



Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Estudo *Ab-initio* da Bicamada de Grafeno Intercalada com Átomo  
de Carbono

*Allan Kleyton Muniz Pinto*

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

21 de fevereiro de 2019

Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Departamento de Física

*Allan Kleyton Muniz Pinto*

**Estudo *Ab-initio* da Bicamada de Grafeno Intercalada com Átomo  
de Carbono**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

**Orientador: Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes**

**Co-orientador: Dr. Nilton Ferreira Frazão**

**Recife - PE  
21 de fevereiro de 2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

P659e Pinto, Allan Kleyton Muniz.  
Estudo Ab-initio da Bicamada de Grafeno intercalada com átomo de carbono /  
Allan Kleyton Muniz Pinto. – Recife, 2019.  
76 f.: il.

Orientador(a): Fernando Jorge Sampaio Moraes.  
Coorientador(a): Nilton Ferreira Frazão.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Recife, BR-PE, 2019.  
Inclui referências.

1. Física 2. Materia condensada 3. Bicamada de grafeno 4. Propriedades  
eletrônicas I. Moraes, Fernando Jorge Sampaio, orient. II. Título

CDD 621

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

**Estudo *Ab-initio* da Bicamada de Grafeno Intercalada com Átomo de Carbono**

*Allan Kleyton Muniz Pinto*

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 21/02/2019 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

---

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes  
SEDE - UFRPE

Co-orientador:

---

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão  
UAFM - UFCG

Banca Examinadora:

---

Dr. Sergio Andre Fontes Azevedo  
PPGF - UFPB

---

Dr. Jonas Romero Fonseca de Lima  
DF - UFRPE

Dedico esta, assim como todas minhas demais conquistas, a minha mãe, professores, amigos e familiares.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família. Minha mãe Maria de Lourdes por sempre me apoiar em minhas decisões, meus irmãos Rubstein Muniz e Rayssa Muniz pela amizade e conselhos e especialmente ao meu pai Rubstein Muniz “in memoriam”, que embora não esteja mais fisicamente presente, sei que ele está me dando forças para seguir meu caminho e conquistar meus objetivos.

Aos meus amigos da turma do mestrado que tive o privilégio de conhecer e dividir momentos importantes de conhecimento e descontração, durante todo o mestrado, Ayrton Andrey, Eugênio Candeias, Helder Moura, Filipe Rodrigues, Selton Lima, Miguel Alves, Felipe Assis, Julio Cesar, Alexandre Silva, e em especial aos meus companheiros não so de mestrado, mas de apartamento também, Jair Andrade, Jessé Medeiros e Marcus Lima pelo companheirismo, incentivo e apoio.

A todos os professores do mestrado, em especial aqueles que tive oportunidade de cursar disciplinas, Anderson Barbosa, Fernando Moraes, Erms Rodrigues e Sara Rodrigues. Agradeço também a todos os meus professores da graduação que contribuíram em minha formação acadêmica e incentivaram-me a buscar cada vez mais o conhecimento.

Ao meu orientador Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes pela atenção e paciência nas orientações e reuniões de grupo, que através deste foi possível concretizar esse trabalho. Ao meu co-orientador Dr. Nilton Ferreira Frazão, pelas orientações e paciência, como também pelos momentos de descontração naquele "velho" rodízio de pizza.

Ao Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais (LAB-MOL), localizado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG - CES), campus Cuité, pelo espaço cedido que possibilitou o processamento dos cálculos que culminou nos resultados deste trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Física Aplicada (PPGFA) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste mestrado.

A todos os demais funcionários da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), pelos serviços prestados que possibilitaram o funcionamento da instituição para minha formação

Aos que não foram citados aqui, mas que contribuíram de alguma forma para minha vida e formação acadêmica, meus sinceros AGRADECIMENTOS.

# Resumo

Neste trabalho, realizamos cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade, dos efeitos da bicamada de grafeno quando intercalamos átomos de carbono entre as monocamadas. Utilizamos a célula unitária da bicamada para construir células unitárias maiores (super-células), que se repetem periodicamente nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , posicionando um único átomo de carbono na posição *hollow* entre as monocamadas. Ao aumentar o tamanho da célula unitária, somos capazes de minimizar a interação carbono-carbono e, portanto, inferir as mudanças no comportamento eletrônico, vibracional e térmico da bicamada devido aos átomos intercalados não interagirem entre si. O principal resultado, relativo às propriedades eletrônicas, é o aparecimento de uma banda plana duplamente degenerada, no nível de Fermi. Estes estados são interpretados como advindo da deformação periódica da bicamada quando os átomos são inseridos. Esta atua como uma rede de fluxo pseudomagnético criando "níveis de Landau" de energia zero (modo zero). Além disso, como a estabilidade mecânica é um ponto importante no estudo das bicamadas, através do espectro e densidade de estados de fônons, verificamos apenas frequências positivas, confirmando a estabilidade das estruturas. Pelas funções termodinâmicas (entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica) temos indícios de como ocorre o processo de formação da bicamada (livre da impureza e com a impureza). Outro fator importante é a rigidez dos nossos sistema. Para obter informações sobre ela, a temperatura de Debye foi calculada.

**Palavras-chave:** bicamada de grafeno; propriedades eletrônicas, vibracionais e térmicas; modo zero; banda plana.



# Abstract

In this work, we perform *ab initio* calculations, based on the density functional theory, of the effects on the graphene bilayer when we intercalate carbon atoms between the layers. We use the unit cell of the bilayer to construct larger unit cells (supercells), which are repeated periodically in the  $x$ ,  $y$  and  $z$  directions, positioning a single carbon atom in the *hollow* position between the monolayers. By increasing the size of the unit cell we are able to minimize the carbon-carbon interaction and therefore infer the changes in the electronic, vibrational and thermal behavior of the bilayer when the intercalated atoms do not interact with each other. The main result, concerning the electronic properties, is the appearance of a doubly degenerate flat band at the Fermi level. These states are interpreted as coming from the periodic deformation of the bilayer due to the inserted atoms. It acts as a pseudomagnetic flow network creating zero energy "Landau levels" (zero mode). Moreover, since mechanical stability is an important point in the study of the bilayers, through the phonon spectrum and density of states, we verified only positive frequencies, confirming the stability of the structures. By the thermodynamic functions (enthalpy, entropy, free energy and thermal capacity) we have indications of how the bilayer formation process occurs (impurity free and with impurity). Another important factor is the rigidity of our system. To obtain informations about it, the temperature of Debye was calculated.

**Keywords:** graphene bilayer; electronic, vibrational and thermal properties; zero mode; flat band.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>5</b>
2.1	Cristais . . . . .	5
2.1.1	Teorema de Bloch . . . . .	7
2.2	Contexto Histórico da Mecânica Quântica . . . . .	8
2.3	Problema de Muitos Corpos . . . . .	9
2.4	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	11
2.5	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	12
2.5.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
2.6	Aproximação de Kohn-Sham . . . . .	17
2.6.1	Sistema de Partículas Não Interagentes . . . . .	17
2.6.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	19
2.7	Funcional de Troca e Correlação . . . . .	23
2.7.1	Aproximação da Densidade Local . . . . .	23
2.7.2	Aproximação do Gradiente Generalizado . . . . .	25
2.8	A teoria de Pseudopotenciais . . . . .	27
2.8.1	Pseudopotencial de Norma Conservada . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Bicamada de Grafeno Intercalado com o Átomo de Carbono na Posição</b> <b><i>Hollow</i></b>	<b>33</b>

3.1	Estrutura Cristalina . . . . .	34
3.2	O Grafeno e Sua Bicamada . . . . .	36
3.3	Otimização da Geometria . . . . .	37
3.4	Propriedades da Bicamada de Grafeno Intercalado com o Átomo de Carbono	40
3.4.1	Propriedades Eletrônicas . . . . .	42
3.4.2	Propriedades Vibracionais . . . . .	48
3.4.3	Propriedades Térmicas . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>55</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>62</b>

# Lista de Figuras

1.1	Alótropos do carbono (a) diamante, (b) grafite, (c)-(d) fulerenos, (e) grafeno e (f) nanotubos de carbono. Figura adaptada pelo autor da fonte: <a href="https://bit.ly/2FYEu7P">https://bit.ly/2FYEu7P</a> . Acesso em 06 de dezembro de 2018. . . . .	2
2.1	Representação de um sistema de muitos corpos. Figura adaptada da fonte: Szabo, Attila; Ostlund, Neil S. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012. . . . .	10
2.2	Algoritmo para as n-ésimas interações no procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham. Fonte: elaborado pelo autor. . . . .	22
3.1	Estrutura cristalina da monocamada de grafeno: (a) A linha tracejada representa a célula unitária da rede cristalina do grafeno, com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B. Aqui $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vetores primitivos da rede real. (b) Representação da primeira zona de Brillouin, com os vetores primitivos da rede recíproca, $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e dos pontos de alta simetria, $\Gamma$ , $M$ e $K$ . Figura adaptada pelo autor da fonte: Neto, AH Castro et al. The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, v. 81, n. 1, p. 109, 2009. . . . .	35
3.2	Esquema do empilhamento Bernal do tipo A-B. Em cinza (preto) temos a representação do hexágono da monocamada de grafeno inferior (superior). . . . .	38
3.3	Replicação ao longo dos eixos $x$ e $y$ da célula unitária da BLGh(2×2); (a) vista de baixo para cima; (b) vista lateralmente. . . . .	38

3.4	O esquema de convergência das bicamadas de grafeno com o átomo de carbono inserido no intermédio das bicamadas, onde as figuras da parte superior são as estruturas antes da otimização e abaixo é a super-célula otimizada correspondente, na qual em cinza temos a bicamada e destacamos em amarelo o átomo de carbono inserido. . . . .	40
3.5	Estruturas de bandas e densidade de estados das bicamadas de grafeno: (a) BLG(2×2); (b) BLG(3×3); (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). As linhas sólidas vermelhas representam a bicamada pura (BLGp), as linhas pontilhadas pretas representam a bicamada com o átomo inserido (BLGh), as linhas cinzas são o nível de energia de Fermi (linha horizontal) e o caminho na primeira zona de Brillouin (linhas verticais). . . . .	43
3.6	Sistema BLGh(2×2): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja $E_F = 0$ . . .	45
3.7	Sistema BLGh(3×3): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja $E_F = 0$ . . .	46
3.8	Sistema BLGh(4×4): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja $E_F = 0$ . . .	47

3.9	Sistema BLGh(5×5): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja $E_F = 0$ . . . . .	47
3.10	Espectro de dispersão e densidade de estados de fônons da bicamada de grafeno: (a) BLG(2×2); (b) BLG(3×3); (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). As linhas sólidas vermelhas representam o sistema BLGp, as linhas pontilhadas pretas representam a BLGh, as linhas cinzas é o nível zero (linha horizontal) e o caminho na primeira zona de Brillouin (linhas verticais). . . . .	49
3.11	Entalpia, Energia Livre e Temperatura×Entropia da bicamada de grafeno: (a) BLG(2×2), (b) BLG(3×3), (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). Em preto temos a entalpia (triângulos), em vermelho a energia livre (círculos) e em azul temos a $T \times S$ (quadrados). . . . .	51
3.12	Capacidade térmica a volume constante (escala da esquerda) e temperatura de Debye (escala da direita) em função da temperatura ( $K$ ) dos sistemas (a) BLG(2×2), (b) BLG(3×3), (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). Os triângulos representam a capacidade térmica da BLGp (preenchidos) e BLGh (vazio) e os quadrados azuis representam a temperatura de Debye da BLGp (preenchidos) e BLGh (vazio). . . . .	53

# Lista de Tabelas

3.1	Apresenta os Parâmetros de rede ( $a, b$ ), energia de ligação ( $dE$ ), a distância entre o átomo inserido e a monocamada à qual ele foi absorvido ( $a_{C-layer}$ ), e a o espaçamento entre as monocamadas ( $S_{A-B}$ ). . . . .	41
-----	--	----

# Capítulo 1

## Introdução

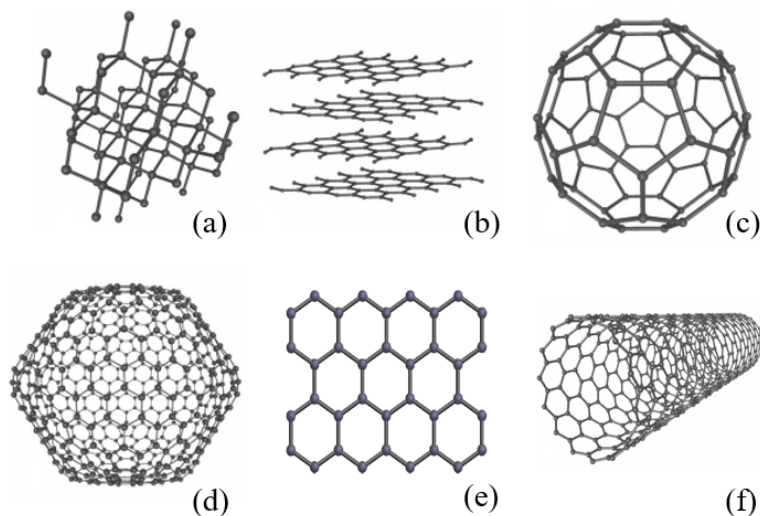
Com o desenvolvimento da física ondulatória em meados da década de 1920, se estendendo até os dias atuais, podemos compreender o comportamento físico por trás de sistemas nos quais as explicações da física clássica não era mais suficiente, pois sistemas em níveis microscópicos possuem comportamentos até então peculiares. Os conceitos desenvolvidos pela chamada física quântica envolve uma matemática robusta, desta forma as teorias desenvolvidas convergem para a implementação de simulações computacionais, que vem se tornando uma ferramenta fundamental.

