'autofunzione totale viene quindi approssimata come prodotto di un'autofunzione che descrive i nuclei e una che descrive gli elettroni

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{R}) \Psi_e^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}) \quad (2.1.7)$$

Nell'autofunzione elettronica le posizioni dei nuclei $\mathbf{R}$ compaiono quindi come parametri fissati, poiché possono essere considerati fermi rispetto al moto degli elettroni.

Adottando questa approssimazione, anche il problema di Schrödinger può essere separato in uno elettronico e in uno nucleare. Per una configurazione fissata dei nuclei si risolve innanzitutto quello elettronico

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi_e^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi_e^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}) \quad (2.1.8)$$

Da questa equazione si ricavano le autofunzioni elettroniche e l'energia $E_e(\mathbf{R})$ in funzione della configurazione dei nuclei. Tale energia viene quindi utilizzata per descrivere il moto nucleare

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_e(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \right] \Psi_n(\mathbf{R}) = E \Psi_n(\mathbf{R}) \quad (2.1.9)$$

La soluzione di questa equazione permette infine di determinare gli stati nucleari. Attraverso l'Eq. (2.1.7) si ricavano poi gli stati complessivi del sistema e le energie ad essi associate.

2.1.3 Approssimazione di nuclei fissati

L'approssimazione di Born–Oppenheimer costituisce già una notevole semplificazione del problema, permettendo di separare il moto elettronico da quello nucleare. Per solidi cristallini si può adottare un'ulteriore semplificazione, considerando le coordinate nucleari $\mathbf{R}$ come parametri fissati.

Il sistema viene quindi descritto come un insieme di N elettroni interagenti soggetti al potenziale esterno generato dai nuclei considerati totalmente fissi.

Per una determinata configurazione nucleare, l'interazione elettrone–nucleo può infatti essere scritta come

$$V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} = \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.1.10)$$

dove

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.1.11)$$

rappresenta il potenziale esterno agente sugli elettroni, determinato dalle posizioni e dalle cariche dei nuclei.

Il problema elettronico definito nell'Eq. (2.1.8) può quindi essere scritto nella forma

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = E_e \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1.12)$$

dove si scrive $\Psi_e^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r})$ e l'Hamiltoniana del sistema diventa

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ee}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.1.13)$$

Il termine $V_{nn}(\mathbf{R})$, essendo costante per una configurazione fissata dei nuclei, non modifica le autofunzioni elettroniche e non compare quindi nell'Hamiltoniana. Esso deve tuttavia essere aggiunto all'energia elettronica E_e per ottenere l'energia totale associata alla configurazione nucleare considerata.

La descrizione del sistema in termini di N elettroni interagenti soggetti al potenziale esterno generato dai nuclei costituisce il punto di partenza per iniziare a introdurre metodi risolutivi. Tuttavia, l'interazione elettrone-elettrone mantiene il carattere a molti corpi del problema, rendendone impraticabile la soluzione diretta per sistemi realistici.

2.1.4 Metodo di Hartree-Fock

Un primo approccio per affrontare questo problema consiste nell'introdurre un'approssimazione di campo medio, introdotta da Hartree, nella quale ogni elettrone è considerato indipendente, ma immerso in un potenziale medio repulsivo $V_H(\mathbf{r})$, generato dalla densità elettronica $n(\mathbf{r})$ degli altri elettroni, attraverso il quale l'interazione elettrone-elettrone viene trattata in forma media

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.1.14)$$

In questa descrizione ogni elettrone, essendo indipendente, è descritto da una funzione d'onda monoelettronica $\phi_i(\mathbf{r})$. La funzione d'onda totale $\Psi(\mathbf{r})$ deve essere però antisimmetrica per il principio di Pauli, per questo viene approssimata mediante il determinante di Slater, costruito a partire dagli orbitali monoelettronici e che garantisce antisimmetria

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.15)$$

Avendo utilizzato questa forma per la funzione d'onda, le incognite da determinare diventano gli orbitali monoelettronici ϕ_i .

Per determinarli si utilizza il principio variazionale, secondo cui gli orbitali ϕ_i che descrivono meglio il sistema fisico sono quelli che minimizzano il funzionale energetico

$$E[\Psi(\{\phi_i\})] = \frac{\int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2} \quad (2.1.16)$$

dove $\hat{H}$ è l'hamiltoniana definita in Eq. (2.1.13). Inoltre gli orbitali ϕ_i devono rispettare anche il vincolo di ortonormalità

$$\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (2.1.17)$$

La minimizzazione variazionale può quindi essere espressa come

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} \left[E[\{\phi_i\}] - \sum_{jk} \lambda_{jk} \left(\int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) - \delta_{jk} \right) \right] = 0 \quad (2.1.18)$$

dove λ_{jk} sono i moltiplicatori di Lagrange introdotti per imporre l'ortonormalità degli orbitali.

Da questa minimizzazione si ottengono le equazioni di Hartree–Fock [5]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.19)$$

dove $V_H(\mathbf{r})$ è il potenziale di Hartree definito in Eq. (2.1.14), V_{ext} è il potenziale esterno definito in Eq. (2.1.11) mentre $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ è un potenziale che deriva direttamente dall'antisimmetria del determinante di Slater e rappresenta quindi un effetto puramente quantistico, ed è definito come

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.1.20)$$

Per risolvere le equazioni di Hartree–Fock è necessario conoscere la densità elettronica $n(\mathbf{r})$, dalla quale dipende il potenziale di Hartree $V_H(\mathbf{r})$. La densità è però a sua volta determinata dagli orbitali monoelettronici occupati attraverso la relazione

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.1.21)$$

Gli orbitali ϕ_i , d'altra parte, sono proprio le soluzioni delle equazioni di Hartree–Fock e dipendono quindi dal potenziale costruito a partire dalla densità stessa.

Il problema deve pertanto essere risolto attraverso una procedura iterativa autoconsistente. A partire da una densità elettronica iniziale vengono costruiti il potenziale di Hartree e il termine di scambio. Utilizzando i due potenziali così costruiti si risolvono le equazioni di Hartree–Fock ottenendo un insieme di orbitali, dai quali viene calcolata una nuova densità. Il procedimento viene ripetuto fino al raggiungimento dell'autoconsistenza.

2.2 Formalismo della Density Functional Theory

2.2.1 Densità elettronica

L'approccio teorico considerato finora si basa sulla funzione d'onda a molti elettroni $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, attraverso cui si possono ricavare diverse proprietà del sistema come l'energia, che può quindi essere espressa come un suo funzionale, $E = E[\Psi]$. La funzione d'onda a molti elettroni dipende tuttavia da $3N$ coordinate spaziali e la sua complessità cresce rapidamente con il numero di particelle. Sebbene il metodo di Hartree–Fock riconduca il problema a equazioni monoelettroniche, questa semplificazione comporta una descrizione incompleta dell'interazione tra gli elettroni, poiché non permette di includere completamente gli effetti di correlazione elettronica.

Una svolta fondamentale fu l'introduzione della densità elettronica $n(\mathbf{r})$ come variabile fondamentale del problema, in alternativa alla funzione d'onda a molti corpi. La densità elettronica è definita come

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2.1)$$

e dipende solamente dalla variabile spaziale $\mathbf{r}$. Mantiene quindi la dipendenza da sole tre variabili indipendenti e permette in linea di principio una descrizione completa delle proprietà dello stato fondamentale.

2.2.2 Teoremi di Hohenberg–Kohn

La possibilità di utilizzare la densità elettronica come variabile fondamentale è formalmente giustificata dai teoremi di Hohenberg–Kohn [6].

Teorema 1. *Per un sistema di elettroni interagenti soggetto a un potenziale esterno $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, la densità elettronica dello stato fondamentale $n(\mathbf{r})$ determina univocamente tale potenziale, a meno di una costante additiva.*

Il sistema studiato è quello introdotto nella Sez. 2.1.3, con Hamiltoniana definita nell'Eq. (2.1.13). Il termine cinetico $\hat{T}$ e quello di interazione elettrone–elettrone $\hat{V}_{ee}$ hanno la stessa forma per tutti i sistemi, mentre il potenziale esterno $\hat{V}_{\text{ext}}$ caratterizza il particolare sistema considerato.

Il primo teorema stabilisce che la densità elettronica dello stato fondamentale determina il potenziale esterno e, di conseguenza, l'intera Hamiltoniana. Anche la funzione d'onda dello stato fondamentale risulta pertanto determinata dalla densità elettronica e può essere espressa come un suo funzionale

$$\Psi_0 = \Psi_0[n] \quad (2.2.2)$$

Di conseguenza, anche le osservabili dello stato fondamentale possono essere espresse come funzionali della densità. Un generico osservabile Q , descritto dall'operatore $\hat{Q}$, può quindi essere espresso come

$$Q[n] = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^*[n] \hat{Q} \Psi_0[n] \quad (2.2.3)$$

In particolare, il funzionale dell'energia può essere scritto come

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.2.4)$$

dove $T[n]$ e $V_{ee}[n]$ rappresentano rispettivamente i funzionali associati all'energia cinetica e all'energia di interazione elettrone–elettrone. Diventa quindi fondamentale determinare la densità elettronica dello stato fondamentale; un criterio per individuarla è fornito dal secondo teorema.

Teorema 2. *Il funzionale dell'energia assume il suo valore minimo in corrispondenza della densità elettronica dello stato fondamentale. In altre parole, per ogni densità di prova $n(\mathbf{r})$ ammissibile si ha*

$$E[n_0] \leq E[n] \quad (2.2.5)$$

Questo risultato stabilisce che la densità dello stato fondamentale può essere ottenuta mediante la minimizzazione del funzionale energetico, in analogia al principio variazionale della meccanica quantistica. Il valore minimo del funzionale corrisponde quindi all'energia dello stato fondamentale

$$E_0 = E[n_0] = \min_n E[n] \quad (2.2.6)$$

2.2.3 Equazioni di Kohn–Sham

I teoremi di Hohenberg–Kohn mostrano che lo stato fondamentale di un sistema elettronico è completamente determinato dalla densità elettronica $n_0(\mathbf{r})$, ottenibile in principio minimizzando il funzionale dell'energia

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.2.7)$$

rispetto alla densità elettronica.

Tuttavia, i funzionali $T[n]$ e $V_{ee}[n]$ del sistema interagente non sono noti in forma esplicita in funzione della densità, rendendo impossibile applicare direttamente questo procedimento.

Kohn e Sham [7] introdussero quindi un sistema ausiliario di elettroni non interagenti, costruito in modo da possedere la stessa densità elettronica del sistema reale interagente. Il funzionale dell'energia può allora essere riscritto nella forma

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{xc}[n] \quad (2.2.8)$$

Il termine $T_s[n]$ rappresenta l'energia cinetica del sistema ausiliario. Poiché gli elettroni di tale sistema sono non interagenti, il loro stato può essere descritto attraverso orbitali monoelettronici $\phi_i(\mathbf{r})$, detti orbitali di Kohn–Sham, e l'energia cinetica può essere calcolata come

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2.9)$$

Il termine $E_{\text{ext}}[n]$ descrive invece l'interazione con il potenziale esterno

$$E_{\text{ext}}[n] = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.2.10)$$

mentre il termine di Hartree rappresenta la componente classica dell'interazione coulombiana tra gli elettroni

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.2.11)$$

Tutti i contributi non descritti da questi termini vengono raccolti nel funzionale di scambio e correlazione $E_{xc}[n]$. Esso contiene quindi sia gli effetti di scambio e correlazione elettronica non inclusi nel termine di Hartree, sia la differenza tra l'energia cinetica del sistema reale $T[n]$ e quella del sistema ausiliario $T_s[n]$.

Il funzionale $E_{xc}[n]$ rappresenta pertanto l'unico termine della formulazione di Kohn–Sham la cui forma esatta non è nota e deve essere approssimata.

Seguendo il secondo teorema di Hohenberg–Kohn, la densità dello stato fondamentale può essere determinata minimizzando il funzionale energetico. Nella formulazione di Kohn–Sham, la densità elettronica del sistema ausiliario è espressa in termini degli orbitali monoelettronici come

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2.12)$$

La minimizzazione del funzionale può quindi essere effettuata rispetto agli orbitali $\phi_i(\mathbf{r})$, imponendo il vincolo della loro ortonormalità. Si ottengono in questo modo le equazioni di Kohn–Sham [5]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2.13)$$

dove V_{ext} è il potenziale esterno definito in Eq. (2.1.11), mentre gli altri potenziali che compaiono nell'equazione sono ottenuti come derivate funzionali dei rispettivi contributi energetici

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.2.14)$$

Le equazioni di Kohn–Sham devono quindi essere risolte attraverso una procedura autoconsistente, riportata in Fig.2.1. Si parte da una densità elettronica iniziale $n^{(0)}(\mathbf{r})$, dalla quale vengono costruiti il potenziale di Hartree $V_H^{(0)}(\mathbf{r})$ e il potenziale di scambio e correlazione $V_{xc}^{(0)}(\mathbf{r})$. Risolvendo le equazioni di Kohn–Sham si ottiene un insieme di orbitali $\phi_i^{(1)}(\mathbf{r})$, dai quali viene calcolata una nuova densità $n^{(1)}(\mathbf{r})$. Questa viene utilizzata per aggiornare i potenziali e il procedimento viene ripetuto iterativamente.

L'autoconsistenza viene raggiunta quando la densità $n^{(m+1)}(\mathbf{r})$ ottenuta a una nuova iterazione coincide, entro la precisione richiesta δ , con la densità $n^{(m)}(\mathbf{r})$ utilizzata per costruire i potenziali. Una volta raggiunta l'autoconsistenza si ottiene quindi la densità elettronica dello stato fondamentale. Come stabilito dai teoremi di Hohenberg–Kohn, a partire da questa è possibile determinare l'energia e, più in generale, le osservabili dello stato fondamentale del sistema.