O carbono (C) é um dos elementos mais fantásticos disponíveis (é a base de toda a vida na terra) e se mostra em constante (re)descoberta, pois sempre se destacou pelos vários arranjos nos quais são encontrados na natureza. A distribuição eletrônica do carbono é  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , visto que ele é o sexto elemento da tabela periódica. As formas de hibridização de seus orbitais atômicos, permitem a construção de novas estruturas da forma  $sp, sp^2$  e  $sp^3$ . Devido às formas de sua hibridização, surgem do carbono diversos alótropos, como mostra a figura 1.1. Alotropia é a capacidade que um determinado elemento tem de se arranjar estruturalmente em mais de uma forma, originando novos materiais que possuem comportamentos e propriedades físicas distintas.

O advento de materiais de baixa dimensão baseados em carbono, como nanotubos, fullerenos, monocamada de grafeno (MLG - do inglês *Monolayer Graphene*) e bicamada de grafeno (BLG - do inglês *Bilayer Graphene*), por exemplo, trouxe uma física muito rica e



Figura 1.1: Alótropos do carbono (a) diamante, (b) grafite, (c)-(d) fulerenos, (e) grafeno e (f) nanotubos de carbono. Figura adaptada pelo autor da fonte: <https://bit.ly/2FYEu7P>. Acesso em 06 de dezembro de 2018.



possibilitou uma ampla gama de aplicações. Em destaque ao grafeno monocamada e grafeno bicamada, ambos já foram obtidos experimentalmente, possuem características similares, e são caracterizados como semimetais, tendo suas propriedades despertado promissoras aplicações [1, 2]. No entanto, a MLG e BLG possuem algumas peculiaridades distintas, enquanto MLG tem um *gap* nulo entre suas bandas de valência e de condução e uma relação de dispersão linear, permitindo sua descrição por férmions de Dirac sem massa, a BLG possui uma relação de dispersão parabólica na estrutura de bandas, e seu *gap* é facilmente ajustável, quando temos o empilhamento Bernal do tipo A-B, descrito em detalhes na seção 3.3 [3].

Essas diferenças tornam a BLG mais atraente para aplicações nas áreas da eletrônica e fotônica, sem perder seu apelo fundamental à física, como ilustrado pela descoberta recente do estado quântico exótico de  $5/2$  na BLG e uma supercondutividade não convencional quando temos a BLG rotacionada (*twisted*) criando o padrão de Moiré [4, 5]. Além disso, elétrons em MLG (BLG) são descritas como quasipartículas quirais que, quando propagadas adiabaticamente ao longo de uma órbita fechada, adquirem uma fase de Berry de  $\pi$  ( $2\pi$ ) de acordo com seu grau de quiralidade [3].

As propriedades que a MLG e BLG apresentam prometem revolucionar a indústria

que envolve nanoeletrônica. Porém para isso precisamos explorar esse material de todos os ângulos, e isso vem sendo realizado através de modelos teóricos, simulações em programas de química quântica baseados na Teoria do Funcional da Densidade, como também experimentalmente. Assim, o estudo a respeito do grafeno e seus derivados vem atraindo o interesse de diversos pesquisadores, e desta forma o número de publicações vem crescendo exponencialmente.

Neste trabalho, nos concentramos na bicamada de grafeno mais estável, que consiste em duas monocamadas de grafeno empilhadas em um modelo conhecido como fase Bernal A-B, no qual uma das monocamadas é girada  $180^\circ$  em relação a outra e a interação entre as monocamadas são do tipo van der Waals [3]. Para revisões recentes sobre propriedades eletrônicas deste e de outros tipos de BLG, consulte as Refs. [6] e [7].

É essencial para aplicações em nanoeletrônica, a abertura de um *gap* na BLG, e isto pode ser alcançado por diferentes métodos, que incluem a dopagem da BLG com átomos de várias espécies. Surpreendentemente, a dopagem com o carbono, não tem sido muito estudada, uma vez que não envolve transferência de carga. No entanto, Gong e colaboradores realizaram cálculos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas do BLG intercaladas com átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio [8]. Eles consideraram uma super-célula  $4 \times 4$  com um único átomo intercalado entre as duas camadas de grafeno. No caso do carbono intercalado na posição *hollow* (sítio localizado acima do centro de um dos hexágonos), seus resultados mostram uma relação de dispersão não-parabólica e no *gap* provocado surgem, duas bandas que preenchem a lacuna. Neste trabalho, vamos explorar a bicamada de grafeno intercalado com um átomo de carbono na posição *hollow* e vamos dar um passo adiante, aumentando o tamanho da super-célula para  $5 \times 5$ . Observamos que essas duas bandas tendem a uma única banda plana, degenerada, à altura nível de Fermi, à medida que a super célula aumenta de tamanho.

De acordo com nosso estudo, as bandas de baixa energia são essencialmente aquelas da BLG não dopadas, exceto por um pequeno *gap* e a banda duplamente degenerada no nível de Fermi. Além disso, utilizamos o mesmo esquema de super-células em quatro tamanhos diferentes, concluimos o estudo da BLG intercalado com átomos de carbono, calculando a estrutura de bandas, relações de dispersão dos fônons e densidade de estados, além de suas

funções termodinâmicas. Para isso realizamos os cálculos *ab initio* utilizando o código do CASTEP (do inglês - *CAmbridge Serial Total Energy Package*), que tem em seu método a implementação de Pseudopotenciais, e se baseia na Teoria do Funcional da Densidade. Para uma melhor compreensão do estudo realizado, este trabalho segue a seguinte sequência:

**Capítulo 2: Fundamentação Teórica** - Apresentamos em síntese o contexto histórico da Mecânica Quântica, onde temos os primeiros problemas explorados, assim como os conceitos que constituem a mais importante teoria para cálculos de materiais em seu estado fundamental, que é a chamada Teoria do Funcional da Densidade, e em seguida o método de pseudopotenciais que é utilizado pelo CASTEP (do inglês - *CAmbridge Serial Total Energy Package*).

**Capítulo 3: Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomos de C na Posição *Hollow*** - Neste capítulo, descrevemos o "estado da arte" do sistema utilizado, onde temos a construção e as parametrizações do grafeno monocamada e bicamada. Em seguida são apresentados as estruturas estudadas, seus detalhes técnicos, por fim temos as propriedades obtidas, tais como estrutura de bandas e densidade de estados de elétrons e dos fônons, dispersão de fônons e as funções termodinâmicas. Com esses resultados podemos compreender as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas estudados.

**Capítulo 4: Conclusões e Perspectivas**

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

### 2.1 Cristais

As propriedades dos materiais estão diretamente relacionados à forma em que os átomos estão arranjados que, muitas vezes, forma uma estrutura cristalina. Quando átomos, íons ou moléculas possuem um arranjo geométrico bem definido e temos uma distribuição periódica, chamamos tal arranjo de cristal. Para caracterizarmos um cristal precisamos definir uma unidade elementar capaz de descrever o cristal utilizando um conjunto de pontos ou posições atômicas, essa unidade é chamada de célula unitária primitiva (realizando translações dele podemos replicar o cristal). Um arranjo infinito de pontos discretos no espaço que permanecem invariantes, independente da forma que são observados (rotações, reflexões e inversões), é definido como uma rede de Bravais. Os pontos com vetores de posição  $\vec{R}$  da rede de Bravais são da forma

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros, e  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são vetores primitivos que não estejam todos no mesmo plano [9].

A célula primitiva de Wigner-Seitz é utilizada para se obter uma simetria completa da rede de Bravais, pois tal célula é definida como sendo o local geométrico formado por um conjunto de pontos que estão mais próximos daquele local do que de qualquer outro ponto

da rede [9]. Além disso, dentre todas as células unitárias, é o arranjo mais compacto.

Para caracterizar os tipos de redes cristalinas, A. Bravais categorizou a organização interna dos cristais em 32 grupos de simetria pontual distribuídos em 7 sistemas cristalinos e 14 redes de Bravais:

- 1 - Cúbico: existem três redes de bravais cúbicas, que são chamadas de *cúbica simples*, *cúbica de corpo centrada (BCC)* e *cúbica de face centrada (FCC)*. Neste grupo todos os ângulos axiais são de  $90^\circ$  e os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são iguais.
- 2 - Tetragonal: temos duas redes neste grupo de simetria, que surgem esticando as faces de um cubo até que se forme um prisma retangular com base quadrada. Estas redes são chamadas de *tetragonal simples* e *tetragonal centrada*. Aqui temos que todos os ângulos axiais são de  $90^\circ$  e os eixos  $a = b \neq c$ .
- 3 - Ortorrômico: é um grupo de simetria constituído por quatro tipos de redes, *ortorrômica simples*, *ortorrômica de base centrada*, *ortorrômica de corpo centrado* e *ortorrômica face centrada*. Neste caso mesmo todos os ângulos axiais sendo de  $90^\circ$ , os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são todos diferentes.
- 4 - Monoclínico: neste grupo temos dois tipos de rede, *monoclínica simples* e *monoclínica centrada*, que possuem dois ângulos axiais de  $90^\circ$  e um outro ângulo cujo valor é diferente de  $90^\circ$ , além disso  $a \neq b \neq c$ .
- 5 - Triclínico: temos apenas um tipo de rede neste grupo, que é obtido a partir de uma rede monoclínica. A rede de Bravais *Triclínica* possui todos os ângulos axiais diferentes de  $90^\circ$  e  $a \neq b \neq c$ .
- 6 - Trigonal: há apenas uma rede deste tipo, chamada de *romboédrica*, e neste caso todos os ângulos axiais são iguais, porém diferentes de  $90^\circ$ , já os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são todos iguais.
- 7 - Hexagonal: a rede *hexagonal simples* é constituída por um prisma reto com um hexágono regular como base. Nesta rede temos três ângulos de  $90^\circ$  e um ângulo de  $120^\circ$  e  $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ .

Cada estrutura cristalina possui um volume bem definido, e esse volume é obtido a partir dos vetores primitivos da rede de Bravais,

$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|. \quad (2.2)$$

Quando realizamos estudos envolvendo arranjos cristalinos é comum e conveniente utilizar uma rede recíproca. A definição de rede recíproca é que "*O conjunto de todos os vetores de onda  $\vec{K}$  que produzem ondas planas com a periodicidade de determinada rede de Bravais é conhecido como sua rede recíproca.*" [9]. A rede de Bravais utilizada como referência para rede recíproca é conhecida como rede direta. Podemos construir uma célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco, denominada de primeira zona de Brillouin.

### 2.1.1 Teorema de Bloch

Quando vamos estudar redes periódicas é conveniente empregar o teorema de Bloch. Na abordagem de Bloch para sistemas cristalinos, teremos um problema quântico de muitos corpos, no entanto a interação entre os elétrons é desprezada, e por sua vez as interações dos elétrons ocorre apenas com os íons da rede. Desta forma possuiremos uma distribuição eletrônica em um arranjo periódico, e podemos considerar nosso problema como sendo um problema monoelétrônico sujeito a um potencial periódico. Essa interação dos é representada por um potencial de interação  $U(\vec{r})$ , onde  $\vec{r}$  é o vetor posição do elétron na rede. A equação de Schrödinger para um único elétron é da forma

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = \epsilon\psi \quad (2.3)$$

O teorema de Bloch afirma que "*Os autoestados  $\psi$  do hamiltoniano monoelétrônico  $H$ , podem assumir a forma de um produto de uma onda plana por uma função periódica, cuja periodicidade é de uma rede de Bravais*". Devido à simetria translacional discreta  $U(\vec{r})$  pode ser escrito como  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ , e os auto estados  $\psi$  são da forma

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}), \quad (2.4)$$

onde

$$u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{nk}$$

para todo  $\vec{R}$  na rede de Bravais [9]. Temos na equação 2.4 a função de Bloch  $u_{nk}(\vec{r})$  e  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  que indica uma onda plana. O vetor de onda  $\vec{k}$ , pode sempre ser confinado na primeira zona de Brillouin, e o índice  $n$  (índice de banda) surge, pois para cada  $\vec{k}$  podemos ter mais de uma solução para equação de Schrödinger. A prova deste teorema pode ser encontrada nos mais diversos livros de física do estado sólido [9]. Nas seções seguintes trataremos dos problemas envolvendo sistemas multieletrônicos, seguindo os conceitos que formularam a mecânica quântica.

## 2.2 Contexto Histórico da Mecânica Quântica

No começo do século XX a Física Clássica já não era mais suficiente para explicar alguns fenômenos que envolvia a radiação e a matéria, dando origem a um conjunto de novas teorias, que fez surgir a chamada Física Moderna. Alguns físicos tais como Max Planck (radiação do corpo negro), Einstein (efeito fotoelétrico), Niels Bohr (modelo atômico de Bohr) e Louis de Broglie (ondas de matéria), deram suas contribuições construindo teorias para explicar fenômenos quânticos.

Temos ainda na formulação da Mecânica Quântica os físicos Werner Heisenberg, Schrödinger e Paul Dirac, com destaque para o físico austríaco Erwin Schrödinger, que em 1926, publicou um trabalho intitulado de "*Quantisierung als Eigenwertproblem*" no qual apresenta sua famosa equação, conhecida como Equação de Onda de Schrödinger [10]. A proposta é escrever uma equação diferencial parcial de segunda ordem, capaz de expressar o caráter ondulatório de uma partícula não-relativística, expressa como,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.5)$$

onde  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  é a constante de Plank,  $m$  é a massa da partícula,  $\nabla^2$  é o operador laplaciano,  $V(\vec{r})$  é o termo da energia potencial e  $\psi$  é a função de onda associada à partícula.

Podemos resolver a equação 2.5 pelo método de separação de variáveis, onde separamos a equação em duas equações diferenciais ordinárias, na qual igualamos a parte espacial e a temporal a uma constante, e com algumas manipulações [11], podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo como

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.6)$$

onde

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right]$$

é o operador hamiltoniano, e  $E$  é a energia. Podemos ainda escrever  $\hat{H}$  como sendo,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.7)$$

onde  $\hat{V}$  é o operador energia potencial e  $\hat{T}$  é o operador associado a energia cinética do sistema. A forma do hamiltoniano pode variar de acordo com o sistema estudado, um exemplo disto é quando temos sistemas multieletrônicos, como poderemos ver na próxima seção.

## 2.3 Problema de Muitos Corpos

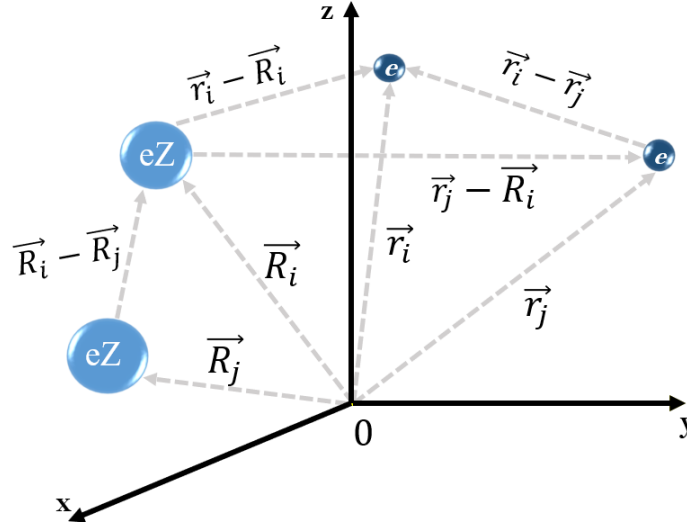
Aplicar os princípios da mecânica quântica a sistemas formados por elétrons e núcleos, e como calcular a energia total desses sistemas não é uma tarefa trivial. Quando tratamos um sistema com  $n$  elétrons e  $N$  núcleos, figura 2.1, onde as interações dos elétrons e dos núcleos ocorrem via lei de Coulomb, precisamos reescrever o hamiltoniano da equação 2.6, levando em consideração todas as possíveis interações dos elementos do sistema.

Ao reescrever o hamiltoniano, precisamos considerar as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, de modo que obtemos,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \quad (2.8)$$



Figura 2.1: Representação de um sistema de muitos corpos. Figura adaptada da fonte: Szabo, Attila; Ostlund, Neil S. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.



onde

$$\begin{aligned}\hat{T}_n &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2, \\ \hat{T}_e &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \\ \hat{V}_{nn} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \\ \hat{V}_{ne} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.\end{aligned}\tag{2.9}$$

Temos que  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$  corresponde às coordenadas dos elétrons e  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  corresponde às coordenadas dos núcleos,  $M_i$  representa a massa do núcleo e  $m_e$  a massa do

elétron. Temos ainda que  $\hat{T}_n$  e  $\hat{T}_e$  são associados à energia cinética do núcleo e do elétron, respectivamente.  $\hat{V}_{nn}$  é a energia de interação coulombiana núcleo-núcleo,  $\hat{V}_{ee}$  é a energia de interação coulombiana elétron-elétron e  $\hat{V}_{ne}$  é a energia de interação coulombiana elétron-núcleo.

Visto isso, a equação 2.6 pode ser escrita como

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.10)$$

Substituindo a equação 2.8 na equação 2.10, obtemos,

$$E\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \left[ \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.11)$$

ou

$$\begin{aligned} H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = & \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right. \\ & \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

A forma do  $\hat{H}$  na equação 2.12 impossibilita uma solução analítica, pois surgem alguns problemas, tais como o acoplamento do movimento dos elétrons com os núcleos, como também a interação elétron-elétron. Deste modo, a única saída para este problema é fazendo o uso de aproximações. Sendo assim, vamos nos concentrar na primeira aproximação, que possibilita o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares, descritas na próxima seção.

## 2.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

Buscar métodos aproximados é uma maneira de viabilizar a solução da equação 2.11, visto que na forma que é colocada é impossível de ser resolvida analiticamente, pois a descrição do movimento dos elétrons com os núcleos exigem uma interpretação mais complexa.

O primeiro método aproximado que vamos utilizar é a aproximação Born-Oppenheimer, desenvolvida por Max Born e Robert Oppenheimer em 1927 [12].

Nesta aproximação os núcleos são considerados estáticos em relação ao movimento dos elétrons (são parametricamente posicionados em relação aos elétrons), visto que a massa do núcleo é muito maior do que a massa do elétron. Desta forma, os elétrons se deslocam com velocidade superior à velocidade dos núcleos. Assim, o termo de energia cinética do núcleo pode ser considerado nulo, ou seja,  $\hat{T}_n = 0$  e como os núcleos estão fixos em relação uns aos outros, o termo de energia potencial coulombiana núcleo-núcleo ( $\hat{V}_{nn}$ ) se torna uma constante.

A demonstração dessa aproximação não será mostrada aqui, mas a grosso modo consiste em escrever a autofunção  $\psi$  como um produto de duas funções, uma delas sendo essencialmente eletrônica, ou seja, que as coordenadas nucleares sejam apenas parâmetros das coordenadas eletrônicas ( $\vec{R}$  como um parâmetro de  $\vec{r}$ ), e a outra que tenha dependência apenas com as coordenadas nucleares [11, 12].

A aproximação de Bohr-Oppenheimer é importante por realizar o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares. Visto isso, precisamos utilizar uma segunda aproximação, que consiste basicamente em converter o problema de muitos corpos em um problema de um único corpo. Tal procedimento pode ser realizado via o método de Hartree-Fock e pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o método de Hartree-Fock leva em consideração a interação entre os elétrons, porém os efeitos eletrônicos de correlação afetam a descrição da energia cinética dos elétrons [13]. A DFT realiza novas aproximações além do que é proposto por Hartree-Fock, pois considera os efeitos de troca e correlação do sistema, resultando numa descrição mais completa do sistema no estado fundamental. São sobre esses conceitos que vamos entrar em detalhes na próxima seção.

## 2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Com a função de onda na equação de Schrödinger foi possível obter informações físicas significativas do sistema em estudo. No entanto, a resolução de sistemas multieletrônicos se torna inviável, como já foi visto na seção antecedente, visto que o número de variáveis eletrô-

nicas depende de  $4n$  coordenadas, sendo  $3n$  coordenadas espaciais e  $n$  coordenadas de spin. Em 1964 o físico Walter Kohn buscou uma nova interpretação para descrição de sistemas multieletrônicos, e implementou a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*) e propôs a substituição dos orbitais por uma densidade eletrônica no tratamento de sistemas multieletrônicos. Reduzindo então a dependência para três graus de liberdade espaciais [14, 15]. É válido lembrar que algumas teorias envolvendo a representação de sistemas multieletrônicos utilizando uma densidade eletrônica foram propostas por Thomas e Fermi, em meados de 1920 [16, 17].

O desenvolvimento da DFT resultou no Prêmio Nobel de Química em 1998, ao qual foi concedido a Walter Kohn e John Pople, este último por outros métodos computacionais de química quântica. A DFT é comumente utilizada em simulações de sistemas físicos em química quântica e física do estado sólido, e se baseia em dois teoremas proposto em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [15]. Os teoremas serviram de alicerce para a construção matemática da descrição de um sistema físico, utilizando um funcional escrito em termos da densidade eletrônica do sistema, do qual se pode extrair informações físicas.

Os cálculos envolvendo a DFT são categorizados como cálculo de primeiros princípios ou *ab initio* pois os elementos que compõem o Hamiltoniano do sistema não são colocados por meio de parametrizações ou embasamento empíricos.

### 2.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Desenvolvido por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, os teoremas aperfeiçoam a interpretação de sistemas multieletrônicos, pois a forma como era proposto nos trabalhos de Thomas-Fermi, onde a energia cinética era tratada de forma simplificada e os efeitos de troca e correlação eletrônica eram desprezados [16, 17], são superados por esse modelo.

A DFT se aplica a qualquer sistema multieletrônico submetido a um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Como exemplo da aplicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, considere um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  gerado por um conjunto de núcleos estáticos. Teremos então elétrons submetidos a esse potencial, logo o hamiltoniano do sistema pode ser escrita como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.13)$$

Os teoremas de Hohenberg-Kohn demonstram que a energia do estado fundamental e outras propriedades de sistemas de muitos elétrons podem ser descritas pela densidade eletrônica, e são enunciados como:

**Teorema 1:** *O potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ , sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ .*

**Prova:**

A prova desse teorema será realizada por um *reductio ad absurdum*. Suponha que tenhamos dois potenciais diferentes  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$  e  $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$  que diferem por mais de uma constante. Temos também que esses dois potenciais nos trazem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ , mas com hamiltonianos distintos  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$ , gerando funções de onda distintas  $\psi_0^{(1)}$  e  $\psi_0^{(2)}$  para o estado fundamental. No entanto, eles geram por hipótese, no estado fundamental, a mesma densidade. Como  $\psi_0^{(2)}$  não é um autoestado fundamental de  $\hat{H}^{(1)}$ , temos que

$$E^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle \quad (2.14)$$

Assumiremos que o estado fundamental tratado aqui é não degenerado, visto que a inequação 2.14 só é válida se o estado fundamental for não degenerado. Podemos reescrever o último termo da inequação 2.14 como sendo

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = \langle \psi_0^{(2)} | (\hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)}) | \psi_0^{(2)} \rangle$$

ou

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle + \langle \psi_0^{(2)} | (\hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)}) | \psi_0^{(2)} \rangle. \quad (2.15)$$

O que difere nos hamiltonianos são os potenciais externos, assim

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \langle \psi_0^{(2)} | (V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})) | \psi_0^{(2)} \rangle, \quad (2.16)$$

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \psi_0^{*(2)} \psi_0^{(2)}. \quad (2.17)$$