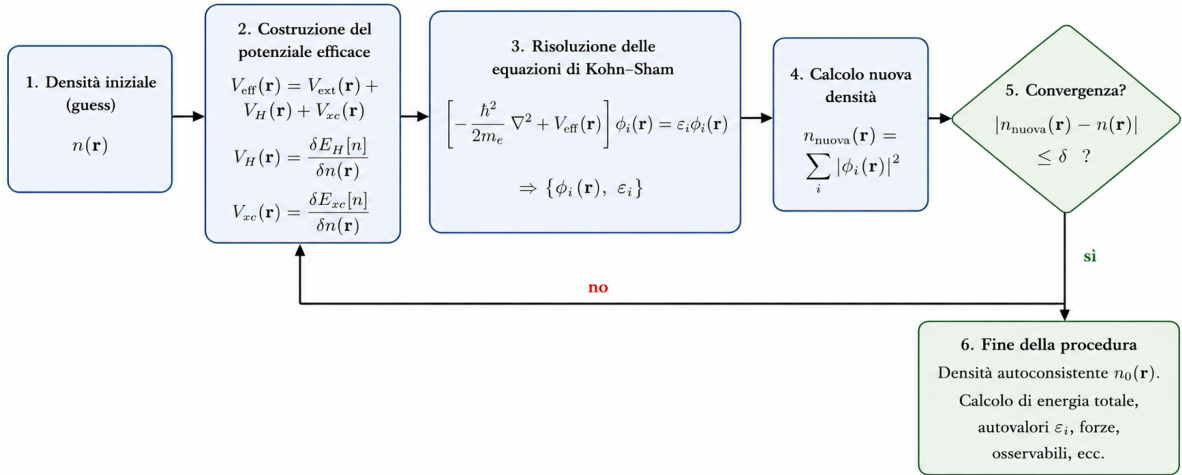


Figura 2.1: Schema della procedura iterativa autoconsistente utilizzata nella formulazione di Kohn–Sham della DFT.

2.2.4 Potenziale di scambio-correlazione

Le equazioni di Kohn–Sham presentano tuttavia il termine di scambio-correlazione, la cui forma esatta non è nota. Per poter risolvere le equazioni è quindi necessario introdurre delle approssimazioni per il funzionale $E_{xc}[n]$.

L'approssimazione più semplice è la LDA (*Local Density Approximation*), nella quale il sistema viene trattato localmente come un gas elettronico uniforme. Il funzionale di scambio-correlazione assume quindi la forma

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.2.15)$$

dove ε_{xc} rappresenta l'energia di scambio-correlazione per elettrone del gas elettronico uniforme alla densità locale $n(\mathbf{r})$.

Un'approssimazione più elaborata è la GGA (*Generalized Gradient Approximation*), nella quale si tiene conto non solo della densità elettronica locale, ma anche del suo gradiente. Il funzionale di scambio-correlazione dipende quindi sia da $n(\mathbf{r})$ sia da $\nabla n(\mathbf{r})$.

Esistono diverse formulazioni della GGA, tra cui la PBE (*Perdew–Burke–Ernzerhof*) [8] e la PW91 (*Perdew–Wang 1991*) [9]. Esistono inoltre approssimazioni più elaborate per il funzionale di scambio-correlazione, come schematizzato in Fig. 2.2. La PBE rappresenta una delle formulazioni GGA maggiormente utilizzate grazie al buon compromesso tra accuratezza e costo computazionale.

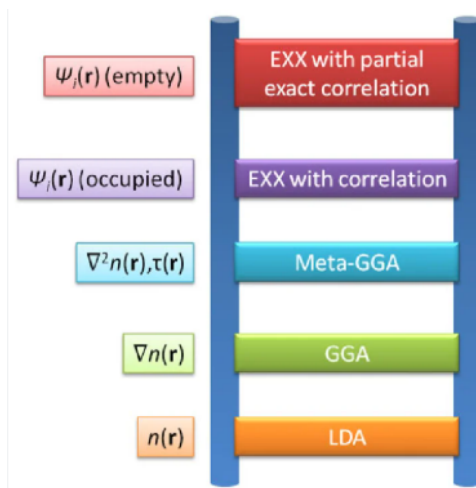


Figura 2.2: Schema delle principali classi di approssimazioni per il funzionale di scambio-correlazione, ordinate secondo un crescente livello di complessità.

2.3 Correzioni e ampliamenti

2.3.1 Integrazione dello spin

Fino a questo punto la descrizione DFT è stata sviluppata considerando la densità elettronica totale del sistema. Tuttavia, per lo studio delle proprietà magnetiche dei materiali è necessario includere esplicitamente anche lo spin elettronico.

Nella spin-DFT collineare, ovvero considerando gli spin orientati lungo uno stesso asse, la densità elettronica viene separata nei contributi associati alle due orientazioni di spin

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.3.1)$$

dove $n_{\uparrow}$ e $n_{\downarrow}$ rappresentano rispettivamente le densità degli elettroni con spin up e down rispetto alla direzione scelta.

L'energia del sistema viene quindi espressa come funzionale delle due densità di spin

$$E = E[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \quad (2.3.2)$$

La minimizzazione di questo funzionale porta a due insiemi di equazioni di Kohn-Sham, uno per ciascuna componente di spin. Gli orbitali elettronici vengono quindi separati nei due insiemi $\phi_i^{\uparrow}$ e $\phi_i^{\downarrow}$ e le equazioni possono essere scritte come

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.3.3)$$

dove $\sigma = \uparrow, \downarrow$ e il potenziale efficace assume una forma dipendente dallo spin:

$$V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.3.4)$$

Il potenziale di scambio-correlazione V_{xc}^{σ} dipende quindi dalla componente di spin e permette di descrivere sistemi caratterizzati da densità differenti $n_{\uparrow}$ e $n_{\downarrow}$.

La procedura di risoluzione mantiene la struttura autoconsistente della DFT standard, partendo però da due densità iniziali $n_{\uparrow}$ e $n_{\downarrow}$, che vengono aggiornate simultaneamente durante il processo iterativo.

2.3.2 DFT+U

La DFT standard incontra delle difficoltà nella descrizione di sistemi in cui gli elettroni occupano orbitali fortemente localizzati sui siti atomici, come avviene negli ossidi dei metalli di transizione. In questi materiali, la forte localizzazione rende particolarmente importante la repulsione coulombiana tra elettroni appartenenti allo stesso sito, che le approssimazioni locali e semilocali al funzionale di scambio-correlazione, come LDA e GGA, possono descrivere in maniera insufficiente, favorendo un'eccessiva delocalizzazione degli elettroni.

Per migliorare la descrizione di questi sistemi è stato introdotto il metodo DFT+ U , che aggiunge al funzionale della DFT un termine correttivo associato agli orbitali maggiormente localizzati. Nella formulazione semplificata proposta da Dudarev [10], l'energia totale può essere scritta come

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{m,\sigma} n_{m\sigma} (1 - n_{m\sigma}). \quad (2.3.5)$$

In questa espressione $n_{m\sigma}$ rappresenta il numero di occupazione dell'orbitale localizzato m con spin σ , mentre $U_{\text{eff}} = U - J$ determina l'intensità della correzione. Il parametro U è associato alla repulsione coulombiana tra elettroni localizzati sullo stesso sito atomico, mentre J descrive il contributo dovuto all'interazione di scambio intra-atomica, ovvero tra elettroni appartenenti allo stesso atomo. Questo parametro non va quindi confuso con i parametri di scambio inter-atomici J_{ij} descritti nel Capitolo 1. Il significato fisico del termine correttivo può essere compreso osservando la dipendenza da $n_{m\sigma}(1 - n_{m\sigma})$. Per un orbitale completamente vuoto, $n_{m\sigma} = 0$, o completamente occupato, $n_{m\sigma} = 1$, il contributo alla correzione energetica è nullo. Al contrario, per occupazioni frazionarie $0 < n_{m\sigma} < 1$, il contributo è positivo e raggiunge il suo valore massimo per $n_{m\sigma} = 1/2$. La DFT+ U penalizza quindi energeticamente le occupazioni frazionarie degli orbitali localizzati, favorendo le occupazioni intere e quindi la localizzazione degli elettroni.

Capitolo 3

Proprietà elettroniche e magnetiche dei solidi

La teoria della DFT sviluppata nel capitolo precedente può essere applicata allo studio di diversi sistemi fisici. In questa tesi l'analisi è concentrata principalmente sullo studio dei solidi. In questo capitolo si introducono quindi alcune proprietà fondamentali di questi sistemi, necessarie per comprendere e interpretare i calcoli presentati successivamente.

3.1 Struttura Cristallina

Nei solidi cristallini gli atomi sono disposti secondo una struttura ordinata e periodica. La periodicità della struttura è descritta da un reticolo cristallino e permette di rappresentare l'intero sistema a partire da una porzione del cristallo, chiamata cella unitaria, la cui ripetizione periodica nello spazio genera tutta la struttura.

La geometria della cella unitaria è definita dai tre vettori $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, che ne determinano dimensioni e forma. La cella contiene inoltre uno o più atomi, le cui posizioni rispetto ai vettori di cella definiscono la struttura atomica del cristallo.

La struttura cristallina, a causa della sua periodicità, è invariante per traslazioni del vettore

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (3.1.1)$$

con n_i interi. Anche il potenziale a cui sono soggetti gli elettroni è periodico, infatti vale

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (3.1.2)$$

3.2 Struttura elettronica e bande energetiche

Definita la struttura cristallina, si vogliono determinare le proprietà elettroniche del sistema. Queste dipendono dalla distribuzione degli elettroni e dagli stati energetici che essi possono occupare. In una descrizione a singola particella, è quindi necessario determinare la funzione d'onda elettronica e le corrispondenti energie risolvendo l'equazione di Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.2.1)$$

dove $V(\mathbf{r})$ rappresenta il potenziale periodico del cristallo, definito nell'Eq. (3.1.2).

La presenza di un potenziale periodico permette di applicare il teorema di Bloch [11], secondo il quale gli autostati elettronici possono essere scritti nella forma

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2.2)$$

dove n è l'indice di banda, $\mathbf{k}$ è il vettore d'onda e $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è una funzione che presenta la stessa periodicità del reticolo cristallino

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2.3)$$

Lo stato elettronico è quindi identificato dalla coppia $(n, \mathbf{k})$ e ad esso è associato un autovalore energetico nella forma $E_n(\mathbf{k})$. Fissato l'indice di banda n , l'energia varia al variare del vettore d'onda $\mathbf{k}$, all'interno della prima zona di Brillouin, dando origine a un insieme di valori energetici che costituisce una banda energetica. I diversi valori dell'indice n identificano quindi le diverse bande del sistema. Tra queste, risultano particolarmente importanti per determinare le proprietà elettroniche del materiale la banda di valenza e la banda di conduzione.

Nei semiconduttori e negli isolanti, la banda di valenza rappresenta la banda occupata a energia più elevata, mentre la banda di conduzione è la prima banda non occupata. Le due bande sono separate da un intervallo energetico nel quale non sono presenti stati elettronici accessibili, detto band gap, la cui ampiezza è definita come

$$E_g = E_{\text{CBM}} - E_{\text{VBM}}, \quad (3.2.4)$$

dove E_{VBM} è il massimo della banda di valenza ed E_{CBM} il minimo della banda di conduzione.

Una grandezza fondamentale per descrivere l'occupazione degli stati elettronici è l'energia di Fermi E_F , che a temperatura nulla corrisponde all'energia del più alto stato occupato. Nei metalli il livello di Fermi attraversa una banda energetica, che risulta quindi parzialmente occupata. Negli isolanti e nei semiconduttori, invece, il livello di Fermi si trova all'interno del band gap. La distinzione tra queste ultime due classi è legata principalmente all'ampiezza del gap, che nei semiconduttori è sufficientemente piccolo da

permettere l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, mentre negli isolanti presenta generalmente valori maggiori.

3.3 Reticolo reciproco e zona di Brillouin

Per rappresentare la struttura a bande è necessario considerare i possibili valori del vettore d'onda $\mathbf{k}$. A questo scopo è utile introdurre il reticolo reciproco. I vettori primitivi del reticolo reciproco $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ possono essere definiti a partire da quelli del reticolo cristallino come

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

Ogni vettore del reticolo reciproco può essere scritto come

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.3.1)$$

dove m_1 , m_2 e m_3 sono numeri interi.

La periodicità del cristallo si riflette anche nello spazio reciproco. In particolare, le energie associate agli stati di Bloch sono periodiche e vale

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k}) \quad (3.3.2)$$

Non è quindi necessario considerare tutti i possibili valori del vettore $\mathbf{k}$, ma è sufficiente limitarne lo studio alla prima zona di Brillouin, definita come la cella di Wigner–Seitz del reticolo reciproco.

La struttura a bande viene generalmente rappresentata calcolando le energie $E_n(\mathbf{k})$ lungo un percorso che collega alcuni punti ad alta simmetria della prima zona di Brillouin. Tali punti, indicati convenzionalmente con simboli come Γ , X , M , K e L , dipendono dalla simmetria del reticolo cristallino considerato.

3.4 Densità degli Stati

La struttura a bande permette di determinare le energie $E_n(\mathbf{k})$ degli stati elettronici del sistema al variare del vettore d'onda $\mathbf{k}$. Questa rappresentazione non permette però di visualizzare direttamente quanti stati elettronici siano disponibili a una determinata energia. A questo scopo si introduce la densità degli stati (DOS), definita come

$$g(E) = \sum_n \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \quad (3.4.1)$$

La densità degli stati $g(E)$ descrive quindi il numero di stati elettronici disponibili per unità di energia. In particolare, la quantità $g(E)dE$ rappresenta il numero di stati con energia compresa nell'intervallo $[E, E + dE]$.

La DOS fornisce una rappresentazione alternativa e complementare alla struttura a bande. Un valore elevato di $g(E)$ indica la presenza di numerosi stati elettronici in prossimità dell'energia E , mentre $g(E) = 0$ indica l'assenza di stati disponibili. In particolare, un intervallo energetico in cui la DOS è nulla corrisponde a un intervallo proibito e permette quindi di identificare la presenza di un band gap.

3.5 Proprietà magnetiche

Il magnetismo nei solidi può essere descritto distinguendo tra magnetismo associato a momenti magnetici locali e magnetismo itinerante.