Como  $\rho_0(\vec{r}) \equiv \psi_0^{*(2)} \psi_0^{(2)}$ , logo

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}). \quad (2.18)$$

Substituindo a equação 2.18 na equação 2.14 segue-se que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}). \quad (2.19)$$

De forma análoga, podemos encontrar uma equação semelhante à 2.19, se consideramos  $E^{(2)}$  no lugar de  $E^{(1)}$  (basta trocar os índices  $1 \rightarrow 2$  vice-versa), ou seja

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Somando a equação 2.20 com a equação 2.19, obtemos que

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (2.21)$$

A inequação 2.21 é absurda, como queríamos obter, pois não podemos ter potenciais externos diferentes que resultem em uma mesma densidade de carga do estado fundamental. Ou seja, o teorema diz que a densidade eletrônica descreve de forma unívoca o potencial externo, de modo que as propriedades do sistema no estado fundamental podem ser descritas pela densidade de carga do sistema. E se o potencial é único para cada estado, implica que o hamiltoniano da função de onda do sistema também é único, como também as propriedades que o hamiltoniano fornece. Portanto, se a densidade eletrônica é de fato a do estado fundamental do sistema, esta é suficiente para obtermos as propriedades do sistema. ■

**Teorema 2:** *O valor mínimo do funcional da energia é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

**Prova:**

Para provar esse teorema precisamos salientar que o funcional é escrito em termos da densidade eletrônica. Na proposta de Hohenberg-Kohn a demonstração fica restrita à densidade do estado fundamental e com o hamiltoniano sujeito ao mesmo potencial externo. Como ao especificar a densidade  $\rho(\vec{r})$ , podemos obter as informações das propriedades do sistema, tais como energia interna e cinética, por exemplo, então essas propriedades podem ser interpretadas como um funcional da densidade, de modo que podemos escrever a energia total do sistema em termos de um funcional como

$$E_{HK}(\rho) \equiv F_{HK}(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (2.22)$$

onde

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + E_{int}(\rho). \quad (2.23)$$

Esta expressão engloba toda a informação a respeito da energia potencial, energia cinética e energia interna do sistema, cujo os elétrons são interagentes. Como nesta expressão não temos dependência do potencial externo utilizado, logo a equação 2.23 deve ser universal.

Vamos considerar agora uma densidade  $\rho_0^{(1)}(\vec{r})$  que corresponde ao potencial  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ . De acordo com o que vimos, o funcional de Hohenberg-Kohn ( $E_{HK}$ ) é igual ao valor esperado do hamiltoniano do estado fundamental  $\psi_0^{(1)}$ , ou seja

$$E^{(1)} = E_{HK}(\rho^{(1)}) = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle. \quad (2.24)$$

De modo análogo, vamos considerar uma densidade  $\rho^{(2)}(\vec{r})$ , que corresponde a uma função de onda  $\psi^{(2)}$ . Temos então que a energia  $E^{(2)}$  deste estado é maior que a energia  $E^{(1)}$ . Assim,

$$E^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.25)$$

Observe que na equação 2.22, onde temos a energia escrita em termos do funcional de Hohenberg-Kohn, avaliada pela correta densidade de estados fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ , teremos um

valor menor que qualquer outro valor obtido de uma densidade qualquer  $\rho(\vec{r})$ . Ou seja, se o funcional da energia, quando está em seu valor mínimo, existe, então o mesmo corresponde ao estado fundamental do sistema, e conseqüentemente, a densidade eletrônica para este estado de energia é também a densidade do estado fundamental da partícula. ■

Esses dois teoremas trazem embasamentos importantes que serviram como base para a construção da DFT, como também para a formulação do conjunto de equações fundamentais para a DFT, desenvolvidas por Kohn e seu aluno de doutorado Lu Jeu Sham, conhecidas como equações de Kohn-Sham, que trataremos no tópico seguinte.

## 2.6 Aproximação de Kohn-Sham

Determinar as propriedades do sistema a partir da densidade eletrônica do estado fundamental foi a solução proposta pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, mas o aparato matemático para obter tais informações ainda era desconhecido. Em 1965, Kohn e Sham desenvolveram o formalismo matemático para descrever as ideias dos teoremas de Hohenberg-Kohn, e assim calcular a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ , para em seguida calcular a energia do sistema uma vez obtida tal densidade [14].

A tentativa de Kohn e Sham, ou *Ansatz de Kohn-Sham*, assim chamado, foi de simular um sistema de partículas interagentes, a partir de um sistema de partículas não interagentes, utilizando um sistema de referência fictício para cada partícula, logo poderiam construir um sistema com  $N_e$  elétrons independentes. Para isso consideraram também que as partículas estavam sujeitas a um mesmo potencial  $V_s(\vec{r}_i)$ , de modo que esse potencial é definido afim de gerar uma mesma densidade  $\rho_0^e(\vec{r}_i)$  para os dois sistemas (fictício e real), ou seja,  $\rho_0^e(\vec{r}_i) = \rho_s^e(\vec{r}_i)$  [14]. Vamos então entender um pouco mais sobre sistemas não interagentes.

### 2.6.1 Sistema de Partículas Não Interagentes

Os teoremas propostos por Hohenberg-Kohn foram fundamentais para a construção da DFT [15], mas o desafio era escrever analiticamente uma função para densidade eletrônica e para a energia do sistema. Um caminho para essa descrição foi proposto por Kohn e



Sham, empregando o formalismo de Hartree-Fock, utilizando a descrição de um sistema de partículas não interagentes. Para isso temos que construir um determinante de Slater ( $\Phi_{SD}$ ) para representar o sistema fictício que possui  $N$  elétrons não interagentes, no qual seu movimento é descrito pelo potencial efetivo de Hartree-Fock ( $V_{HF}$ ), que é representado singularmente por uma nova função de onda. Para simplificar os termos iremos utilizar as equações em unidades atômicas. Por sua vez, a energia cinética para esse tipo de função de onda pode ser escrita como

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (2.26)$$

onde  $\chi_i$  são chamados de orbitais de Hartree-Fock, que devem ser escolhidos de modo que o valor esperado da energia de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) seja mínima [18], ou seja

$$E_{HK} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \left\langle \Phi_{SD} \left| (\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \right| \Phi_{SD} \right\rangle. \quad (2.27)$$

A partir disto podemos definir o referencial do sistema não interagente pelo hamiltoniano no qual introduzimos um potencial efetivo local ( $V_s(\vec{r}_i)$ ),

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i). \quad (2.28)$$

Note que esse hamiltoniano não possui o termo de repulsão elétron-elétron, e explicita o potencial efetivo  $V_s(\vec{r}_i)$ . Devido a isto, o estado fundamental da função de onda pode ser expresso por

$$\Theta_s = -\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.29)$$

Vale destacar que as variáveis do nosso sistema não estão relacionadas com o modelo de Hartree-Fock, assim reescrevemos  $\Phi_{SD}$  e  $\chi_i$  como  $\Theta_s$  e  $\varphi$ , respectivamente. Os orbitais de Kohn-Sham ( $\varphi_i$ ) são determinados por

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon \varphi_i, \quad (2.30)$$

onde  $\varepsilon$  é um autovalor de Kohn-Sham e  $\hat{f}^{KS}$  é operador de um elétron de Kohn-Sham, dado por

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}). \quad (2.31)$$

A equação 2.30 é chamada de equação de Kohn-Sham, onde  $V_s(\vec{r})$  é o fator principal para a equivalência entre o sistema real e fictício. Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental deve ser igual à resultante da densidade do somatório do módulo quadrado das funções  $\varphi_i$ , do sistema real de elétrons interagentes, ou seja,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (2.32)$$

### 2.6.2 Equações de Kohn-Sham

A energia cinética da equação de Kohn-Sham até então não era conhecida em sua totalidade, ao ponto de ser escrita exatamente através de um funcional explícito. Devido a isto, Kohn e Sham brilhantemente buscaram calcular essa energia de maneira aproximada, considerando um sistema de partículas não-interagentes, sendo cautelosos para que os resultados não se distanciem da situação real. A energia cinética ( $T_s$ ) exata de um sistema de referência não interagente, cuja a densidade é a mesma que a do sistema real, pode ser escrita como

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.33)$$

Vale salientar que a equação anterior é semelhante a equação 2.26, que trata de uma aproximação proposta por Kohn-Sham. Como já foi discutido, nesta aproximação as energias cinéticas dos sistemas interagentes e não-interagentes serão sempre diferentes, ou seja,  $T(\rho) \neq T_s(\rho)$ , mesmo o sistema possuindo a mesma densidade eletrônica. Com isso, Kohn e Sham

propuseram a separação do funcional  $F(\rho)$  como sendo

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.34)$$

onde

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.35)$$

é a parte coulombiana clássica e  $E_{xc}$  é a energia de troca e correlação definida por

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]), \quad (2.36)$$

ou

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.37)$$

No potencial de troca e correlação, equação 2.37, temos um termo residual da energia cinética real, que está incluso em  $T_c$ , que não é englobado no termo  $T_s$ , e simplesmente temos a adição de  $E_{ncl}$ , que são as contribuições eletrostáticas não clássicas. No potencial de troca e correlação temos todas as informações ainda desconhecidas. Observe que o funcional  $T_s$  mesmo sendo um funcional da densidade, não depende da densidade explicitamente, e sim dos orbitais de Kohn-Sham da equação 2.30.

Ainda temos que encontrar uma forma de determinar os orbitais de maneira única para o sistema de partículas não interagentes. Precisamos agora definir o potencial efetivo  $V_s$  para caracterizar a densidade de um sistema real através de um determinante de Slater. Para isto, vamos começar utilizando a seguinte equação

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (2.38)$$

A equação 2.38 pode ser obtida a partir do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.

Substituindo o termo  $F[\rho(\vec{r})]$  da equação 2.34, temos que

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.39)$$

Utilizando as equações 2.32, 2.33 e 2.35, podemos explicitar os termos conhecidos, tal que

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \end{aligned} \quad (2.40)$$

A partir do princípio variacional, podemos obter os orbitais  $\varphi_i$  que possuem menor energia. Levando em conta a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ , temos

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left( \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \right] \varphi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \varphi_i = \varepsilon \varphi_i. \quad (2.41)$$

Tal resultado é semelhante ao que temos na equação 2.30, ou seja

$$V_s \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{xc}(\vec{r}_1) \quad (2.42)$$

ou

$$V_s = V_{eff}(\vec{r}) = V_{Hartree}(\vec{r}_2) + V_{xc}(\vec{r}_1) - V_{ext}(\vec{r}_1), \quad (2.43)$$

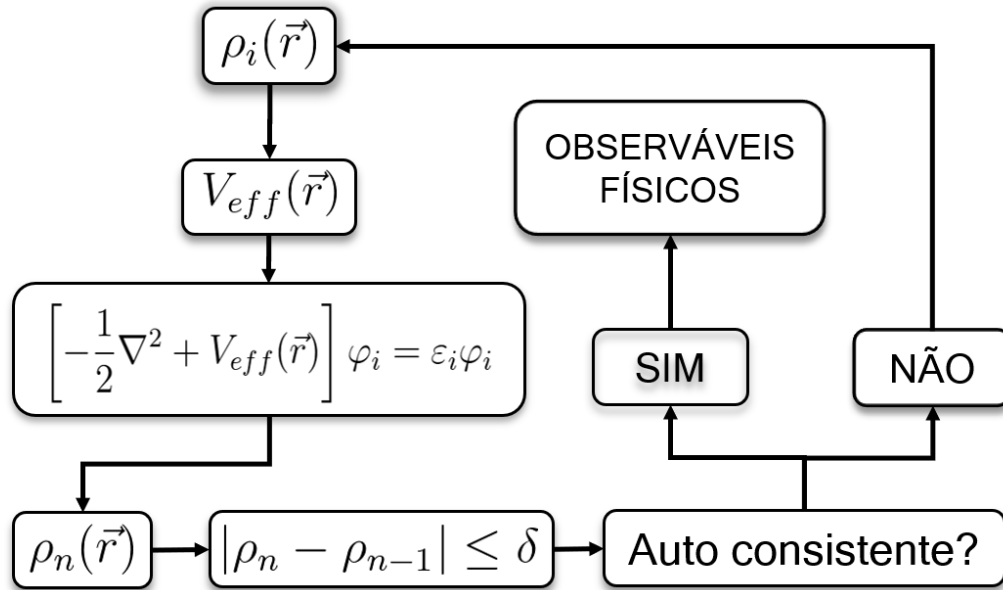
onde o funcional  $V_{Hartree}$  surge devido ao campo médio sentido pelos elétrons,  $V_{ext}$  é o potencial de atração núcleo-elétron e  $V_{xc}$  é o termo de troca e correlação.  $V_{xc}$  aparece devido à energia de troca e correlação, sendo definido como a derivada do funcional  $E_{xc}$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.44)$$

Conhecendo os termos  $V_{xc}$  e  $E_{xc}$  na forma exata (que não é o caso), seria possível obter as energias do sistema de maneira exata. O formalismo de Kohn-Sham até então é apresentado

de forma exata, porém precisamos usar aproximações para decidir uma forma explícita do funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}$  e do seu potencial correspondente  $V_{xc}$ . Para obter a solução da equação 2.43, é necessário utilizar um processo de auto-consistência para obter a densidade do estado fundamental  $\rho_0$  do sistema. Ilustramos através da figura 2.2 o processo de auto-consistência para resolução das equações de Kohn-Sham.