Nel **magnetismo locale**, gli elettroni responsabili delle proprietà magnetiche sono fortemente localizzati sui siti atomici. In questi casi è possibile associare a ciascun sito uno spin totale $\mathbf{S}$ e un momento angolare orbitale $\mathbf{L}$. Nei solidi il contributo orbitale è spesso fortemente soppresso dal campo cristallino e il momento magnetico locale può quindi essere descritto, considerando principalmente il contributo di spin, come si vede in Eq. (1.1.2).

Le proprietà magnetiche del materiale dipendono quindi dall'orientamento relativo dei momenti magnetici locali. In assenza di campo esterno, un allineamento parallelo dei momenti caratterizza l'ordinamento ferromagnetico, mentre un ordinamento antiparallelo caratterizza quello antiferromagnetico e, nel caso di completa compensazione dei momenti, dà luogo a una magnetizzazione netta nulla. La tendenza del sistema a favorire un ordinamento ferromagnetico o antiferromagnetico è determinata dalle interazioni di scambio e può essere analizzata attraverso i relativi parametri di scambio.

Nel **magnetismo itinerante**, invece, gli elettroni sono maggiormente delocalizzati e occupano stati elettronici estesi nel solido. In questo caso il comportamento magnetico può essere spiegato più naturalmente dalla diversa occupazione degli stati associati ai due canali di spin.

Questa occupazione può essere analizzata attraverso la densità degli stati associata ai due possibili stati di spin, distinguendo i contributi

$$g_{\uparrow}(E) \quad g_{\downarrow}(E)$$

Una diversa occupazione degli stati spin-up e spin-down può quindi produrre una magnetizzazione netta. La DOS può infine essere proiettata sui singoli siti atomici e sui diversi orbitali, ottenendo la densità degli stati proiettata (PDOS). Questa permette di individuare quali atomi e quali orbitali contribuiscono maggiormente agli stati elettronici e alla polarizzazione di spin.

Anche nei sistemi itineranti è possibile associare parte della magnetizzazione ai singoli siti atomici e definire dei momenti magnetici locali, che non rappresentano tuttavia momenti atomici rigidamente localizzati.

In generale, sia per i sistemi magnetici con momenti locali sia per quelli itineranti, è possibile associare a ciascun sito atomico i un momento magnetico locale definito come

$$\boldsymbol{\mu}_i = \int_{\Omega_i} \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.5.1)$$

dove Ω_i rappresenta una regione di spazio attorno al sito atomico considerato. $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ è la densità di magnetizzazione, che nel caso collineare è data da

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B [n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (3.5.2)$$

Il valore del momento magnetico locale dipende dalla regione Ω_i scelta per l'integrazione. Nei sistemi a momenti localizzati è possibile scegliere una regione poco estesa che racchiuda gran parte della magnetizzazione, ottenendo così un momento locale ben definito e approssimativamente rigido. Nei sistemi itineranti, invece, la magnetizzazione è maggiormente delocalizzata e il momento associato al singolo sito risulta meno ben definito e più sensibile alla scelta di Ω_i .

Capitolo 4

Implementazioni numeriche

La DFT costituisce oggi uno dei principali strumenti teorici per lo studio delle proprietà dei materiali. A partire da questa teoria sono stati sviluppati numerosi metodi computazionali che permettono di risolvere in modo efficiente le equazioni di Kohn-Sham e di calcolare le proprietà elettroniche, strutturali e magnetiche dei sistemi di interesse.

Tuttavia la DFT ha bisogno di ulteriori semplificazioni, che rendano i calcoli numerici computazionalmente efficienti. E queste semplificazioni sono facili da ottenere per solidi cristallini.

4.1 Espansione in onde piane

Per solidi cristallini la funzione d'onda che descrive un singolo elettrone nel reticolo è espressa dalla forma di Bloch, definita in Eq. (3.2.2) come

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.1.1)$$

La periodicità di $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ può essere sfruttata per semplificare il problema, espandendo la funzione in serie di Fourier come somma di onde piane

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.1.2)$$

dove $\mathbf{G}$ è un vettore dello spazio reciproco definito in Eq. (3.3.1) e $C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ sono i coefficienti di Fourier.

Quindi questa semplificazione permette di dare alle autofunzioni di singolo elettrone $\phi_i(\mathbf{r})$ che compaiono nelle equazioni di Kohn-Sham la forma

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.1.3)$$

Questa rappresentazione permette di passare dalla ricerca degli orbitali elettronici alla determinazione dei coefficienti di Fourier $C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, riconducendo il problema ad una formulazione nello spazio reciproco.

Tuttavia, l'espansione in onde piane contiene un numero infinito di vettori $\mathbf{G}$ e quindi richiederebbe la determinazione di un numero infinito di coefficienti di Fourier. Tale problema non è quindi direttamente trattabile computazionalmente.

Per rendere finita la base di onde piane si introduce un'energia di cutoff. A ciascuna onda piana è infatti associata un'energia cinetica

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (4.1.4)$$

Le componenti caratterizzate da valori elevati di $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ presentano quindi energie cinetiche maggiori. L'espansione viene troncata includendo solamente le onde piane la cui energia cinetica è inferiore a un valore di cutoff E_{cut} , ovvero

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}}. \quad (4.1.5)$$

In questo modo la base viene ridotta a un numero finito di onde piane e, di conseguenza, a un numero finito di coefficienti di Fourier da determinare. L'orbitale elettronico viene quindi approssimato come

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\substack{\mathbf{G} \\ E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} < E_{\text{cut}}}} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.1.6)$$

La scelta dell'energia di cutoff risulta quindi fondamentale. Un valore elevato di E_{cut} permette di includere un numero maggiore di onde piane e di descrivere più accuratamente gli orbitali elettronici, ma comporta anche un aumento del costo computazionale. È quindi necessario scegliere un valore sufficientemente elevato da garantire la convergenza delle quantità di interesse, evitando al tempo stesso un numero eccessivo di onde piane.

4.2 Metodo PAW

L'espansione in onde piane permette di ottenere una buona approssimazione degli orbitali elettronici, rendendo il problema trattabile dal punto di vista computazionale. Tuttavia, nelle regioni vicine ai nuclei il forte potenziale coulombiano e l'ortogonalità con gli stati elettronici più interni determinano rapide oscillazioni della funzione d'onda. Per descrivere accuratamente tali oscillazioni sarebbe necessario utilizzare un numero molto elevato di onde piane e quindi un'elevata energia di cutoff, aumentando notevolmente il costo computazionale del calcolo.

Per risolvere questo problema viene utilizzato il metodo PAW (*Projector Augmented-Wave*), introdotto da Blöchl [12] e successivamente implementato in VASP da Kresse e Joubert [13]. L'idea alla base del metodo consiste nell'associare a ciascun orbitale di Kohn–Sham $\phi(\mathbf{r})$ una funzione d'onda ausiliaria $\tilde{\phi}(\mathbf{r})$, caratterizzata da un andamento più regolare nelle regioni vicine ai nuclei e quindi più facilmente rappresentabile attraverso una base di onde piane.

Attorno a ciascun nucleo viene definita una regione, detta *augmentation sphere*. All'esterno di questa regione la funzione ausiliaria $\tilde{\phi}(\mathbf{r})$ coincide con la funzione d'onda reale $\phi(\mathbf{r})$, mentre al suo interno la funzione reale può essere ricostruita a partire da quella ausiliaria attraverso la trasformazione

$$|\phi\rangle = |\tilde{\phi}\rangle + \sum_i (|\chi_i\rangle - |\tilde{\chi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi} \rangle \quad (4.2.1)$$

dove $|\chi_i\rangle$ sono le funzioni parziali atomiche reali, $|\tilde{\chi}_i\rangle$ le corrispondenti funzioni parziali ausiliarie e $\langle \tilde{p}_i |$ le funzioni proiettore che permettono di determinare il contributo delle diverse funzioni parziali alla ricostruzione della funzione d'onda.

Il metodo PAW permette quindi di mantenere una descrizione accurata degli orbitali riducendo il numero di onde piane necessarie e, di conseguenza, il costo computazionale.

4.3 Campionamento della zona di Brillouin

Un ultimo aspetto da considerare per rendere computazionalmente efficiente la DFT è il calcolo della densità elettronica, che per un solido cristallino richiede un'integrazione sulla prima zona di Brillouin

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_n \int_{\text{BZ}} f_{n\mathbf{k}} |\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (4.3.1)$$

dove Ω_{BZ} rappresenta il volume della prima zona di Brillouin, $\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è l'orbitale di Kohn–Sham associato alla banda n e al vettore $\mathbf{k}$, definito con le giuste approssimazioni come in Eq. (4.1.6), mentre $f_{n\mathbf{k}}$ ne rappresenta il fattore di occupazione.

Poiché $\mathbf{k}$ può assumere un continuo di valori all'interno della prima zona di Brillouin, il calcolo esatto della densità richiederebbe, in linea di principio, di risolvere il problema di Kohn–Sham per tutti questi valori, rendendo il calcolo non trattabile numericamente.

Per questo motivo la zona di Brillouin viene campionata attraverso un insieme finito di punti $\mathbf{k}$ e l'integrale viene approssimato mediante una somma pesata

$$n(\mathbf{r}) \approx \sum_n \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.3.2)$$

dove $w_{\mathbf{k}}$ rappresenta il peso associato a ciascun punto $\mathbf{k}$ considerato nel campionamento.

In questo modo si deve risolvere un numero finito di equazioni di Kohn–Sham corrispondente al numero di punti $\mathbf{k}$ considerati. Il calcolo diventa trattabile numericamente. All’aumentare del numero di punti $\mathbf{k}$ utilizzati, aumenta generalmente l’accuratezza del campionamento, ma cresce allo stesso tempo il costo computazionale. È quindi necessario scegliere una griglia sufficientemente densa da garantire la convergenza delle grandezze fisiche di interesse.

4.4 Il codice VASP

I calcoli numerici presentati in questo lavoro sono stati svolti utilizzando VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [14], un codice di calcolo *ab initio* utilizzato per lo studio delle proprietà elettroniche, strutturali e magnetiche dei materiali. VASP permette di risolvere numericamente le equazioni di Kohn–Sham utilizzando le approssimazioni esposte in questo capitolo.

Per eseguire un calcolo con VASP è necessario fornire alcuni file di input che definiscono il sistema studiato e i parametri utilizzati nella simulazione. I quattro file principali sono:

- **POSCAR**: contiene le informazioni relative alla struttura cristallina del materiale, specificando i vettori che definiscono la cella utilizzata nel calcolo, le specie atomiche presenti e le posizioni degli atomi all’interno della cella.
- **POTCAR**: contiene le informazioni necessarie alla descrizione delle diverse specie atomiche attraverso il metodo PAW. Ad ogni elemento chimico presente nel sistema viene associato il corrispondente insieme di dati PAW.
- **KPOINTS**: definisce il campionamento della prima zona di Brillouin, specificando la griglia di punti $\mathbf{k}$ utilizzata nel calcolo. Come discusso nella sezione precedente, una griglia più densa permette generalmente di ottenere una maggiore accuratezza, aumentando però il costo computazionale.
- **INCAR**: contiene i principali parametri che controllano l’esecuzione del calcolo. Tra questi, il parametro **ENCUT** definisce l’energia di cutoff della base di onde piane, mentre **EDIFF** stabilisce il criterio di convergenza del ciclo elettronico autoconsistente.

Capitolo 5

Four-State Method

La DFT e VASP permettono di calcolare grandezze fisiche fondamentali dei materiali magnetici, quali l'energia totale del sistema e il momento magnetico dei singoli atomi. Tuttavia non permettono di ricavare direttamente il tensore di scambio $\mathbf{J}_{ij}$ associato ad una coppia di siti magnetici del materiale studiato.

Per questo motivo, in questo capitolo si introduce il Four-State Method [15], un metodo operativo che, a partire dalle energie totali ottenute attraverso calcoli VASP, permette di ricavare gli elementi del tensore di scambio.

5.1 Procedimento Four-State Method

L'idea alla base del Four-State Method è quella di scegliere un'interazione tra due spin, descritta dal tensore $\mathbf{J}_{ij}$, e isolarne il contributo energetico eliminando quelli dovuti alle altre interazioni. Per farlo si considera un sistema magnetico descritto dal modello di Heisenberg, con Hamiltoniana definita come in Eq. (1.4.3). Di questa Hamiltoniana si considera solamente il termine di interazione tra spin:

$$\mathcal{H}_{int} = - \sum_{i < j} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j \quad (5.1.1)$$

Scelto un determinato tensore di scambio da calcolare, ad esempio $\mathbf{J}_{12}$, il termine di interazione può essere riscritto separando i contributi che coinvolgono gli spin 1 e 2:

$$\mathcal{H}_{int} = -\mathbf{S}_1^T \mathbf{J}_{12} \mathbf{S}_2 - \sum_{j > 2} \mathbf{S}_1^T \mathbf{J}_{1j} \mathbf{S}_j - \sum_{i > 2} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_{i2} \mathbf{S}_2 - \sum_{2 < i < j} \mathbf{S}_i^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j \quad (5.1.2)$$

Il primo termine rappresenta l'interazione tra gli spin 1 e 2, il secondo raccoglie le interazioni dello spin 1 con gli altri spin del sistema e il terzo quelle dello spin 2 con gli spin rimanenti. L'ultimo termine comprende infine tutte le interazioni che non coinvolgono direttamente gli spin 1 e 2.

Scelto il tensore di scambio da calcolare, si deve scegliere l'elemento del tensore. Ad esempio si considera l'elemento J_{12}^{xz} . Una volta scelto questo elemento si definiscono i possibili 4 stati del sistema che si possono avere cambiando la componente x dello spin 1 e la componente z dello spin 2.