Figura 2.2: Algoritmo para as n-ésimas interações no procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham. Fonte: elaborado pelo autor.



Para inicialização do processo de auto consistência propõe-se um valor inicial  $\rho_i(\vec{r})$  para densidade do estado fundamental. Constrói-se o potencial efetivo  $V_{eff}(\vec{r})$ . Resolve-se a equação 2.41 determinando os orbitais de Kohn-Sham  $\varphi_i(\vec{r})$ . Com os orbitais  $\varphi_i(\vec{r})$ , determina-se uma nova densidade  $\rho_n$ . Compara-se a última densidade obtida ( $\rho_n$ ) com a penúltima ( $\rho_{n-1}$ ), daí se obtermos que  $\rho_n \approx \rho_{n-1}$ , então  $\rho_n$  é a densidade eletrônica do estado fundamental. Logo, encontramos as informações a respeito das propriedades do sistema. Se não obtivermos que  $\rho_n \approx \rho_{n-1}$ , então o ciclo recomeça fazendo o uso de uma nova densidade eletrônica inicial, até que a convergência seja obtida.

## 2.7 Funcional de Troca e Correlação

A *DFT* fornece resultados importantes a partir das equações de Kohn-Sham, porém a exatidão destes resultados provém da escolha adequada para o potencial de troca e correlação  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Desta forma, utiliza-se aproximações para esse potencial. As aproximações mais populares são a Aproximação da Densidade Local (LDA - do inglês *Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA- do inglês *Generalized Gradient Approximation*).

### 2.7.1 Aproximação da Densidade Local

Como vimos na equação 2.40, o funcional da energia é

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1, \quad (2.45)$$

onde os termos desconhecidos são embutidos no termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Uma aproximação significativa para esse termo foi proposta por Kohn e Sham [14]. Nesta aproximação a densidade eletrônica é considerada constante em todo o espaço, assim o sistema pode ser interpretado como um sistema de gás de elétrons interagentes uniformemente distribuídos. Para que a LDA seja válida, a densidade  $\rho(\vec{r})$  deve variar suavemente com a posição, pois em sistemas reais nem sempre temos essa homogeneidade, e sim um sistema homogêneo localmente. O sistema real é composto por uma soma de sistemas homogêneos localmente.

A energia de troca e correlação nessa aproximação é dada por:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d^3r. \quad (2.46)$$

Usando a equação 2.44, onde tomamos a derivada do funcional com relação a  $\rho$ , obtemos

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^h}{\delta \rho}, \quad (2.47)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h$  é termo da energia por elétron para um sistema homogêneo, e esse termo é expresso como a soma de dois termos, o termo de troca ( $\varepsilon_x^h$ ) e correlação ( $\varepsilon_c^h$ ), ou seja,  $\varepsilon_{xc}^h = \varepsilon_x^h + \varepsilon_c^h$ . O cálculo do termo de troca é realizado analiticamente, onde  $\varepsilon_x^h \propto \rho^{1/3}$  [9]. No entanto, para obter os valores do termo de correlação é preciso usar aproximações, que são baseadas em cálculos de Monte Carlo Quântico, obtido por Ceperley e Adler [19]. O termo de correlação por elétron é escrito em termos de  $r_s$ , que é o raio de Wigner-Seitz, expresso por:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}.$$

Para representar os mais diversos sistemas (átomos, moléculas e cristais) precisamos ter um  $\varepsilon_c^h$  para quaisquer valores de  $r_s$ . Visto isso, alguns autores (baseados nos resultados de Ceperley e Adler), tais como Vasko-Wilk-Nusair e Perdew-Zunger, propõem diferentes formas de definir o raio de Wigner-Seitz [20, 21].

A correção do potencial de troca e correlação utilizando a LDA é limitada, pois para obter bons resultados precisamos ter um sistema cuja densidade seja homogênea. Além da LDA temos também a Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA - do inglês *Local Spin-Density Approximation*). Nesta aproximação é levado em consideração a polarização de spins  $\alpha$  e  $\beta$ . Onde a energia de troca é definida por

$$E_x(\rho) = E_x^\alpha(\rho_\alpha) + E_x^\beta(\rho_\beta) \quad (2.48)$$

e a energia de correlação é

$$E_c(\rho) = E_c^{\alpha\alpha}(\rho_\alpha) + E_c^{\beta\beta}(\rho_\beta) + E_c^{\alpha\beta}(\rho_\alpha, \rho_\beta). \quad (2.49)$$

A LSDA é bastante utilizada em geometrias moleculares próximas da dissociação e na descrição de sistemas moleculares de camadas abertas, pois nesta abordagem os elétrons podem ocupar orbitais espaciais diferentes de acordo com os spins. Vale lembrar a validade da LSDA, visto que os teoremas de Hohenberg-Kohn não fazem restrições aos spins, no entanto não irei me aprofundar nesse modelo aqui neste trabalho.

### 2.7.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Um tratamento mais genérico para escrever o funcional da densidade de sistemas cuja densidade varia com a posição é empregado na Aproximação do Gradiente Generalizado. Podemos dizer que a GGA é um aperfeiçoamento da LDA, onde agora é introduzido um gradiente da densidade eletrônica na expressão do funcional da energia. Assim, o funcional semilocal da energia é

$$E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d^3r, \quad (2.50)$$

onde  $f_{xc}$  é uma função da densidade de spin e seus gradientes. A energia de troca e correlação, assim como é feito na LDA, é a soma de dois termos separados, ou seja,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (2.51)$$

onde  $E_x^{GGA}$  e  $E_c^{GGA}$  são as energias de troca e correlação, respectivamente. Os termos do funcional de troca e correlação são desenvolvidos por meio de modelos teóricos, que visem uma melhor acurácia. Deste modo alguns caminhos podem ser adotados, como a substituição desses potenciais por novos, que melhor descrevam o problema, ou ainda aproximações híbridas que melhorem esses funcionais, que são realizadas baseadas em funcionais reais, levando em consideração dados empíricos.

Alguns autores como Perdew e Wang [22, 23], Becke [24, 25], Lee, Yang e Parr (LYP) [26], Perdew, Burke e Ernzerhof [27] trazem as principais propostas para as correções do funcional de troca e correlação. Neste trabalho são utilizados as correções propostas por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

#### Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Em 1996 Perdew, Burke e Ernzerhof publicaram um trabalho cujo título é "*Generalized gradient approximation made simple*" trazendo uma nova correção para o funcional de troca e correlação, denominado GGA-PBE [27]. Nesta abordagem o termo de troca é representado



por

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^h[\rho(\vec{r})] F_x^{PBE} d^3r, \quad (2.52)$$

onde  $\varepsilon_x^h[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$  é o termo de troca por partícula.  $F_x^{PBE}$  é a função numérica semilocal, dada por

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.53)$$

na qual  $\mu = 0.21951$ ,  $\kappa = 0.804$ ,  $s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}$  e  $k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}$ . O termo de correlação é escrito da seguinte forma:

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho[\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t)] d^3r, \quad (2.54)$$

onde

$$\zeta = \frac{(\rho^\alpha - \rho^\beta)}{\rho}, \quad (2.55)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\phi\rho}, \quad (2.56)$$

$$k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.57)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (2.58)$$

e

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\}, \quad (2.59)$$

sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_c^h}{\gamma\phi^3} \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.60)$$

Temos ainda que  $\gamma = 0.031091$ ,  $\beta = 0.066725$ ,  $H^{PBE}$  é uma função de correção do gradiente na correção empregada em LSDA, e os gradientes  $s$  e  $t$  medem a taxa de variação

da densidade ( $\rho(\vec{r})$ ) na escala de comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local  $\frac{1}{k_s}$  e no comprimento de onda de Fermi local  $\frac{2\pi}{k_F}$ .

Embora a GGA seja um aperfeiçoamento da LDA, não é conveniente afirmar qual a melhor aproximação dentre as duas, visto que ambas possuem propriedades particulares, que devem ser exploradas de acordo com o problema a ser tratado. Para mais detalhes a respeito das diferenças e características dessas aproximações consultar a referência [28].

## 2.8 A teoria de Pseudopotenciais

Nesta seção, trataremos de mais uma aproximação, que tem como base a observação de que os elementos centrais dos átomos são relativamente não afetados pelo ambiente químico no qual estão inseridos. A metodologia para cálculos da estrutura de bandas baseado no método de Onda Plana Ortogonalizada (OPW - do inglês *Orthogonalized Plane Wave*) [29] foi a precursora da teoria do pseudopotencial, como propuseram Phillips e Kleimann [30, 31].

Assumimos que quando átomos isolados são reunidos para formar uma molécula ou cristal, a contribuição da região central não é impactante para a energia de ligação total. Estamos interessados na região da superfície dos átomos. Nesta óptica podemos dividir os estados quânticos dos átomos em duas regiões. **Região I:** região de caroço (com elétrons fortemente ligados ao núcleo) e **região II:** região de valência (região onde ocorrem as ligações químicas). Com esta consideração podemos diminuir o tempo de cálculo da estrutura eletrônica, visto que o forte potencial de Coulomb e as funções de onda dos elétrons da região nuclear são difíceis de representar computacionalmente.

Para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica dos materiais é conveniente substituir o forte potencial de Coulomb e os elétrons de caroço, por um pseudopotencial efetivo (que é muito mais fraco) e as funções de onda de elétrons de valência (que oscilam rapidamente na região central), por pseudofunções de onda de valência (que variam suavemente na região central) [30, 31]. Fisicamente a região de caroço é delimitada por um raio arbitrário, denominado de raio de corte,  $r_c$ .

A construção desses pseudopotenciais podem ser realizadas por métodos empíricos ou *ab initio*. Neste trabalho foi utilizado para realização dos cálculos o código CASTEP (do

inglês *Cambridge Serial Total Energy Package*), que emprega pseudopotenciais *ab initio*. Neste tratamento as funções de onda de valência devem ser ortogonais às funções de onda dos elétrons de caroço, satisfazendo assim as condições de ortogonalidade, como é proposto pelos autores Bachelet, Hamann e Schlüter [32].

Na DFT precisamos escolher uma configuração atômica de referência, em que por conveniência, é adotada a simetria esférica, pois esta garante uma melhor blindagem eletrônica. Daí, pelo critério de autoconsistência, resolve-se a parte radial da equação de Kohn-Sham, que é expressa por:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(\vec{r})] \right] r R_l(\vec{r}) = \varepsilon_l r R_l(\vec{r}). \quad (2.61)$$

Aqui  $V[\rho(\vec{r})]$  é o potencial autoconsistente para uma partícula, dado por

$$V[\rho(\vec{r})] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(\vec{r})] + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.62)$$

e onde,  $l$  é o número quântico orbital,  $R_l(\vec{r})$  representa as pseudofunções radiais,  $\varepsilon_l$  é o autovalor da energia da região de valência,  $V_H[\rho(\vec{r})]$  é o potencial de Hartree e o termo  $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é usado para representar os efeitos de troca e correlação.

Algumas características importantes, tais como a transferibilidade, devem ser levadas em consideração para que as substituições dos pseudopotenciais e das pseudofunções possam representar fielmente os átomos em um ambiente real. Além disso as seguintes propriedades devem ser satisfeitas pelas soluções da equação 2.61:

- As autofunções dos sistemas reais devem ser iguais às obtidas com o pseudopotencial (para  $r > r_c$ ), assim como os autovalores;
- As pseudofunções e suas derivadas precisam ser contínuas em toda a região, inclusive no ponto  $r = r_c$ ;
- As cargas contidas na esfera de raio  $r_c$  devem ser iguais nos dois sistemas, ou seja

$$\int_0^{r_c} |R_l^{Ps}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{Re}(\vec{r})|^2 r^2 dr. \quad (2.63)$$

Obtida a pseudofunção de onda que satisfaz as condições acima, podemos determinar o pseudopotencial invertendo a equação 2.61,

$$V_{Ps}(\vec{r}) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{Ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{Ps}(\vec{r})]. \quad (2.64)$$

Daí é válido verificar que as pseudofunções e suas derivadas devem ser contínuas para que o pseudopotencial seja também contínuo.