Stato 1:	$\mathbf{S}_1 = (+S, 0, 0)$	$\mathbf{S}_2 = (0, 0, +S)$
Stato 2:	$\mathbf{S}_1 = (+S, 0, 0)$	$\mathbf{S}_2 = (0, 0, -S)$
Stato 3:	$\mathbf{S}_1 = (-S, 0, 0)$	$\mathbf{S}_2 = (0, 0, +S)$
Stato 4:	$\mathbf{S}_1 = (-S, 0, 0)$	$\mathbf{S}_2 = (0, 0, -S)$

In questo caso S rappresenta il modulo dello spin dei siti magnetici. Per tutti gli altri siti magnetici, invece, gli spin vengono mantenuti orientati lungo l'altro asse, in questo caso l'asse y , $\mathbf{S}_{i \neq 1,2} = (0, \pm S, 0)$, mantenendo invariata la loro configurazione nei quattro stati considerati. La scelta delle direzioni degli spin dipende dall'elemento del tensore che si vuole determinare. Nel caso di J_{12}^{xz} , gli spin $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ vengono orientati rispettivamente lungo le direzioni $\pm x$ e $\pm z$, mentre tutti gli altri spin vengono mantenuti lungo la direzione ortogonale y , con orientazione positiva o negativa a seconda della configurazione magnetica di riferimento.

Lo stesso procedimento può essere applicato agli altri elementi del tensore di scambio scegliendo opportunamente le direzioni dei due spin considerati. Per gli elementi diagonali, ad esempio J_{12}^{xx} , entrambi gli spin $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ vengono orientati alternativamente lungo $\pm x$, mentre gli altri vengono mantenuti lungo una direzione perpendicolare. Analogamente si procede per J_{12}^{yy} e J_{12}^{zz} .

Tornando al caso studio, le energie del sistema nelle quattro configurazioni risultano:

$$E_1 = -S^2 J_{12}^{xz} - \sum_{j>2} S^2 J_{1j}^{xy} - \sum_{i>2} S^2 J_{i2}^{yz} - \sum_{2<i<j} S^2 J_{ij}^{yy} \quad (5.1.3)$$

$$E_2 = +S^2 J_{12}^{xz} - \sum_{j>2} S^2 J_{1j}^{xy} + \sum_{i>2} S^2 J_{i2}^{yz} - \sum_{2<i<j} S^2 J_{ij}^{yy} \quad (5.1.4)$$

$$E_3 = +S^2 J_{12}^{xz} + \sum_{j>2} S^2 J_{1j}^{xy} - \sum_{i>2} S^2 J_{i2}^{yz} - \sum_{2<i<j} S^2 J_{ij}^{yy} \quad (5.1.5)$$

$$E_4 = -S^2 J_{12}^{xz} + \sum_{j>2} S^2 J_{1j}^{xy} + \sum_{i>2} S^2 J_{i2}^{yz} - \sum_{2<i<j} S^2 J_{ij}^{yy} \quad (5.1.6)$$

Le quattro espressioni energetiche permettono di comprendere il motivo per cui sono necessarie quattro configurazioni indipendenti per isolare il parametro di scambio desiderato. Considerando, ad esempio, l'elemento J_{12}^{xz} , le energie E_1 ed E_4 presentano lo

stesso segno per il termine contenente J_{12}^{xz} , così come le energie E_2 ed E_3 , ma con segno opposto rispetto alla prima coppia.

Sommando a coppie le energie E_1 ed E_4 e le energie E_2 ed E_3 , si cancellano i contributi dovuti all'interazione di ciascuno dei due spin considerati con gli altri spin del sistema. Sottraendo successivamente le due somme, vengono eliminati anche i termini relativi alle interazioni che non coinvolgono simultaneamente entrambi i siti 1 e 2. In questo modo rimane solamente il contributo associato all'interazione che si vuole determinare, ottenendo

$$E_1 + E_4 - E_2 - E_3 = -4S^2 J_{12}^{xz} \quad (5.1.7)$$

da cui è possibile ricavare direttamente l'elemento del tensore di scambio

$$J_{12}^{xz} = -\frac{E_1 + E_4 - E_2 - E_3}{4S^2} = \frac{E_2 + E_3 - E_1 - E_4}{4S^2} \quad (5.1.8)$$

Una volta determinati i parametri di scambio, il loro segno permette di ottenere informazioni sulla natura delle interazioni magnetiche tra gli spin considerati. Con la convenzione adottata $J_{ij}^{\alpha\beta} > 0$ indica un'interazione di tipo ferromagnetico e favorisce quindi un allineamento parallelo dei momenti magnetici, mentre $J_{ij}^{\alpha\beta} < 0$ indica un'interazione di tipo antiferromagnetico e favorisce un allineamento antiparallelo.

È importante sottolineare che questa interpretazione dipende dalla convenzione utilizzata per definire l'Hamiltoniana di scambio: adottando una convenzione di segno opposto, anche il significato del segno di $J_{ij}^{\alpha\beta}$ risulta invertito.

5.2 Condizioni periodiche per solidi cristallini

Il Four-State Method permette di determinare gli elementi del tensore di scambio $\mathbf{J}_{ij}$ associato a una specifica coppia di siti magnetici i e j . Nei solidi cristallini, tuttavia, è più conveniente descrivere le interazioni attraverso i tensori $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \dots$, associati rispettivamente a primi, secondi e successivi vicini, come discusso nell'Eq. (1.4.4).

In linea di principio, il collegamento è immediato: se i siti i e j costituiscono una coppia di primi vicini equivalente alle altre della struttura, il loro tensore di scambio coincide con $\mathbf{J}_1$.

Nei calcoli VASP è necessario tenere conto delle condizioni periodiche al contorno. La cella considerata contiene un numero finito M di siti magnetici, che vengono replicati periodicamente nello spazio insieme alla cella stessa.

Applicando il Four-State Method a due siti i e j , vengono quindi modificate non solo le loro orientazioni nella cella considerata, ma anche quelle delle rispettive immagini periodiche. Di conseguenza, il sito i può interagire con più immagini equivalenti del sito j , che si possono trovare a varie distanze di primo, secondo o terzo vicino.

In generale, a causa della periodicità, l'interazione tra i siti i e j può comprendere più contributi, anche associati a ordini di vicinanza differenti. Il parametro ottenuto dal Four-State Method può quindi essere scritto come

$$\mathbf{J}_{ij} = \sum_n N_{ij}^{(n)} \mathbf{J}_n, \quad (5.2.1)$$

dove $N_{ij}^{(n)}$ indica il numero di interazioni tra siti equivalenti a i e j appartenenti all' n -esimo ordine di vicinanza.

Il valore di $N_{ij}^{(n)}$ dipende dalla dimensione della cella utilizzata. Aumentando la dimensione della supercella, cresce il numero di siti magnetici distinti e le immagini periodiche dei siti i e j risultano più lontane tra loro. Di conseguenza, le interazioni dovute alle immagini periodiche avvengono a distanze molto elevate e diventano generalmente meno rilevanti.

Capitolo 6

Applicazioni

6.1 Ossido di Nichel

6.1.1 Struttura e proprietà

Struttura cristallina. L'ossido di nichel (NiO) è un ossido di metallo di transizione. A temperatura ambiente è caratterizzato da una struttura cristallina di tipo rocksalt, rappresentata in Figura 6.1. La costante reticolare è $a \simeq 4.177 \text{ \AA}$ [16]. Inoltre la struttura reale è caratterizzata da una piccola distorsione romboedrica, che nei calcoli presentati è stata trascurata.

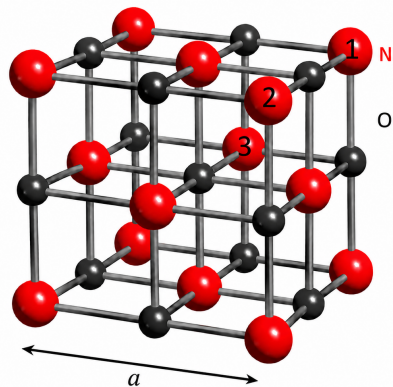


Figura 6.1: Struttura cristallina rocksalt di NiO. In figura a è la costante reticolare. Sono inoltre evidenziati 3 siti atomici Ni.

Nella struttura rocksalt ciascun sito atomico di Ni presenta 12 siti di Ni primi vicini e 6 siti di Ni secondi vicini. Come mostrato in Figura 6.1, considerando il sito 1 come

riferimento, il sito 3 rappresenta un primo vicino, mentre il sito 2 rappresenta un secondo vicino. Le rispettive distanze sono

$$d_1 = \frac{a}{\sqrt{2}} \simeq 2.954 \text{ \AA}, \quad d_2 = a \simeq 4.177 \text{ \AA}.$$

Proprietà magnetiche. Le proprietà magnetiche del NiO sono principalmente associate agli ioni di nichel Ni^{2+} , caratterizzati da una configurazione elettronica $3d^8$. Nella struttura rocksalt ogni ione Ni è circondato ottaedricamente da sei ioni di ossigeno. Il campo cristallino generato da questo ambiente rimuove la degenerazione dei cinque orbitali $3d$ del Ni, separandoli in tre orbitali t_{2g} , a energia minore, e due orbitali e_g , a energia maggiore. Per lo ione Ni^{2+} si ottiene quindi la configurazione

$$t_{2g}^6 e_g^2. \quad (6.1.1)$$

Gli orbitali t_{2g} risultano completamente occupati e non contribuiscono al momento magnetico di spin, mentre i due elettroni negli orbitali e_g , secondo le regole di Hund, rimangono spaiati con spin paralleli. Lo ione Ni^{2+} presenta pertanto uno spin totale $S = 1$, a cui corrisponde un momento magnetico di spin ideale pari a circa $|\mu_{\text{Ni}}| \simeq 2\mu_B$. Nel cristallo reale, tuttavia, il suo valore può differire da quello teorico e si osservano valori sperimentali dell'ordine di $1.770 \mu_B$ [17] – $1.900 \mu_B$ [18]. Gli elettroni $3d$ del Ni sono inoltre fortemente localizzati sui siti atomici, determinando la formazione di momenti magnetici locali ben definiti. Gli ioni ossigeno O^{2-} presentano invece una configurazione elettronica $2p^6$, e non possiedono quindi un momento magnetico di spin nel limite ionico. Il magnetismo del NiO è pertanto principalmente associato ai momenti magnetici locali degli ioni Ni^{2+} .

Il NiO a temperatura ambiente sviluppa un ordinamento antiferromagnetico di tipo II (AFM-II) [19], rappresentato in Figura 6.2, e messo a confronto con gli ordinamenti ferromagnetico (FM) e antiferromagnetico di tipo I (AFM-I).

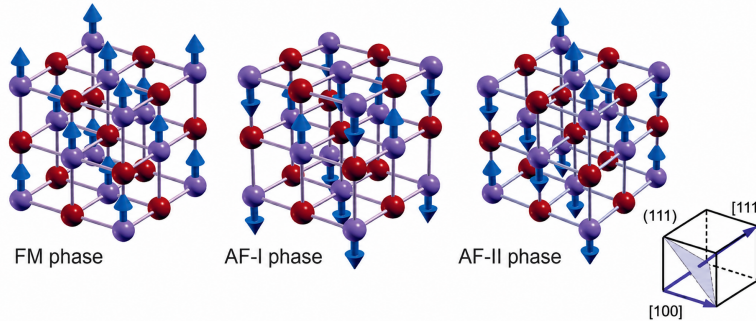


Figura 6.2: Confronto tra le possibili fasi magnetiche del NiO: FM, AFM-I e AFM-II

Nella configurazione AFM-II, i momenti degli ioni Ni appartenenti allo stesso piano (111) sono allineati parallelamente, mentre l'orientazione si inverte tra piani adiacenti lungo la direzione [111]. Si ottiene così una successione di piani ferromagnetici accoppiati antiferromagneticamente, con magnetizzazione complessiva nulla.

Proprietà elettroniche. NiO è un materiale isolante, caratterizzato sperimentalmente da un band gap di circa 3.600 – 4.000 eV [20].

La forte localizzazione degli elettroni 3d del Ni rende particolarmente importanti gli effetti di correlazione elettronica.

Gli stati elettronici in prossimità del gap sono principalmente associati agli orbitali 3d del Ni e 2p dell'O, la cui ibridazione svolge un ruolo importante nella struttura elettronica del materiale.

Parametri di scambio. L'ordinamento AFM-II del NiO è determinato dalle interazioni di scambio tra i momenti magnetici degli atomi di Ni. Data la forte localizzazione di tali momenti, il sistema può essere descritto mediante il modello di Heisenberg. La formulazione del modello adottata per NiO è quella che utilizza $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$, associati rispettivamente ai primi e ai secondi vicini, trascurando le interazioni con vicini di ordine superiore.

Nel NiO le interazioni di scambio presentano inoltre un carattere sostanzialmente isotropo, per cui i tensori $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$ possono essere ricondotti ai corrispondenti parametri scalari J_1 e J_2 .

Nel NiO tali interazioni sono principalmente associate a processi di superscambio tra due siti di Ni mediati dagli ioni di ossigeno, come mostrato in Figura 6.3.

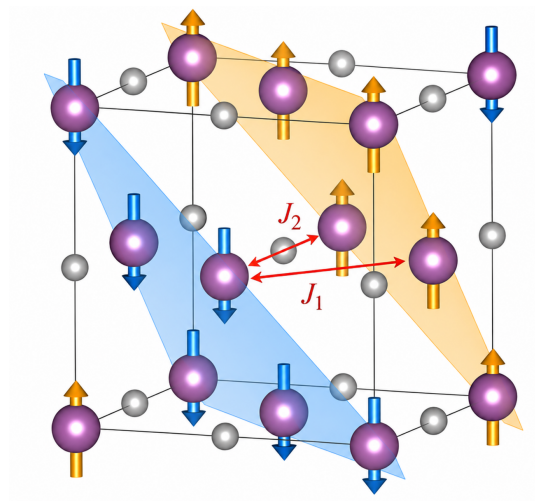


Figura 6.3: Rappresentazione delle interazioni di scambio J_1 e J_2 nella struttura magnetica del NiO.

Come mostra chiaramente la figura, l'interazione tra secondi vicini J_2 è mediata da un percorso Ni–O–Ni a circa 180° e presenta quindi un carattere antiferromagnetico.

L'interazione tra primi vicini J_1 avviene invece attraverso un percorso Ni–O–Ni a circa 90° , ha quindi carattere ferromagnetico. Sperimentalmente, l'interazione tra primi vicini risulta debole, con $J_1 \sim 1.370$ meV [21], mentre l'interazione antiferromagnetica tra secondi vicini è nettamente dominante, con valori determinati sperimentalmente tra $J_2 = -17.300$ meV [22] e $J_2 = -19.010$ meV [21]. La predominanza dello scambio antiferromagnetico J_2 è quindi alla base della stabilizzazione dell'ordinamento AFM-II del NiO.

6.1.2 Parametri computazionali e applicazione della DFT+U

I calcoli sul NiO sono stati eseguiti utilizzando una cella contenente 8 atomi di Ni e 8 atomi di O, adatta a rappresentare la configurazione AFM-II. Come primo calcolo è stato effettuato un rilassamento della struttura, ottenendo un parametro reticolare $a \simeq 4.185$ Å, in buon accordo con il valore sperimentale $a = 4.177$ Å, dal quale si discosta di circa 0.19%. Il POSCAR della struttura rilassata è riportato in Appendice A. Il criterio di convergenza elettronica è stato fissato a $\text{EDIFF} = 10^{-6}$ eV, valore adeguato per i calcoli collineari e sufficiente, nell'ambito degli obiettivi del presente lavoro, per determinare mediante il Four-State Method le principali interazioni di scambio. L'energia di cutoff E_{cut} e la griglia di campionamento della zona di Brillouin sono state invece determinate attraverso opportuni test di convergenza, i cui risultati sono riportati in Fig. 6.4.

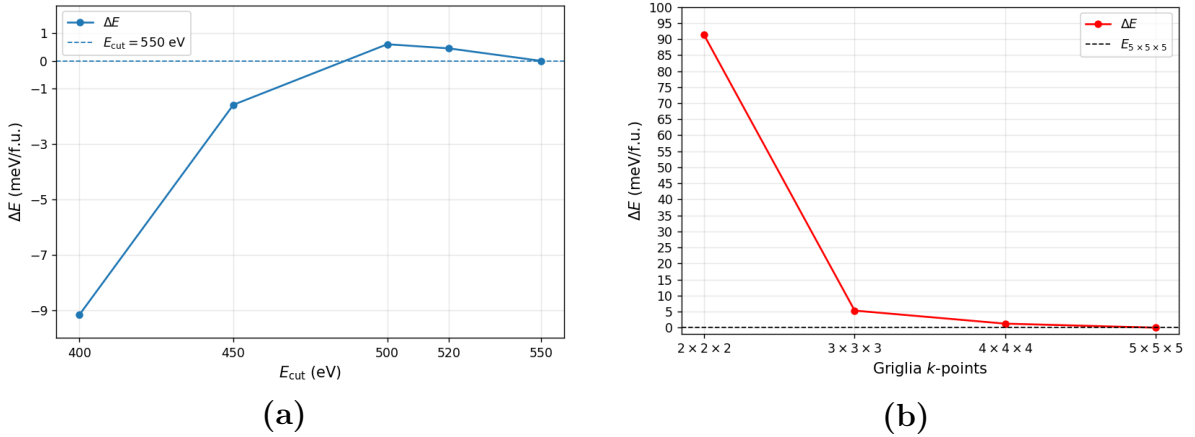


Figura 6.4: Test di convergenza dell'energia totale per formula unitaria del NiO rispetto all'energia di cutoff delle onde piane (a) e al campionamento della zona di Brillouin (b). Nel primo caso sono stati considerati valori di E_{cut} compresi tra 400 e 550 eV, mantenendo fissa una griglia Γ -centrata $3 \times 3 \times 3$. Nel secondo caso, fissato $E_{\text{cut}} = 520$ eV, sono state confrontate le griglie $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ e $5 \times 5 \times 5$.

Il grafico (a) mostra che per energie di cutoff superiori a circa 500 eV, l'energia totale tende a convergere, con variazioni inferiori a 1 meV per formula unitaria. Quindi è

stato scelto un valore `ENCUT`= 520 eV. Nel grafico (b) la convergenza risulta invece più lenta: la griglia $3 \times 3 \times 3$ presenta una differenza energetica di circa 5.3 meV per formula unitaria rispetto alla $5 \times 5 \times 5$, mentre per la griglia $4 \times 4 \times 4$ tale differenza si riduce a circa 1 meV. Il costo computazionale della griglia $4 \times 4 \times 4$ risulta tuttavia circa 2.4 volte maggiore. Tale aumento rimane contenuto nei calcoli collineari, per i quali è stata quindi adottata la griglia $4 \times 4 \times 4$. Nei calcoli non collineari richiesti dal Four-State Method, significativamente più dispendiosi, è stata invece utilizzata la griglia $3 \times 3 \times 3$.

Inoltre, per tenere conto della forte localizzazione degli elettroni $3d$ del Ni è stato utilizzato il metodo DFT+ U nella formulazione di Dudarev, implementato in VASP mediante i seguenti comandi:

```
LDAU = .TRUE.      attiva la correzione DFT+ $U$ ;
LDAUTYPE = 2       seleziona la formulazione di Dudarev;
LDAUL = 2 -1       applica la correzione agli orbitali  $d$  del Ni;
LDAUU = U 0.0      definisce il parametro  $U$  per Ni e pone  $U = 0$  per O;
LDAUJ = 0.0 0.0    pone il parametro  $J$  uguale a zero per Ni e O.
```

dove l'ordine delle specie atomiche è Ni, O. Nella formulazione di Dudarev i parametri U e J non entrano separatamente nella correzione, ma solamente attraverso il parametro efficace $U_{\text{eff}} = U - J$. Ponendo $J = 0$, nei calcoli effettuati risulta quindi $U_{\text{eff}} = U$. Si pone quindi il problema di trovare un valore del parametro U ottimale per NiO.

6.1.3 Scelta del parametro U

Per scegliere un valore appropriato del parametro U , sono stati analizzati il band gap, il momento magnetico locale dei siti Ni e il parametro di scambio J_2 , calcolati per $U = 0, 3, 5, 5.5, 6$ e 8 eV. I risultati sono stati quindi confrontati con i valori sperimentali per individuare il valore di U più appropriato e sono riportati in Tabella 6.1.

I calcoli sono stati svolti nella configurazione AFM-II collineare, utilizzando una griglia Γ -centrata $4 \times 4 \times 4$. L'INCAR utilizzato è riportato in Appendice A.

Per il calcolo di J_2 è stato utilizzato il Four-State Method in configurazione collineare. Il procedimento è analogo a quello descritto successivamente per il caso non collineare, ma si riduce alla variazione del segno dei momenti magnetici dei due siti considerati, senza doverne distinguere le diverse direzioni spaziali.

U (eV)	Band gap (eV)	$ \mu_{\text{Ni}} $ (μ_B)	J_2 (meV)
0	0.936	1.355	-49.190
3	2.340	1.588	-26.784
5	3.133	1.692	-17.504
5.5	3.303	1.716	-15.581
6	3.356	1.740	-13.797
8	3.542	1.829	-7.922
Sperimentale	3.600–4.000	1.770–1.900	(−19.010)–(−17.300)

Tabella 6.1: Band gap, momento magnetico locale del Ni e parametro di scambio J_2 ottenuti per diversi valori del parametro U . Nell'ultima riga sono riportati i valori sperimentali di riferimento.

Sebbene $U = 8$ eV fornisca un buon accordo con il band gap e il momento magnetico sperimentali, esso porta a una marcata sottostima in modulo dell'interazione di scambio dominante J_2 . Poiché lo scopo primario di questo lavoro è la determinazione dei parametri di scambio, si sceglie $U = 5$ eV, valore che garantisce un eccellente accordo con i dati sperimentali per J_2 , pur mantenendo un gap elettronico e un momento magnetico in buona approssimazione coerenti con gli esperimenti.

6.1.4 Confronto energetico delle configurazioni magnetiche

Una volta definiti tutti i parametri principali del calcolo, per valutarne la solidità e la coerenza, sono state calcolate le energie del sistema per le configurazioni FM, AFM-I e AFM-II, per verificare che la configurazione energeticamente favorita fosse quella AFM-II.

Per le configurazioni FM e AFM-I è stata adottata una cella differente, sempre compatibile con la struttura rocksalt, ma costruita in modo da rappresentare correttamente le due fasi magnetiche, non descrivibili con la cella utilizzata per la configurazione AFM-II. La struttura di questa cella è riportata nel secondo POSCAR in Appendice A.

Il calcolo è stato eseguito in modo collineare, imponendo l'orientazione dei momenti magnetici corrispondente alle diverse configurazioni considerate.

Le energie ottenute sono state normalizzate per formula unitaria di NiO e riportate rispetto all'energia della configurazione AFM-II, posta uguale a zero. I risultati sono mostrati in Tabella 6.2.

Configurazione	$E - E_{\text{AFM-II}}$ (meV/f.u.)
AFM-II	0.000
FM	100.294
AFM-I	111.047

Tabella 6.2: Energie relative per formula unitaria del NiO nelle diverse configurazioni magnetiche considerate. L'energia della configurazione AFM-II è stata posta uguale a zero.

La configurazione AFM-II presenta l'energia più bassa tra quelle considerate, in accordo con l'ordinamento magnetico sperimentale del NiO.

Nella configurazione AFM-II i momenti magnetici locali calcolati risultano

$$|\mu_{\text{Ni}}| \simeq 1.692 \mu_B, \quad |\mu_{\text{O}}| \simeq 0.000 \mu_B. \quad (6.1.2)$$

Il momento magnetico risulta quindi essenzialmente localizzato sui siti di Ni, mentre il contributo degli atomi di O è pressoché nullo. I valori ottenuti risultano inoltre coerenti con i valori sperimentali discussi precedentemente.

6.1.5 Struttura elettronica

Per caratterizzare la struttura elettronica del NiO è stata calcolata la DOS in configurazione AFM-II. Il risultato è riportato in Figura 6.5, ponendo il livello di Fermi a $E_F = 0$.

La DOS presenta una struttura simmetrica nei due canali di spin, coerentemente con il carattere antiferromagnetico del NiO. Per analizzare invece il contributo dei diversi orbitali è utile la PDOS, il cui grafico è riportato in Figura 6.6.

Nella banda di valenza si osservano contributi sia degli orbitali Ni-3d sia degli orbitali O-2p, evidenziando l'ibridazione tra gli stati dei due elementi. Tale ibridazione è rilevante per il magnetismo del NiO, in quanto permette l'interazione di superscambio tra gli ioni Ni mediata dagli atomi di ossigeno. Gli stati a più bassa energia della banda di conduzione presentano invece un contributo prevalentemente Ni-3d.

In entrambi i grafici è evidente la presenza di un intervallo energetico privo di stati elettronici attorno al livello di Fermi, corrispondente al band gap tra la banda di valenza e la banda di conduzione e caratteristico del comportamento isolante del NiO.

Individuando il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione, il gap è definito come $E_g = E_{\text{CBM}} - E_{\text{VBM}}$. Dai risultati ottenuti con VASP si ricava il valore

$$E_g \simeq 3.134 \text{ eV}.$$

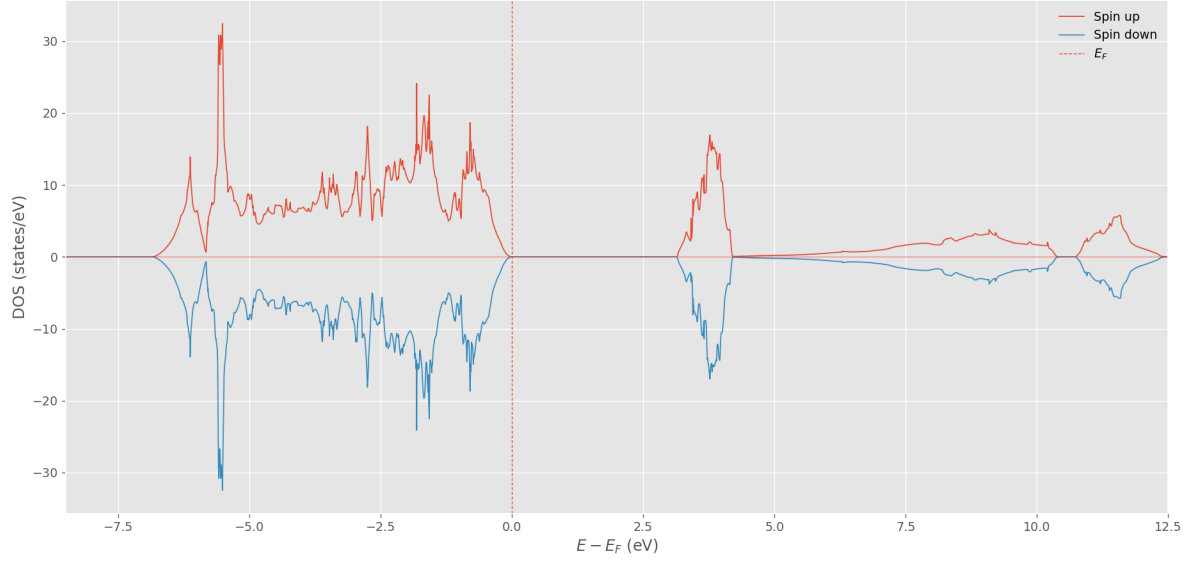


Figura 6.5: DOS spin polarizzata per NiO in configurazione AFM-II.