A blindagem dos elétrons de valência deve ser quebrada para garantir o uso do pseudopotencial em qualquer ambiente químico, desta forma precisamos subtrair o potencial de Hartree e o pseudopotencial blindado do pseudopotencial obtido, para gerar um pseudopotencial iônico, assim fazamos

$$V_{i,l}^{Ps}(\vec{r}) = V_{Ps}(\vec{r}) - V_{H,l}(\vec{r}) - V_{xc,l}^{Ps}(\vec{r}), \quad (2.65)$$

sendo  $V_{Ps}(\vec{r})$  obtido invertendo a equação 2.61, da qual se obtém

$$V_{Ps}(\vec{r}) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{Ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{Ps}(\vec{r})]. \quad (2.66)$$

Podemos obter o potencial iônico utilizando operadores [33]. Assim

$$V_{i,l}(\vec{r}) = V_{local,l}(\vec{r}) + \sum_l V_{local,l}(\vec{r}) \hat{P}_l, \quad (2.67)$$

onde

$$V_{local,l}(\vec{r}) = V_{i,l}^{Ps}(\vec{r}) - V_{local,l}^{Ps}(\vec{r}). \quad (2.68)$$

No qual  $V_{local,l}(\vec{r})$  é o potencial local,  $V_{local,l}^{Ps}(\vec{r})$  é o potencial não local e  $\hat{P}_l$  é operador projeção, que realiza a projeção das funções eletrônicas sobre as autofunções dos distintos estados de momento angular.

Utilizar as ideias do pseudopotencial iônico é vantajoso em alguns casos, pois o potencial local pode ser escolhido arbitrariamente. Para isso precisamos apenas definir algum valor de  $l$  para truncar o somatório da equação 2.67. A seguir trataremos do refinamento utilizado no pseudopotencial que utilizamos neste trabalho, onde daremos enfoque apenas nos pseudopotencial de norma conservada.

### 2.8.1 Pseudopotencial de Norma Conservada

No CASTEP para o cálculo da estrutura eletrônica, vibracional e térmica, que são as exploradas neste trabalho, dispomos de dois tipos de refinamentos do pseudopotencial. O primeiro é chamado de Pseudopotencial de Norma-Conservada (*norm-conserving*) e o segundo é denominado de ultra macios (*ultrasoft*). A vantagem de utilizar pseudopotencial de norma conservada é que na implementação de resposta linear para fônons temos um cálculo mais simples e acurado, além de ser também mais transferível. Neste trabalho foi este o tratamento utilizado em todos os cálculos.

Os pseudopotenciais de norma conservada devem obedecer as seguintes propriedades[34]:

- O pseudoautovalor obtido do cálculo de todos os elétrons e o autovalor de valência real devem concordar para uma dada configuração atômica de referência;
- As funções de onda real e pseudo devem concordar a partir de um raio de corte  $r_{cl}$ ;
- Para cada estado de valência as integrais da densidade de carga real e pseudodensidade de carga devem concordar entre si para  $r < r_{cl}$ , que resulta na próxima propriedade;
- As primeiras derivadas em relação à energia da derivada logarítmica da pseudofunção de onda e da função real devem concordar para  $r > r_{cl}$ .

Para obtermos o pseudopotencial de norma conservada é utilizado comumente o método desenvolvido pelos autores Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [35]. A partir da solução da equação de Kohn e Sham vamos realizar o cálculo de todos os elétrons

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(\vec{r}) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_i^{ae}(\vec{r}) = \epsilon_l u_i^{ae}(\vec{r}), \quad (2.69)$$

onde  $u_i^{ae}(\vec{r})$  representa  $r$  vezes a função de onda de valência e o índice *ae* se refere a *all-electron*.  $l$  é o número quântico orbital e  $V(\vec{r})$  é o potencial total, que precisa ser modificado [35]. Primeiramente, vamos eliminar a singularidade desse potencial quando  $r = 0$  utilizando uma função de corte  $f_l$ ,

$$V_{ll}(\vec{r}) = \left[ 1 - f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) \right] V(\vec{r}) + c_l f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right). \quad (2.70)$$

Com a condição de que, quando  $r \rightarrow \infty$ , temos  $f_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \rightarrow 0$  (caindo rapidamente a partir de  $r \cong r_{cl}$ ), e temos que se aproxima de 1 quando  $r \rightarrow 0$ . Para cada valor de  $l$  teremos um novo raio de corte  $r_{cl}$  e além disso teremos que  $r_{cl} = \frac{r_{max}}{cc}$ , onde  $cc$  é uma constante que varia de 1.5 à 2.0 e  $r_{max}$  é o raio onde a função  $u_l^{ae}(\vec{r})$  tem o seu máximo mais externo [35]. A partir do  $r_{cl}$  é que definimos a região de caroço e a qualidade do pseudopotencial.

Ainda na equação 2.70 temos o termo  $c_l$  que é uma constante, que precisa ser ajustada a fim de garantir que a solução sem nós  $\omega_{1l}$ , da equação de Schrödinger radial com  $V_{1l}^{Ps}$ , tenha energia  $\epsilon_{1l}$  igual ao autovalor original  $\epsilon_l$ . Ou seja,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(\vec{r}) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{1l}(\vec{r}) = \epsilon_{1l} \omega_{1l}(\vec{r}) \quad (2.71)$$

deve possuir os mesmos autovalores da equação 2.69. Normalizando as soluções das equações 2.69 e 2.71, estas precisam satisfazer:

$$\gamma_l \omega_{1l}(\vec{r}) = u_l(\vec{r}) \quad (2.72)$$

para  $r > r_{cl}$ , onde  $\gamma_l$  é obtida da relação

$$\gamma_l = \frac{u_l(\vec{r}_{cl})}{\omega_{1l}(\vec{r}_{cl})}. \quad (2.73)$$

Na função de corte  $f_l$  utiliza-se  $\lambda = 4$  como foi obtido por HSC [35] e assim otimizando resultados para diversos átomos.

Agora precisamos modificar as pseudofunções de onda  $\omega_{1l}(\vec{r})$  a fim de gerar novas funções de onda

$$\omega_{2l}(\vec{r}) = \gamma_l \left[ \omega_{1l}(\vec{r}) + \delta_l g_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) \right] \quad (2.74)$$

onde

$$g_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) = r^{l+1} f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right). \quad (2.75)$$

Normalizando  $\omega_{2l}(\vec{r})$ , como dada pela equação 2.74, obtemos a constante  $\delta_l$ ,

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[ \omega_{1l}(\vec{r}) + \delta_l g_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) \right]^2 dr = 1. \quad (2.76)$$

Tal normalização se torna indispensável para que a função  $\omega_{2l}$  fique de acordo com a função de onda de todos os elétrons quando  $r > r_{cl}$ . Para obtermos o pseudopotencial final  $V_{2l}(\vec{r})$  precisamos inverter a seguinte equação:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}(\vec{r}) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{2l}(\vec{r}) = \epsilon_{1l} \omega_{2l}(\vec{r}). \quad (2.77)$$

Daí teremos que,

$$V_{2l}(\vec{r}) = V_{1l}(\vec{r}) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)}{2\omega_{2l}(\vec{r})} \cdot \left[ \frac{\lambda^2}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^2 + 2\epsilon_{1l} - 2V_{1l}(\vec{r}) \right]^2.$$

A "desblindagem" do pseudopotencial é obtida subtraindo o potencial de troca  $V_{2l}(\vec{r})$  e o potencial de Coulomb,

$$V_l^{PP} = V_{2l}(\vec{r}) - V_C(\rho) - \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.78)$$

onde

$$\rho(\vec{r}) = \sum \varpi_l \left[ \frac{\omega_{2l}(r)}{r} \right]^2 \quad (2.79)$$

de modo que o somatório é sobre todos os estados de valência. Nosso enfoque aqui foi o pseudopotencial de norma conservada. Para saber mais sobre o pseudopotenciais ultra macios consultar [34].

## Capítulo 3

# Bicamada de Grafeno Intercalado com o Átomo de Carbono na Posição *Hollow*

A monocamada de grafeno (MLG - do inglês *Monolayer Graphene*) e suas multicamadas, em destaque a bicamada (BLG - do inglês *Bilayer Graphene*), desde a sua realização experimental, que resultou na descoberta do estado livre do grafeno, o mesmo passou a ser o foco de investigação de diversos pesquisadores [1]. A bicamada de grafeno ganha ênfase por possuir propriedades eletrônicas semelhantes à monocamada, pois ambas possuem *ogap* nulo, e diferenças, como por exemplo, a MLG apresenta uma relação linear na dispersão de energia, tal que os transportadores de energia podem ser descritos como férmions de Dirac sem massa. Por outro lado na BLG, onde duas monocamadas se combinam através de um empilhamento Bernal, ocorre uma dispersão parabólica de energia em ambas as bandas de valência e de condução, de modo que temos uma representação dos transportadores de carga com massa diferente de zero [8]. A bicamada de grafeno chama atenção também pela vulnerabilidade do seu *gap*, que pode ser alterado via dopagem de átomos, ou aplicando um campo elétrico externo, por exemplo, assim gerando mudanças nas suas propriedades [36].

Uma maneira de alterar as propriedades da bicamada de grafeno (abrir um *gap*, por exemplo), é inserir átomos entre as monocamadas. Naturalmente espécies de átomos diferentes causam efeitos diferentes, como mostrado por Gong e colaboradores [8]. O carbono, em particular, por ser o mesmo elemento que compõe a bicamada será incorporado covalente-



mente à estrutura, influenciando localmente suas propriedades mais por deformação que por dopagem (o número de elétrons por átomo permanece o mesmo). O carbono pode realizar até quatro ligações covalentes, assim a possibilidade do C realizar ligações covalentes com as monocamadas são significativas, o que pode contribuir também com a rigidez da estrutura.

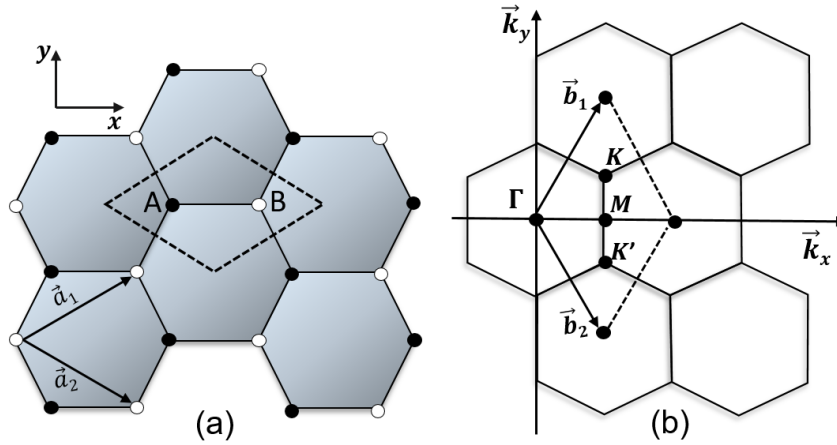
Colocamos em teste então o carbono intercalado na bicamada de grafeno, em supercélulas de quatro tamanhos diferentes. E aqui, vamos apresentar as propriedades eletrônicas, vibracionais e térmicas, que serão mostrados através de gráficos de Estrutura de Bandas, Densidade de Estados, Dispersão de Fônons, Temperatura de Debye, Capacidade Térmica e dos Potenciais Termodinâmicos (Energia Livre, Entalpia e  $T \times$  Entropia). Para isso realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade, da bicamada de grafeno intercalado com o átomo de C na posição *hollow*, utilizando o método do potencial total de ondas planas, e de pseudopotenciais para representar o sistema, que está inserido nos códigos computacionais do CASTEP (do inglês - *CAmbridge Serial Total Energy Package*).

### 3.1 Estrutura Cristalina

Podemos dizer que um material é cristalino, quando os átomos que o compõem se arranjam de forma periódica. A definição do quanto se repete esse arranjo, é dado por um conjunto de vetores unitários, que irão descrever a célula unitária primitiva do cristal. Essa célula unitária é uma unidade base, pois através dela podemos apresentar uma descrição da estrutura do cristal como um todo. A figura 3.1 ilustra o grafeno visto de cima, onde temos representação da célula unitária e dos vetores de rede do espaço real e recíproco do grafeno monocamada.

O grafeno possui uma distância interatômica entre os carbonos de  $a = 1,42 \text{ \AA}$  [37]. Apresenta uma geometria hexagonal. Mesmo não sendo uma rede de Bravais, sua célula unitária pode ser representada como uma rede triangular bidimensional que possui dois átomos de carbono por célula unitária, como mostra a figura 3.1(a) [9]. Os vetores da rede

Figura 3.1: Estrutura cristalina da monocamada de grafeno: (a) A linha tracejada representa a célula unitária da rede cristalina do grafeno, com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B. Aqui  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores primitivos da rede real. (b) Representação da primeira zona de Brillouin, com os vetores primitivos da rede recíproca,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  e dos pontos de alta simetria,  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$ . Figura adaptada pelo autor da fonte: Neto, AH Castro et al. The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.



real que compõem a célula unitária do grafeno são descritos por

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad (3.1)$$

e

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (3.2)$$

Os vetores do espaço recíproco podem ser definidos por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad (3.3)$$

e

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (3.4)$$

Os vetores do espaço real e recíproco são relacionados por

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.5)$$

onde  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker que é igual zero se  $i \neq j$  e é igual a 1 se  $i = j$  [37].

A célula unitária do grafeno no espaço recíproco, conhecida como primeira zona de Brillouin é definida por um hexágono com os pontos de alta simetria  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$ , como mostra a figura 3.1(b). Na seção seguinte irei apresentar mais algumas características do grafeno e da sua bicamada.

## 3.2 O Grafeno e Sua Bicamada

A existência de cristais bidimensionais perfeitos sempre foi uma dúvida no meio científico. Argumentos teóricos de que cristais bidimensionais são termodinamicamente instáveis, e portanto, teoricamente não poderiam existir, são reportados nos trabalhos de Landau [38] e Peierls [39]. No entanto, o grafeno é um alótropo do carbono que apresenta uma geometria planar bidimensional (2D), formando uma rede hexagonal (lembra um favo de mel), foi obtido experimentalmente em 2004 pelos pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov, no centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester [1]. Os átomos de carbono que compõem o grafeno formam ângulos de ligação de  $120^\circ$ , realizam ligações covalentes do tipo  $\sigma$ , o que caracteriza a sua alta rigidez, e a distância entre os átomos ligados é de  $1.42 \text{ \AA}$ . Sua hibridização é do tipo  $sp^2$ , o orbital  $p_z$  (perpendicular ao plano do grafeno) é associado ao transporte eletrônico do material. Temos ainda que o grafeno é caracterizado como um semimetal de *gap* nulo [37].

A partir da obtenção experimentalmente do grafeno, o estudo sobre cristais bidimensionais, como por exemplo, heteroestruturas de nitreto de boro hexagonal (hBN), dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ) e dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ) vem sendo colocado à prova [40–42]. A bicamada de grafeno utilizada neste trabalho, consiste em duas monocamadas de grafeno empilhadas no modelo conhecido como empilhamento Bernal A-B, ver figura 3.2, no qual uma das camadas está rotacionada  $180^\circ$  em relação a outra, a interação entre as monocamadas ocorre via Van der Waals [43].

As características da estrutura eletrônica do ponto de vista teórico da BLG são reportadas pelos autores McCann e Fak'ko [3], onde os portadores de carga que surgem na estrutura eletrônica são quasepartículas quirais, que apresentam uma dispersão parabólica.

Ohta e colaboradores [2], demonstraram experimentalmente que com o controle da densidade de portadores de carga, podemos manipular as propriedades da BLG, alterando o *gap* entre a banda de valência e de condução, como também controlar a ocupação de estados eletrônicos próximos ao nível de energia de Fermi [2].

A dopagem química pode ser uma maneira natural de se obter um *gap* significativo, que pode variar de zero a valores típicos de semicondutores convencionais, como o silício [3, 36]. Deste modo, investigações a respeito das propriedades eletrônicas, vibracionais, térmicas e magnéticas da BLG são importantes para futuras aplicações deste material em diversas áreas, como na nanotecnologia, por exemplo [44]. Na próxima seção, vamos apresentar os detalhes estruturais utilizados para o estudo a respeito da bicamada de grafeno inserindo o átomo de carbono na posição *hollow*.

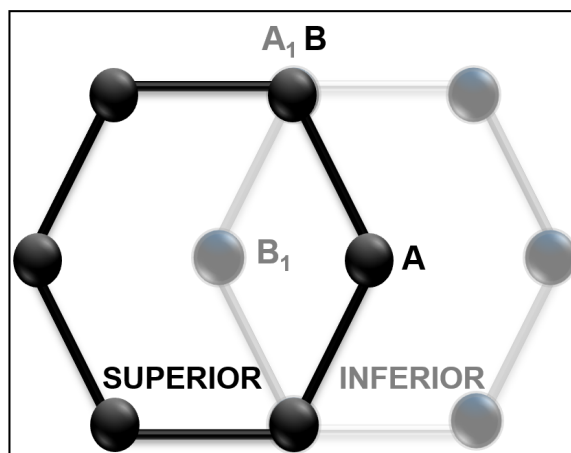
### 3.3 Otimização da Geometria

A bicamada de grafeno pode ser obtida experimentalmente por deposição de vapor químico (CVD - do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [43]. A célula unitária da bicamada de grafeno tem como parâmetro de rede  $a = b = 2.46 \text{ \AA}$  ( $a$  e  $b$  indicam as constantes da rede cristalina no plano  $xy$ ), e possui apenas 4 átomos [6]. Em nosso estudo utilizamos o esquema de super-célula, que consiste em multiplicar essa célula unitária elementar formando célula unitárias maiores, denominadas de super-célula. Criamos então 4 super-células, cujas dimensões são  $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$ ,  $4 \times 4$  e  $5 \times 5$ , com 16, 36, 64 e 100 átomos (sem contar o átomo extra que será inserido), respectivamente. O parâmetro de rede  $c = 20 \text{ \AA}$ , foi utilizado para garantir que não houvesse interação entre os sistemas que se repetem na coordenada  $z$ .

Para nossa investigação construímos 8 estruturas, divididas em quadro tamanhos, abreviadas como **BLGp** para representar a bicamada de grafeno sem o átomo de carbono intercalado, assim temos, BLGp $2 \times 2$  (16 átomos), BLGp $3 \times 3$  (36 átomos), BLGp $4 \times 4$  (64 átomos) e BLGp $5 \times 5$  (100 átomos), e o outro grupo com quatro estruturas, com o átomo de carbono inserido na posição *hollow* (**BLGh**), que são representados por BLGh $2 \times 2$  (17 átomos), BLGh $3 \times 3$  (37 átomos), BLGh $4 \times 4$  (65 átomos) e BLGh $5 \times 5$  (101 átomos).

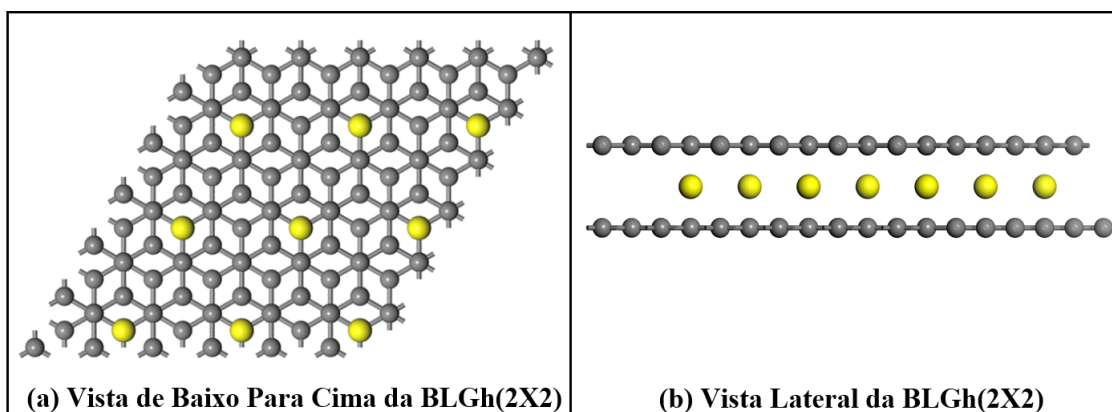
A vista de cima do empilhamento Bernal do nosso sistema é mostrada na figura 3.2,

Figura 3.2: Esquema do empilhamento Bernal do tipo A-B. Em cinza (preto) temos a representação do hexágono da monocamada de grafeno inferior (superior).



onde o hexágono na cor cinza representa a camada inferior e em preto representa a camada superior. Como podemos notar, a posição  $A$  da camada superior fica exatamente no centro do hexágono da camada inferior do grafeno, a posição  $B$  da camada superior coincide com a posição  $A_1$  da camada inferior e a posição  $B_1$  da camada inferior coincide exatamente com o centro do hexágono da camada superior. A posição que utilizamos para inserir o átomo de carbono é chamada de *hollow*, neste sítio o átomo se localiza acima do centro do hexágono da monocamada inferior e abaixo do átomo  $A$  da monocamada superior. Posicionamos o átomo de modo que a distância entre o átomo e as duas monocamadas sejam aproximadamente a mesma.

Figura 3.3: Replicação ao longo dos eixos  $x$  e  $y$  da célula unitária da BLGh( $2 \times 2$ ); (a) vista de baixo para cima; (b) vista lateralmente.



Para uma melhor compreensão, mostramos na figura 3.3, a BLGh(2×2) replicada ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ . A noção do posicionamento dos átomos no sítio *hollow* fica mais intuitivo quando observamos a bicamada de baixo para cima, figura 3.3 (a). Observe que os átomos inseridos, também se repetem periodicamente, e neste caso, estão bem próximos uns dos outros, figura 3.3 (b).

Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade em nosso estudo [14, 15], que está implementado no código do CASTEP (do inglês - *CAmbridge Serial Total Energy Package*) [45]. Nesse código utilizamos a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e a correção do funcional de troca e correlação proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27].

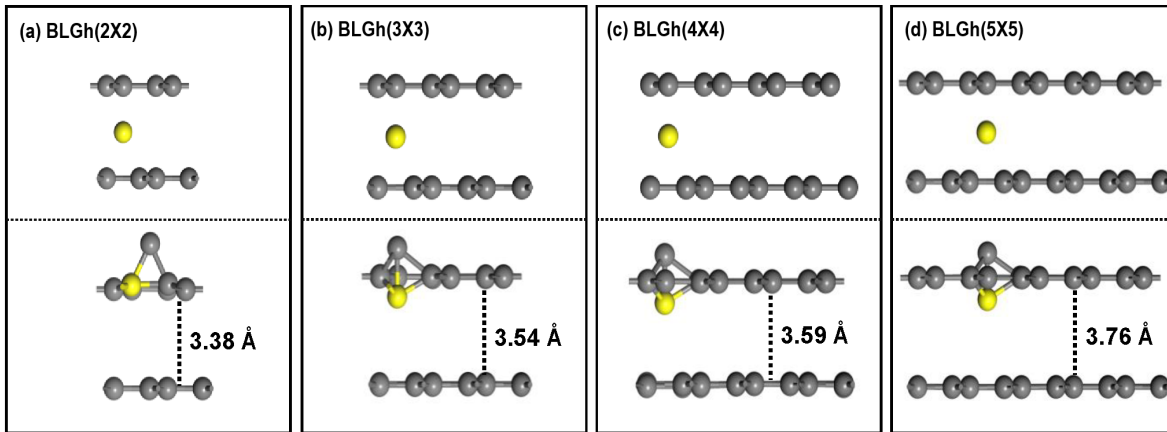
Afim de obtermos uma otimização da geometria com resultados significativos, os seguintes aspectos foram considerados. Usamos o esquema de Monkhorst-Pack com *sampling* 11×11×1, para uma melhor análise das integrais no espaço recíproco [46]. As estruturas utilizadas foram otimizadas afim de obter uma energia mínima total, tal que a variação máxima de energia total entre os ciclos, durante a otimização da geometria, foi 0.001 eV/cell, a força máxima por átomo de 0.05 eV/Å, para a distância máxima de interação temos 0.002 Å. A maior componente do tensor de *stress* da estrutura converge quando esta for menor que 0.01 GPa. Além disso, foi determinado a média na integração, cuja tolerância do Campo de Auto-Consistência (SCF - do inglês *Self-Consistent Field*) foi de  $1 \times 10^{-4}$  eV/cell (não podendo ultrapassar 1000 *steps* durante o processo de convergência), e a energia de corte foi 680 eV. Quando nossas estruturas atingem os critérios de convergência podemos calcular a estrutura de bandas, as densidades de estado total e parcial, espectro de fônons, densidade de fônons, capacidade térmica, temperatura de Debye, entalpia, energia livre e transferência de calor.