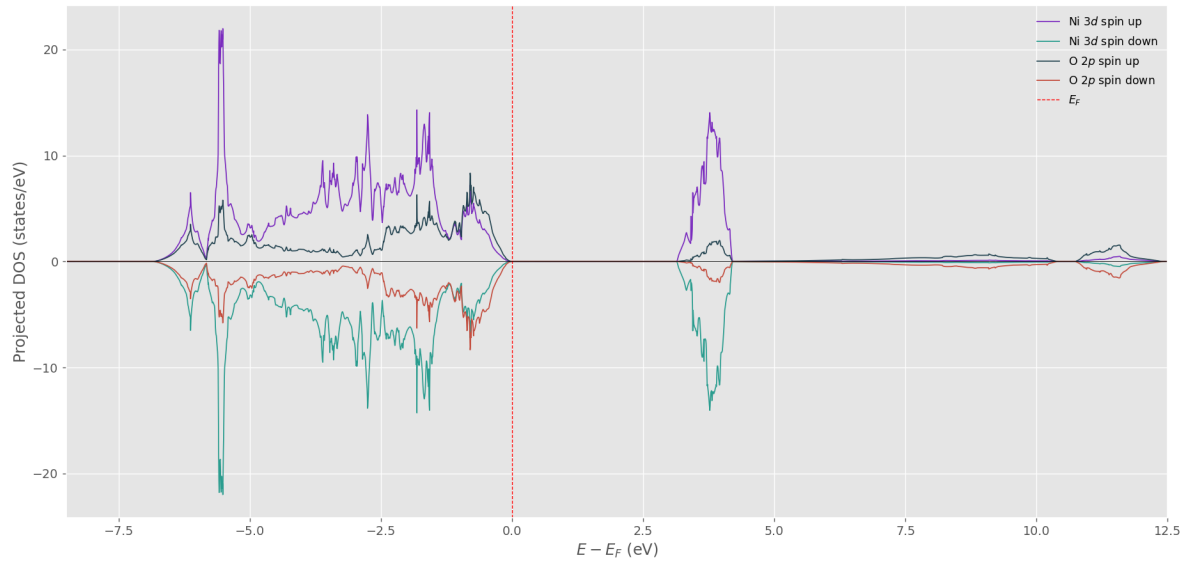


Figura 6.6: PDOS spin polarizzata per NiO in configurazione AFM-II.

6.1.6 Parametri di scambio

Per il calcolo dei parametri di scambio è stato utilizzato il Four-State Method.

Per poter orientare i momenti magnetici lungo diverse direzioni sono stati eseguiti calcoli non collineari, introducendo inoltre opportuni vincoli sulle direzioni dei momenti magnetici locali. I principali parametri utilizzati nell'INCAR sono

LNONCOLLINEAR = .TRUE.	attiva il calcolo non collineare;
ISYM = 0	disattiva l'utilizzo delle simmetrie;
I_CONSTRAINED_M = 1	vincola le direzioni dei momenti magnetici locali;
M_CONSTR = $M_{1x} \ M_{1y} \ M_{1z} \ \dots \ M_{2x} \dots$	definisce le direzioni imposte ai momenti magnetici;
LAMBDA = 10	determina l'intensità del vincolo applicato;
RWIGS = 1.3 0.8	definisce i raggi delle sfere associate a Ni e O per la valutazione dei momenti locali.

Per tutti i calcoli è stato utilizzato $U_{\text{eff}} = 5$ eV e una griglia di k -points $3 \times 3 \times 3$ centrata in Γ .

A questo punto si procede alla determinazione dei tensori $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$, ricordando che si considerano trascurabili le interazioni di ordine superiore. Per calcolare i due tensori non si può procedere direttamente tramite il Four-State Method, che permette invece di calcolare il tensore di scambio $\mathbf{J}_{ij}$ associato a una specifica coppia di siti magnetici. È quindi necessario scegliere opportunamente le coppie di Ni da utilizzare. A questo scopo, fissato il sito Ni_1 , sono stati individuati i suoi primi e secondi vicini, tenendo conto anche delle immagini periodiche della cella.

I risultati dell'analisi sono riportati in Tabella 6.3.

Sito	I vicini	II vicini	Sito	I vicini	II vicini
Ni_1	2	0	Ni_5	0	0
Ni_2	2	0	Ni_6	2	0
Ni_3	3	2	Ni_7	0	1
Ni_4	0	1	Ni_8	3	2

Tabella 6.3: Numero di volte con cui ciascun sito di Ni compare tra i primi e i secondi vicini di Ni_1 , considerando le immagini periodiche della supercella.

Dalla Tabella 6.3 si osserva che i siti Ni_2 e Ni_6 compaiono due volte tra i primi vicini e nessuna volta tra i secondi vicini di Ni_1 . Al contrario, i siti Ni_4 e Ni_7 compaiono una sola volta tra i secondi vicini e nessuna volta tra i primi. Queste coppie permettono quindi di isolare rispettivamente le interazioni tra primi e secondi vicini.

Si scelgono in particolare le coppie (1, 6) e (1, 4), per le quali risulta

$$\mathbf{J}_{16} = 2\mathbf{J}_1 \quad \mathbf{J}_{14} = \mathbf{J}_2 \quad (6.1.3)$$

Si procede quindi al calcolo dei tensori $\mathbf{J}_{16}$ e $\mathbf{J}_{14}$ mediante il Four-State Method. La configurazione magnetica di riferimento è quella AFM-II. Tale configurazione può essere rappresentata nell'INCAR come

configurazione AFM-II

```
MAGMOM    = 0 0 2  0 0 2  0 0 -2  0 0 -2  0 0 2  0 0 2  0 0 -2  0 0 -2
M_CONSTR   = 0 0 1  0 0 1  0 0 -1  0 0 -1  0 0 1  0 0 1  0 0 -1  0 0 -1
```

I momenti degli atomi di O, non riportati per semplicità, sono stati inizializzati a zero.

Tensore $\mathbf{J}_{14}$ Per determinare ciascuna componente $J_{14}^{\alpha\beta}$ sono state calcolate le energie totali corrispondenti ai quattro stati previsti dal Four-State Method. Come esempio si considera la componente J_{14}^{xz} . In questo caso il momento di Ni₁ viene orientato lungo x e quello di Ni₄ lungo z , mentre i restanti momenti di Ni mantengono l'ordinamento AFM-II e vengono orientati lungo y .

Le quattro configurazioni utilizzate sono quindi:

E_1

```
MAGMOM    = 2 0 0  0 2 0  0 -2 0  0 0 2  0 2 0  0 2 0  0 -2 0  0 -2 0
M_CONSTR   = 1 0 0  0 1 0  0 -1 0  0 0 1  0 1 0  0 1 0  0 -1 0  0 -1 0
```

E_2

```
MAGMOM    = 2 0 0  0 2 0  0 -2 0  0 0 -2  0 2 0  0 2 0  0 -2 0  0 -2 0
M_CONSTR   = 1 0 0  0 1 0  0 -1 0  0 0 -1  0 1 0  0 1 0  0 -1 0  0 -1 0
```

E_3

```
MAGMOM    = -2 0 0  0 2 0  0 -2 0  0 0 2  0 2 0  0 2 0  0 -2 0  0 -2 0
M_CONSTR   = -1 0 0  0 1 0  0 -1 0  0 0 1  0 1 0  0 1 0  0 -1 0  0 -1 0
```

E_4

```
MAGMOM    = -2 0 0  0 2 0  0 -2 0  0 0 -2  0 2 0  0 2 0  0 -2 0  0 -2 0
M_CONSTR   = -1 0 0  0 1 0  0 -1 0  0 0 -1  0 1 0  0 1 0  0 -1 0  0 -1 0
```

La stessa procedura è stata ripetuta modificando opportunamente le direzioni dei momenti di Ni₁ e Ni₄ per determinare le altre componenti del tensore $\mathbf{J}_{14}$.

I valori di tutte le energie così ottenute per ogni elemento del tensore sono riportati in Tabella 6.4.

Componente	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	E_4 (eV)
J_{14}^{xx}	-83.27103954	-83.30616758	-83.30616919	-83.27103998
J_{14}^{yy}	-83.27103905	-83.30616919	-83.30616871	-83.27103892
J_{14}^{zz}	-83.27103970	-83.30616766	-83.30616740	-83.27103946
J_{14}^{xy}	-83.28818835	-83.28818817	-83.28818797	-83.28818801
J_{14}^{xz}	-83.28818831	-83.28818709	-83.28818789	-83.28818854
J_{14}^{yx}	-83.28818796	-83.28818726	-83.28818719	-83.28818842
J_{14}^{yz}	-83.28818828	-83.28818822	-83.28818814	-83.28818812
J_{14}^{zx}	-83.28818821	-83.28818849	-83.28818817	-83.28818843
J_{14}^{zy}	-83.28818825	-83.28818800	-83.28818718	-83.28818746

Tabella 6.4: Energie totali dei quattro stati utilizzati per il calcolo delle componenti del tensore $\mathbf{J}_{14}$ mediante il Four-State Method, riportate con 8 cifre decimali per evidenziare l'ordine di grandezza della differenza energetica.

Partendo dalle energie in Tabella 6.4 e utilizzando l'Eq. (5.1.8), si ottengono gli elementi del tensore di scambio. Il criterio di convergenza elettronica utilizzato, **EDIFF**= 10^{-6} eV, introduce una scala energetica di riferimento dell'ordine di 10^{-3} meV. Questo valore fornisce un'indicazione della scala numerica al di sotto della quale non è opportuno attribuire significato quantitativo alle differenze di energia.

I termini diagonali derivano da differenze energetiche dell'ordine di 10^1 meV, nettamente superiori a tale scala, e possono quindi essere determinati in maniera quantitativa. I termini non diagonali, invece, derivano da differenze energetiche comparabili con la scala numerica considerata e i valori ottenuti risultano inferiori a 10^{-3} meV. Non è pertanto possibile determinarne con affidabilità il valore esatto. La precisione numerica raggiunta permette tuttavia di stabilire che essi sono nulli alla terza cifra decimale e quindi trascurabili rispetto alle componenti diagonali.

Il tensore $\mathbf{J}_{14}$ risulta quindi

$$\mathbf{J}_{14} \approx \begin{bmatrix} -17.564 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & -17.565 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & -17.564 \end{bmatrix} \text{ meV} \quad (6.1.4)$$

I termini fuori diagonale risultano nulli, mentre le tre componenti diagonali risultano compatibili, con valore medio

$$J_{14} \simeq -17.564 \text{ meV} \quad (6.1.5)$$

Il tensore $\mathbf{J}_{14}$ risulta quindi sostanzialmente isotropo e l'interazione può essere descritta, con buona approssimazione, attraverso il solo parametro di scambio J_{14} .

Tensore $\mathbf{J}_{16}$ Per la determinazione del tensore $\mathbf{J}_{16}$ è stato seguito lo stesso procedimento descritto per $\mathbf{J}_{14}$, facendo variare i momenti magnetici dei siti Ni_1 e Ni_6 . I valori delle energie ottenute sono riportati in Tabella 6.5.

Componente	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	E_4 (eV)
J_{16}^{xx}	-83.27502965	-83.26892363	-83.26892280	-83.27502899
J_{16}^{yy}	-83.27502903	-83.26892341	-83.26892330	-83.27502773
J_{16}^{zz}	-83.27502890	-83.26892220	-83.26892287	-83.27502897
J_{16}^{xy}	-83.27172755	-83.27172782	-83.27172798	-83.27172772
J_{16}^{xz}	-83.27172756	-83.27172774	-83.27172769	-83.27172654
J_{16}^{yx}	-83.27172761	-83.27172740	-83.27172721	-83.27172725
J_{16}^{yz}	-83.27172751	-83.27172721	-83.27172616	-83.27172756
J_{16}^{zx}	-83.27172755	-83.27172744	-83.27172712	-83.27172796
J_{16}^{zy}	-83.27172680	-83.27172654	-83.27172659	-83.27172803

Tabella 6.5: Energie totali dei quattro stati utilizzati per il calcolo delle componenti del tensore $\mathbf{J}_{16}$ mediante il Four-State Method, riportate con 8 cifre decimali per evidenziare l'ordine di grandezza della differenza energetica.

Dalle energie, applicando l'Eq. (5.1.8) e facendo considerazioni identiche a quelle fatte per $\mathbf{J}_{14}$, si ottiene il tensore

$$\mathbf{J}_{16} \approx \begin{bmatrix} 3.053 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 3.053 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 3.053 \end{bmatrix} \text{ meV} \quad (6.1.6)$$

Anche in questo caso le componenti fuori diagonale risultano trascurabili rispetto a quelle diagonali. Queste ultime assumono valori confrontabili tra loro, indicando un comportamento sostanzialmente isotropo dell'interazione. Il loro valore medio risulta

$$J_{16} \simeq 3.053 \text{ meV} \quad (6.1.7)$$

L'interazione può quindi essere descritta, con buona approssimazione, attraverso il solo parametro di scambio J_{16} .

Dall'Eq. (6.1.3) si nota che $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$ saranno anch'essi isotropi e descrivibili tramite i parametri J_1 e J_2 , il cui valore può essere calcolato come

$$J_1 = \frac{J_{16}}{2} \simeq 1.527 \text{ meV} \quad J_2 = J_{14} \simeq -17.564 \text{ meV} \quad (6.1.8)$$

I due parametri evidenziano un comportamento magnetico differente: l'interazione tra primi vicini, descritta da J_1 , è debole e di carattere ferromagnetico, mentre quella tra secondi vicini J_2 è antiferromagnetica e nettamente dominante in modulo. È quindi

quest'ultima a determinare principalmente il comportamento magnetico del NiO, favorendo la stabilizzazione dell'ordinamento AFM-II. Il segno e l'ordine di grandezza dei parametri ottenuti risultano inoltre in accordo con il comportamento atteso per il NiO.

6.1.7 Stima della temperatura di Néel

Una possibile applicazione dei parametri di scambio ottenuti è la stima della temperatura di Néel del NiO mediante l'approssimazione di campo medio. A partire dall'Eq. (1.4.12), è necessario determinare il parametro λ associato alla configurazione AFM-II.

Nel NiO, in questa configurazione magnetica, ciascun sito di Ni presenta 12 primi vicini, dei quali 6 hanno spin parallelo e 6 antiparallelo rispetto allo spin del sito considerato. I 6 secondi vicini presentano invece spin antiparallelo. Di conseguenza, il contributo dei primi vicini alla somma presente nell'Eq. (1.4.9) si annulla e rimane solamente quello dei secondi vicini

$$\sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle = J_1 (6 \langle \mathbf{S}_i \rangle - 6 \langle \mathbf{S}_i \rangle) - 6 J_2 \langle \mathbf{S}_i \rangle = -6 J_2 \langle \mathbf{S}_i \rangle \quad (6.1.9)$$

Confrontando questo risultato con l'Eq. (1.4.11), si ottiene

$$\lambda = -6 J_2 = 6 |J_2| \quad (6.1.10)$$

Utilizzando $S = 1$ per gli ioni Ni^{2+} , l'Eq. (1.4.12) diventa

$$T_N^{\text{MF}} = \frac{S(S+1)}{3k_B} 6 |J_2| = \frac{4 |J_2|}{k_B} \quad (6.1.11)$$

Inserendo il valore di J_2 ottenuto dai calcoli si ricava

$$T_N^{\text{MF}} \approx 815.3 \text{ K} \quad (6.1.12)$$

Il valore sperimentale della temperatura di Néel del NiO è $T_N \approx 523 \text{ K}$ [23], rispetto al quale la stima ottenuta risulta superiore di circa il 56%. Tale sovrastima come atteso è dovuta l'approssimazione di campo medio, che trascura le fluttuazioni degli spin. Il risultato mostra comunque come, a partire dai parametri di scambio, sia possibile collegare le interazioni microscopiche a proprietà macroscopiche fondamentali del materiale.

6.2 Nichel e limiti del modello di Heisenberg

6.2.1 Struttura e proprietà

Struttura cristallina. Il nichel Ni è un metallo di transizione. A temperatura ambiente cristallizza in una struttura cubica a facce centrate (FCC), rappresentata in Figura 6.7,

con parametro reticolare $a \simeq 3.523 \text{ \AA}$ [24]. In questa struttura ciascun atomo di Ni presenta 12 primi vicini, posti a una distanza $a/\sqrt{2}$; un esempio è rappresentato in figura dalla coppia di atomi 1-2.

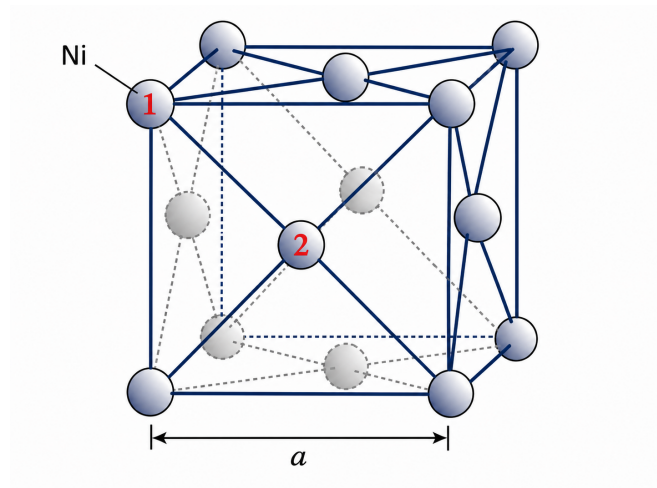


Figura 6.7: Struttura cristallina FCC del nichel. In figura a è la costante reticolare.

Proprietà elettroniche e magnetiche. Il nichel è un metallo conduttore con configurazione elettronica atomica $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Nel cristallo gli elettroni sono delocalizzati e occupano stati estesi, dando origine a un magnetismo di carattere itinerante.

Per questo motivo una descrizione basata su momenti magnetici rigidamente localizzati risulta meno appropriata. È comunque possibile definire un momento magnetico locale tramite l'Eq. (3.5.1). Sperimentalmente, per il Ni si trova un valore pari a $\mu = 0.619 \mu_B$ [25]. Il Ni presenta inoltre un ordinamento FM, associato a una diversa occupazione dei due canali di spin.

Il carattere itinerante rende meno immediata anche la descrizione delle interazioni magnetiche attraverso parametri di scambio tra singoli siti, il cui valore può dipendere dal metodo utilizzato per determinarli. Calcoli ab initio riportano comunque per il Ni FCC interazioni di scambio tra primi vicini dell'ordine di meV, ad esempio $J_1 = 7.35 \text{ meV}$ [26].

6.2.2 Parametri generali del calcolo

I calcoli su Ni sono stati effettuati utilizzando una cella FCC contenente 8 atomi. La struttura iniziale è stata sottoposta a rilassamento strutturale, che ha prodotto variazioni trascurabili del parametro reticolare, confermando la geometria adottata. Il POSCAR utilizzato è riportato in Appendice B.

L'energia di cutoff e la griglia di campionamento della zona di Brillouin sono state determinate attraverso appositi test di convergenza, riportati in Fig. 6.8.

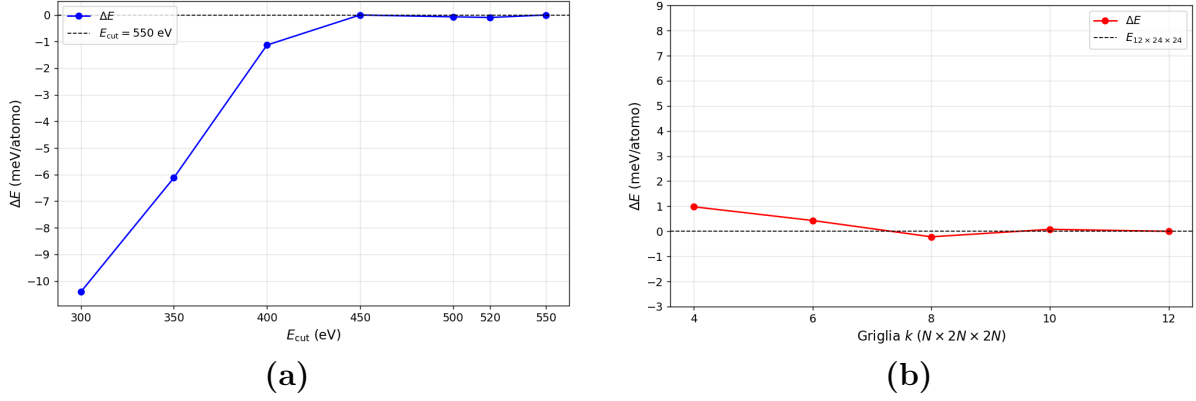


Figura 6.8: Test di convergenza dell'energia totale per atomo del Ni rispetto all'energia di cutoff (a) e alla densità della griglia di $\mathbf{k}$ -points (b). Per l'energia di cutoff sono stati considerati i valori 300, 350, 400, 450, 500, 520 e 550 eV, mentre il campionamento della zona di Brillouin è stato studiato utilizzando le griglie $4 \times 8 \times 8$, $6 \times 12 \times 12$, $8 \times 16 \times 16$, $10 \times 20 \times 20$ e $12 \times 24 \times 24$. Nel pannello (b), i valori 4, 6, 8, 10 e 12 riportati sull'asse orizzontale indicano la componente con il minor numero di punti della corrispondente griglia.

Dal grafico (a) si osserva che, per energie di cutoff pari o superiori a 450 eV, l'energia totale presenta variazioni molto minori di 1 meV per atomo. Queste energie rientrano quindi tutte all'interno della zona di convergenza. Il grafico (b) mostra invece una buona convergenza già per le griglie meno fitte considerate. Nei diversi calcoli sono state quindi utilizzate griglie differenti, comunque comprese nella regione di convergenza.

6.2.3 Proprietà magnetiche ed elettroniche

Come prima cosa sono stati effettuati due calcoli collineari con criterio di convergenza $\text{EDIFF} = 10^{-7}$ eV, $\text{ENCUT} = 520$ eV e griglia di campionamento $10 \times 20 \times 20$.

Il primo è stato utilizzato per caratterizzare la configurazione FM. Il calcolo converge a una configurazione in cui tutti i momenti magnetici sono paralleli e assumono un valore $\mu = 0.644 \mu_B$ per atomo di Ni, in buon accordo con il valore sperimentale.

Il secondo calcolo è stato utilizzato per analizzare la struttura elettronica del Ni in configurazione FM. In Figura 6.9 sono riportate la DOS e la PDOS degli orbitali $3d$ del Ni, separatamente per i due canali di spin. Il livello di Fermi è stato posto a $E - E_F = 0$.

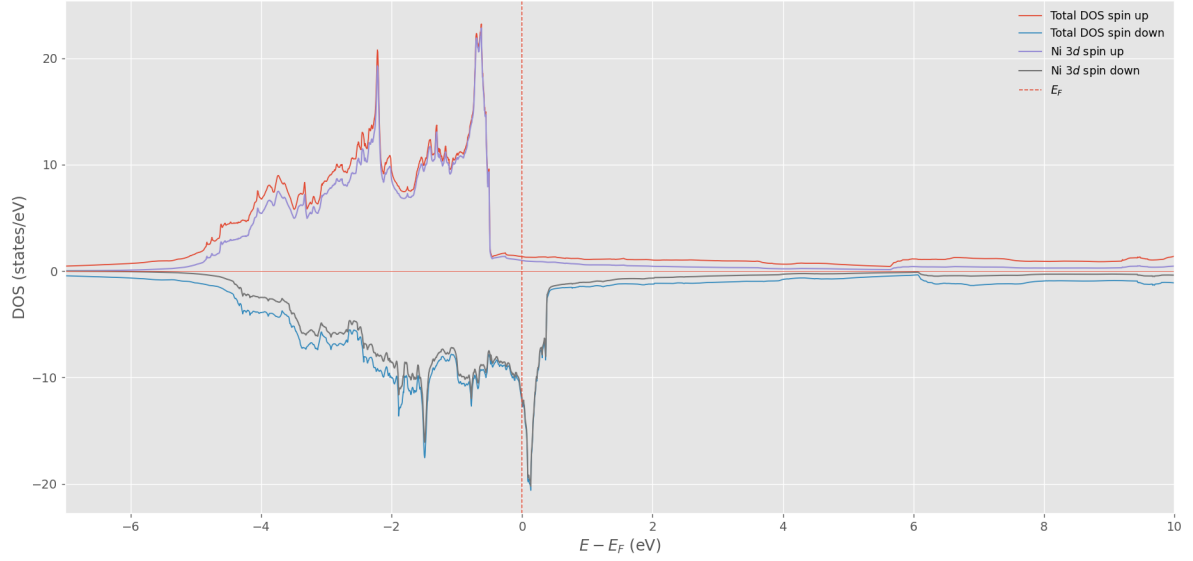


Figura 6.9: DOS e PDOS sugli orbitali 3d del Ni nella configurazione FM.

A differenza di quanto osservato per il NiO, la DOS non si annulla in corrispondenza del livello di Fermi, evidenziando l'assenza di un gap energetico e il carattere metallico del Ni. Si osserva inoltre una marcata asimmetria tra i due canali di spin, associata alla loro differente occupazione e quindi alla presenza di una magnetizzazione netta, caratteristica dello stato FM del materiale.

6.2.4 Limiti del modello di Heisenberg e del Four-State Method

Il comportamento metallico e l'asimmetria tra i due canali di spin sono compatibili con il carattere itinerante del magnetismo del Ni, per il quale una descrizione in termini di momenti magnetici rigidamente localizzati risulta meno appropriata rispetto al NiO.

Per studiare le interazioni magnetiche ci si concentra sul parametro di scambio J_1 tra primi vicini. Nella supercella utilizzata, il sito Ni_4 compare quattro volte tra i primi vicini di Ni_1 . Il parametro di scambio associato alla coppia (1,4) è quindi legato a J_1 dalla relazione

$$\mathbf{J}_{14} = 4\mathbf{J}_1 \quad (6.2.1)$$

Si è quindi provato a determinare $\mathbf{J}_{14}$ tramite il Four-State Method collineare, iniziando le quattro configurazioni magnetiche attraverso il parametro MAGMOM.

E_1

MAGMOM = 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0

E_2

MAGMOM = 1.0 1.0 1.0 -1.0 1.0 1.0 1.0 1.0

E_3

MAGMOM = -1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0

E_4

MAGMOM = -1.0 1.0 1.0 -1.0 1.0 1.0 1.0 1.0

Durante il calcolo, tuttavia, i momenti non mantengono l'orientazione iniziale e, in tutte e quattro le configurazioni, convergono verso lo stesso stato FM, con valori positivi di circa $0.644 \mu_B$. Non è quindi possibile applicare il Four-State Method collineare, a differenza di quanto osservato per il NiO, dove le diverse configurazioni erano rimaste stabili.

Si è quindi effettuato un calcolo non collineare vincolato per determinare J_{14}^{zz} , utilizzando EDIFF= 10^{-5} eV, una griglia $8 \times 16 \times 16$, ENCUT= 450 eV, I_CONSTRAINED_M= 1, LAMBDA= 10 e M_CONSTR. Sono quindi state preparate le quattro configurazioni:

E_1

MAGMOM = 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0
M_CONSTR = 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0

E_2

MAGMOM = 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0
M_CONSTR = 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0

E_3

MAGMOM = 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0
M_CONSTR = 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0

E_4

MAGMOM = 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0
M_CONSTR = 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 0 0 -1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0

Tuttavia, anche con i vincoli imposti, che per il NiO erano risultati sufficienti, i momenti magnetici non mantengono un modulo approssimativamente costante nelle quattro configurazioni. Le componenti dominanti dei momenti magnetici locali ottenuti sono riportate in Tabella 6.6.

Sito	E_1	E_2	E_3	E_4
Ni ₁ (M_z)	0.421	0.015	-0.009	-0.421
Ni ₂ (M_x)	-0.155	-0.133	-0.089	-0.151
Ni ₃ (M_x)	-0.155	-0.158	-0.067	-0.151
Ni ₄ (M_z)	0.421	-0.015	0.001	-0.421
Ni ₅ (M_x)	0.285	0.436	0.315	0.286
Ni ₆ (M_x)	-0.116	-0.126	-0.227	-0.120
Ni ₇ (M_x)	-0.116	-0.150	-0.205	-0.120
Ni ₈ (M_x)	0.286	0.170	0.282	0.287

Tabella 6.6: Componenti dominanti dei momenti magnetici locali M_{int} , espresse in μ_B , ottenute nelle quattro configurazioni considerate per il calcolo di J_{14}^{zz} nel Ni.

Negli stati E_1 ed E_4 i momenti dei siti Ni₁ e Ni₄ mantengono un modulo di circa $0.42 \mu_B$, mentre in E_2 ed E_3 si riducono a valori prossimi allo zero. Anche i momenti sugli altri siti mostrano variazioni significative.

Infine, mantenendo invariati gli altri parametri, il calcolo è stato ripetuto utilizzando $I_CONSTRAINED_M = 2$, che agisce sulla direzione e sul modulo dei momenti magnetici. In questo caso i momenti mantengono le configurazioni attese nei quattro stati e presentano moduli compresi tra $0.729 \mu_B$ e $0.745 \mu_B$.

Le energie ottenute per le quattro configurazioni sono

$$E_1 = -43.3903 \text{ eV} \quad E_2 = -43.2696 \text{ eV} \quad E_3 = -43.2696 \text{ eV} \quad E_4 = -43.3902 \text{ eV}$$

Applicando l'Eq. (5.1.8) e ponendo per convenzione $S = 1$ si ottiene $J_{14}^{zz} \simeq 60.31 \text{ meV}$ e quindi

$$J_1^{zz} = \frac{J_{14}^{zz}}{4} \simeq 15.08 \text{ meV}$$

Il valore di J_1^{zz} risulta positivo, quindi compatibile con il carattere ferromagnetico del Ni. Tuttavia, la necessità di imporre un vincolo anche sul modulo dei momenti evidenzia la difficoltà di descrivere il Ni attraverso momenti magnetici rigidamente localizzati e rende meno immediata l'interpretazione del parametro di scambio ottenuto.

Un ulteriore limite riguarda la scelta di S nell'Eq. (5.1.8). Mentre nel NiO l'assunzione $S = 1$ è naturale per gli ioni Ni^{2+} , nel Ni metallico il carattere itinerante non permette di definire altrettanto chiaramente uno spin atomico rigido. La scelta $S = 1$ è quindi una convenzione che influenza il valore numerico di J_1^{zz} .

Conclusioni

L'obiettivo principale di questa tesi è stato lo studio computazionale delle proprietà elettroniche e magnetiche di NiO e Ni attraverso calcoli DFT effettuati con VASP, con particolare attenzione alla determinazione dei parametri di scambio tramite Four-State Method.

I calcoli sul NiO sono stati effettuati utilizzando una cella in grado di descrivere correttamente la configurazione AFM-II e di garantire una buona convergenza numerica. Il parametro reticolare della struttura utilizzata presenta uno scostamento di solo 0.19% rispetto al valore sperimentale.

Per descrivere adeguatamente il NiO è stato necessario ricorrere alla DFT+ U , a causa della forte localizzazione degli orbitali $3d$ del Ni. Tra i valori considerati, $U_{\text{eff}} = 5.0$ eV ha fornito una buona descrizione complessiva delle proprietà del materiale. Il momento magnetico locale ottenuto sui siti Ni è pari a $1.692 \mu_B$, mentre il band gap calcolato è di circa 3.134 eV. Entrambi risultano leggermente sottostimati rispetto ai valori sperimentali, ma compatibili con il comportamento atteso del sistema. La presenza del gap è inoltre chiaramente visibile nella DOS e nella PDOS, confermando il carattere isolante del NiO.

L'applicazione del Four-State Method ha infine permesso di determinare i tensori di scambio associati alle interazioni tra primi e secondi vicini. I termini fuori diagonale sono risultati trascurabili entro la precisione numerica dei calcoli, mentre i termini diagonali assumono valori molto simili tra loro, evidenziando il carattere sostanzialmente isotropo delle interazioni considerate. Da essi sono stati ricavati i parametri $J_1 = 1.527$ meV e $J_2 = -17.564$ meV, che risultano compatibili coi valori sperimentali. Il primo descrive quindi una debole interazione ferromagnetica tra primi vicini, mentre il secondo corrisponde a un'interazione antiferromagnetica tra secondi vicini, nettamente dominante. Il risultato riproduce il comportamento atteso del NiO e mostra come il suo ordinamento antiferromagnetico macroscopico possa essere ricondotto, a livello microscopico, alla predominanza dell'interazione antiferromagnetica tra secondi vicini.

Il Ni metallico ha invece fornito un caso di studio caratterizzato da un magnetismo di natura itinerante. I calcoli riproducono il carattere metallico e l'ordinamento FM del materiale. Nella configurazione FM stabile si ottengono momenti magnetici locali di $0.644 \mu_B$. Tuttavia, l'applicazione del Four-State Method ha evidenziato maggiori

difficoltà rispetto al NiO. Nel caso collineare le quattro configurazioni iniziali convergono verso lo stesso stato FM, mentre l'impiego di vincoli sulla sola direzione dei momenti non permette di mantenerne un modulo approssimativamente costante. Solo imponendo un vincolo anche sul modulo è stato possibile mantenere le configurazioni desiderate e ricavare un valore $J_1^{zz} \simeq 15.08$ meV. L'interpretazione di questo valore risulta tuttavia meno immediata, poiché nel Ni non è possibile associare in modo naturale uno spin atomico rigido ai singoli siti.

Nel NiO la descrizione attraverso momenti magnetici localizzati permette di ricavare in modo naturale le principali interazioni di scambio. Nel Ni metallico, invece, il carattere itinerante rende meno immediata una descrizione basata su momenti magnetici rigidi.

In conclusione, è importante sottolineare il ruolo dei parametri di scambio nel collegare la descrizione microscopica delle interazioni magnetiche alle proprietà macroscopiche di un materiale. Una volta determinati tali parametri, essi possono infatti essere utilizzati all'interno di modelli efficaci, come quelli di Ising e Heisenberg, per studiare il comportamento collettivo del sistema.

Un esempio è fornito dal NiO, per il quale il valore di J_2 ottenuto è stato utilizzato per stimare, nell'approssimazione di campo medio, la temperatura di Néel. Il valore ricavato, $T_N \simeq 815.3$ K, risulta superiore di circa il 56% rispetto al valore sperimentale $T_N \simeq 523$ K. Tale sovrastima è coerente con i limiti dell'approssimazione di campo medio, che trascura le fluttuazioni magnetiche e tende quindi a sovrastimare la temperatura di ordinamento.

La conoscenza dei parametri di scambio permette tuttavia di andare oltre questa semplice approssimazione. Essi possono essere utilizzati come parametri di ingresso per simulazioni Monte Carlo o di dinamica di spin, nelle quali è possibile descrivere in maniera più realistica l'evoluzione collettiva dei momenti magnetici e studiare proprietà macroscopiche come le temperature di transizione e il comportamento magnetico a temperatura finita. La determinazione delle interazioni di scambio costituisce quindi un importante punto di collegamento tra i calcoli elettronici ab initio e la descrizione delle proprietà magnetiche macroscopiche dei materiali.

Appendici

Appendice A– Input dei calcoli sul NiO

POSCAR rilassato

```
NiO AFM-II 8Ni 8O
4.1849730614
1.0 0.5 0.5
0.5 1.0 0.5
2.0 2.0 4.0
Ni O
8 8
Direct
0.000000 0.000000 0.000000
0.000000 0.000000 0.250000
0.500000 0.500000 0.125000
0.500000 0.500000 0.375000
0.000000 0.000000 0.500000
0.000000 0.000000 0.750000
0.500000 0.500000 0.625000
0.500000 0.500000 0.875000
0.250000 0.250000 0.062500
0.250000 0.250000 0.312500
0.750000 0.750000 0.187500
0.750000 0.750000 0.437500
0.250000 0.250000 0.562500
0.250000 0.250000 0.812500
0.750000 0.750000 0.687500
0.750000 0.750000 0.937500
```

INCAR dei calcoli collineari

```
SYSTEM = NiO_8Ni8O_AFMII_U5

ENCUT = 520
PREC = Accurate
EDIFF = 1E-6
NELM = 150
LREAL = .FALSE.

ISPIN = 2
ISYM = 0

MAGMOM = 2 2 -2 -2 2 2 -2 -2 0 0 0 0 0 0 0 0

LORBIT = 11

LDAU = .TRUE.
LDAUTYPE = 2
LDAUL = 2 -1
LDAUU = 5.0 0.0
LDAUJ = 0.0 0.0
LMAXMIX = 4

LASPH = .TRUE.
GGA_COMPAT = .FALSE.

ISMear = -5

IBRION = -1
NSW = 0

LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
```

Per il calcolo della densità degli stati è stato utilizzato lo stesso INCAR collineare, aggiungendo i seguenti parametri:

```
EMIN = -10
EMAX = 20
NEDOS = 6001
```

Tali parametri definiscono rispettivamente l'intervallo energetico e il numero di punti utilizzati per il campionamento della DOS.

POSCAR per le configurazioni FM e AFMII

```
NiO FM/AFMI 8Ni 8O
4.1849730614
1.0 0.0 0.0
0.0 1.0 0.0
0.0 0.0 2.0
Ni 0
8 8
Direct
0.000000 0.000000 0.000000
0.500000 0.500000 0.000000
0.500000 0.000000 0.250000
0.000000 0.500000 0.250000
0.000000 0.000000 0.500000
0.500000 0.500000 0.500000
0.500000 0.000000 0.750000
0.000000 0.500000 0.750000
0.500000 0.000000 0.000000
0.000000 0.500000 0.000000
0.000000 0.000000 0.250000
0.500000 0.500000 0.250000
0.500000 0.000000 0.500000
0.000000 0.500000 0.500000
0.000000 0.000000 0.750000
0.500000 0.500000 0.750000
```

Appendice B– Input dei calcoli sul Ni

POSCAR

```
Ni FCC
3.520000
2.000000 0.000000 0.000000
0.000000 1.000000 0.000000
0.000000 0.000000 1.000000
Ni
8
Direct
0.000000 0.000000 0.000000
0.250000 0.500000 0.000000
0.250000 0.000000 0.500000
0.000000 0.500000 0.500000
0.500000 0.000000 0.000000
0.750000 0.500000 0.000000
0.750000 0.000000 0.500000
0.500000 0.500000 0.500000
```

INCAR calcoli collineari

```
SYSTEM = Ni_FM_2x1x1
ENCUT = 520
PREC = Accurate
EDIFF = 1E-7
NELM = 100
LREAL = .FALSE.

ISPIN = 2
MAGMOM = 8*1.0

ISMear = 1
SIGMA = 0.1

IBRION = -1
NSW = 0

LORBIT = 11
LASPH = .TRUE.

LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
```

Bibliografia

- [1] S. J. Blundell, *Concepts in Magnetism*, in H. Bulou, L. Joly, J.-M. Mariot, F. Scheurer (eds.), *Magnetism and Accelerator-Based Light Sources*, Springer Proceedings in Physics, Vol. 262, Springer, 2021, pp. 39–62.
- [2] Ralph Skomski, *Simple Models of Magnetism*, Oxford University Press.
- [3] E. Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik, **31**, 253–258 (1925).
- [4] D. P. Arovas, *Lecture Notes on Solid State Physics*, University of California, San Diego.
- [5] Feliciano Giustino, *Materials Modelling Using Density Functional Theory*.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review **136**, B864–B871 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review **140**, A1133–A1138 (1965).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters **77**, 3865–3868 (1996).
- [9] J. P. Perdew, *Generalized Gradient Approximations for Exchange and Correlation: A Look Backward and Forward*, Physica B: Condensed Matter **172**, 1–6 (1991).
- [10] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*, Physical Review B **57**, 1505–1509 (1998).
- [11] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Zeitschrift für Physik **52**, 555–600 (1929).
- [12] P. E. Blöchl, *Projector Augmented-Wave Method*, Physical Review B **50**, 17953–17979 (1994).

- [13] G. Kresse and D. Joubert, *From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method*, Physical Review B **59**, 1758–1775 (1999).
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set*, Physical Review B **54**, 11169–11186 (1996).
- [15] H. J. Xiang, E. J. Kan, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, and X. G. Gong, *Predicting the Spin-Lattice Order of Frustrated Systems from First Principles*, Physical Review B **84**, 224429 (2011).
- [16] Y. Noguchi, M. Uchino, H. Hikosaka, T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, T. Mashimo, and Y. Syono, “Equation of state of NiO studied by shock compression,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 509–514 (1999).
- [17] B. E. F. Fender, A. J. Jacobson, and F. A. Wedgwood, “Covalency Parameters in MnO, α -MnS, and NiO,” *The Journal of Chemical Physics* **48**, 990–994 (1968).
- [18] A. K. Cheetham and D. A. O. Hope, “Magnetic ordering and exchange effects in the antiferromagnetic solid solutions $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$,” *Physical Review B* **27**, 6964 (1983).
- [19] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances*, Physical Review **83**, 333–345 (1951).
- [20] O. Seo, A. Tayal, J. Kim, C. Song, Y. Chen, S. Hiroi, Y. Katsuya, T. Ina, O. Sakata, Y. Ikeya, S. Takano, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, *Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:NiO}$ ratio*, Scientific Reports **9**, 4304 (2019).
- [21] M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen, *Measurement of Spin-Wave Dispersion in NiO by Inelastic Neutron Scattering and Its Relation to Magnetic Properties*, Physical Review B **6**, 3447–3461 (1972).
- [22] R. Shanker and R. A. Singh, *Analysis of the Exchange Parameters and Magnetic Properties of NiO*, Physical Review B **7**, 5000 (1973).
- [23] J. T. Richardson and W. O. Milligan, *Magnetic Properties of Colloidal Nickelous Oxide*, Physical Review **102**, 1289 (1956).
- [24] J. G. Thompson, *Nickel and Its Alloys*, National Bureau of Standards Circular 592, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1958).
- [25] R. Pauthenet, “Experimental verification of spin-wave theory in high fields,” *Journal of Applied Physics* **53**, 8187–8192 (1982).

- [26] A. V. Ruban and O. E. Peil, “Impact of thermal atomic displacements on the Curie temperature of 3d transition metals,” *Physical Review B* **97**, 174426 (2018).
- [27] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press.
- [28] D. Šabani, C. Bacaksiz, and M. V. Milošević, *Ab initio methodology for magnetic exchange parameters: Generic four-state energy mapping onto a Heisenberg spin Hamiltonian*, *Physical Review B* **102**, 014457 (2020).
- [29] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, *Phys. Rev. B*.
- [30] E. Koch, *Exchange Mechanisms*, Computational Materials Science, German Research School for Simulation Sciences.
- [31] A. G. Gavriluk, V. V. Struzhkin, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, A. A. Mironovich, S. N. Aksenov, I. A. Troyan, et al., *The First-Order Structural Transition in NiO at High Pressure*, *Communications Physics* **6**, 23 (2023).