Na próxima seção vamos apresentar os parâmetros de rede, o comportamento de cada estrutura após passarem pelo processo de convergência, como também as propriedades eletrônicas, vibracionais e térmicas.

### 3.4 Propriedades da Bicamada de Grafeno Intercalado com o Átomo de Carbono

Na otimização da geometria, nossas estruturas foram relaxadas até atingirem os critérios de convergência. Como pode ser visto em todos os casos representados na figura 3.4, o átomo inserido se liga à camada superior empurrando um de seus átomos para uma posição fora do plano. Assim, quando o átomo de carbono se une à monocamada, ele não apenas assume a posição de um dos átomos, mas reorganiza as ligações nessa região. Os dados principais da otimização da geometria são mostradas na tabela 3.1.

Figura 3.4: O esquema de convergência das bicamadas de grafeno com o átomo de carbono inserido no intermédio das bicamadas, onde as figuras da parte superior são as estruturas antes da otimização e abaixo é a super-célula otimizada correspondente, na qual em cinza temos a bicamada e destacamos em amarelo o átomo de carbono inserido.



Na tabela 3.1 temos os parâmetros de rede  $a$  e  $b$ , para as estruturas estudadas. Eles foram obtidos a partir do valor da célula unitária BLG primitiva,  $a, b = 2.46 \text{ \AA}$ , por escala apropriada. O parâmetro  $c = 20 \text{ \AA}$  é o mesmo para todas as estruturas. Temos ainda  $dE$  que é a energia de ligação do sistema, obtido a partir da expressão,

$$dE = E_{BLGp} + E_{atom} - E_{tot}, \quad (3.6)$$

Tabela 3.1: Apresenta os Parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ), energia de ligação ( $dE$ ), a distância entre o átomo inserido e a monocamada à qual ele foi absorvido ( $a_{C-layer}$ ), e a o espaçamento entre as monocamadas ( $S_{A-B}$ ).

	BLG(2×2)	BLG(3×3)	BLG(4×4)	BLG(5×5)
$a, b$ (Å)	4.92	7.38	9.84	12.30
$dE$ (eV)	1.41	0.54	0.65	1.04
$a_{C-layer}$ (Å)	1.54	1.59	1.58	1.58
$S_{A-B}$ (Å)	3.38	3.54	3.59	3.76

onde  $E_{BLGp}$  é a energia da bicamada pura,  $E_{atom}$  é a energia de um único átomo de carbono, e  $E_{tot}$  é a energia total do sistema com o átomo intercalado na bicamada.  $a_{C-layer}$  corresponde à distância entre o átomo  $C$  intercalado e seu vizinho mais próximo na monocamada.  $S_{A-B}$  é a distância entre as monocamadas após o átomo ser adicionado ao sistema, cujo valor para a bicamada pura é 3.34 Å [8].

Observamos que a energia de formação da BLG(3×3), BLG(4×4) e BLG(5×5) segue uma escala aproximada com o tamanho da célula. O maior valor de 1.41 (eV) para a BLG(2×2) parece ser devido à interação entre os átomos de carbono intersticiais nas células vizinhas. Esse efeito naturalmente desaparece rapidamente para células maiores. Em todos os sistemas investigados, as distâncias de ligação entre o átomo intercalado e o átomo da monocamada ligado a ele estão muito próximas da distância usual de ligação simples carbono-carbono de 1.54 Å [47].

A separação das camadas, cujo valor é  $c = 3.34$  Å para a bicamada pura, segue uma ordem crescente à medida que o tamanho das super-células aumenta, seguindo do valor mais baixo 3.38 Å para o sistema BLG(2×2), para o valor mais alto 3.76 Å para a BLG(5×5). A seguir vamos apresentar a estrutura de bandas, densidade de estados e densidade de estados de spins dos sistemas investigados.



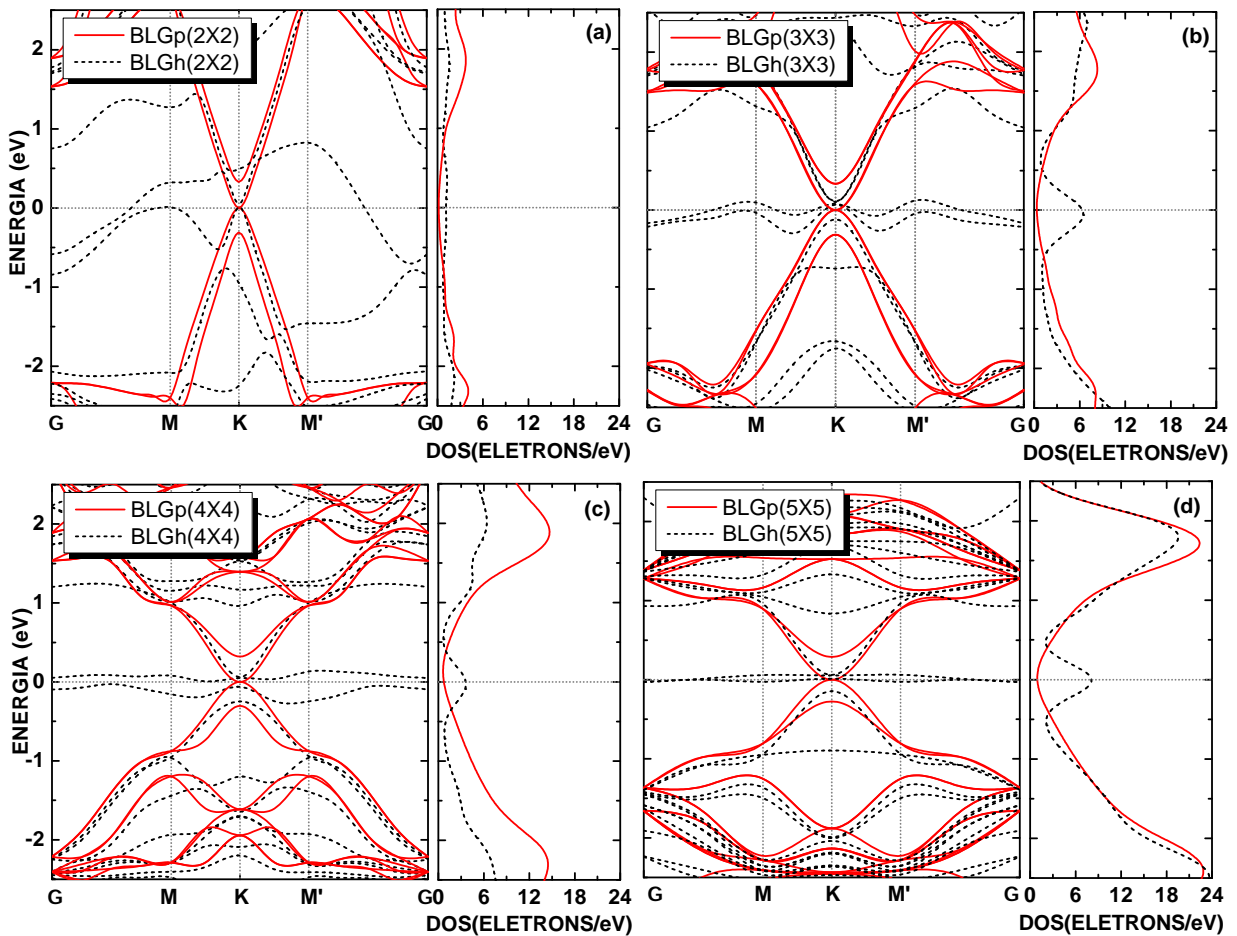
### 3.4.1 Propriedades Eletrônicas

Para entender o comportamento eletrônico de nosso sistema, calculamos a estrutura de bandas, densidade de estados (DOS - do inglês *Density of States*) e densidade de estados projetados (PDOS - do inglês *Projected Density of States*). As estruturas de bandas descrevem os níveis de energia mais prováveis que os elétrons podem ocupar. A análise é realizada observando as bandas de energia em relação aos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Já a densidade de estados, quantifica o "empacotamento" dos níveis de energia em um sistema quântico [48].

Os pontos de alta simetria utilizados estão na seguinte sequência:  $\Gamma$  (0.000, 0.000, 0.000), M (0.000, 0.500, 0.000), K (0.333, 0.333, 0.000), M' (0.500, 0.000, 0.000) e  $\Gamma$  (0.000, 0.000, 0.000). Os gráficos das estruturas de bandas e das densidades de estados são mostrados na figura 3.5. Para uma melhor compreensão das diferenças entre o sistema puro (BLGp) e com o átomo intercalado (BLGh) apresentamos o comportamento da BLGp (linhas vermelhas) e BLGh (linhas pretas pontilhadas). Também temos os pontos de alta simetria (linha cinza pontilhada vertical) e o nível de Fermi (linha cinza pontilhada horizontal). Ainda na figura 3.5, temos o eixo da energia que vai de  $-2.5$  eV à  $2.5$  eV, sendo que o nível de energia de Fermi é definido como zero. Além disso, temos a densidade de estados total, onde seu eixo horizontal vai de 0 à 24 (elétrons/eV).

Observamos que na BLGp( $2 \times 2$ ), figura 3.5 (a), tem uma dispersão de energia parabólica, onde as bandas de condução e valência se tocam no ponto  $K$ , e portanto possuem um *gap* nulo, comportamento que está de acordo com o que tem na literatura [2]. Apesar de que as bandas dos dois sistemas terem comportamentos parecidos nas proximidades do ponto  $K$ , as bandas próximas ao nível de Fermi do sistema BLGh( $2 \times 2$ ) possuem um comportamento distinto da BLGp( $2 \times 2$ ) quando passam dos pontos  $\Gamma - M$  e  $M' - \Gamma$ . Ainda na figura 3.5 (a), temos a densidade de estados total. Observe que para a BLGp( $2 \times 2$ ), no nível Fermi temos um ponto de mínimo, já para a BLGh( $2 \times 2$ ) surge um estado com energia diferente de zero, de aproximadamente 1.5 (elétrons/eV). O surgimento desse estado pode ter sido ocasionado pela introdução do átomo de carbono no sistema. Esse estado fica cada vez mais definido a medida que aumentamos o tamanho das super-células.

Figura 3.5: Estruturas de bandas e densidade de estados das bicamadas de grafeno: (a) BLG(2×2); (b) BLG(3×3); (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). As linhas sólidas vermelhas representam a bicamada pura (BLGp), as linhas pontilhadas pretas representam a bicamada com o átomo inserido (BLGh), as linhas cinzas são o nível de energia de Fermi (linha horizontal) e o caminho na primeira zona de Brillouin (linhas verticais).



Observe que na estrutura de bandas, para o sistema BLGp(3×3), figura 3.5 (b), próximo ao nível de Fermi, as bandas se tocam no ponto  $K$ , o mesmo ocorre para a BLGp(4×4) e BLGp(5×5), como pode ser visto nas figuras 3.5 (c) e (d), respectivamente. Como já era de se esperar, a bicamada de grafeno pura possui *gap* nulo, onde a banda de condução e a valência se tocam no ponto  $K$  (conhecido como ponto de Dirac) e apresenta uma dispersão

parabólica.

Para o sistema BLGh(3×3) ocorre o afastamento entre a banda de valência e de condução, e surgem duas bandas nesse intervalo, que indicam ser as mesmas observadas na BLGh(2×2), só que mais "achatadas" e se estendendo nas proximidades do nível de energia de Fermi. Ainda na figura 3.5 (b), temos a densidade de estados total do sistema BLGp(3×3). Observe que temos uma região de mínimo sobre o nível de Fermi, esse mesmo comportamento são observados na BLGp(4×4) e BLGp(5×5), figura 3.5 (c) e (d). No entanto, para a BLGh(3×3) surge um pico de energia sobre o nível de Fermi de 6.3 elétrons/eV, o que novamente indica que ao intercalarmos o átomo de carbono no sistema, conseguimos alterar o comportamento eletrônico da BLG. Esse pico de energia corresponde a um aumento de 320% em relação ao observado na densidade de estados da BLGh(2×2).

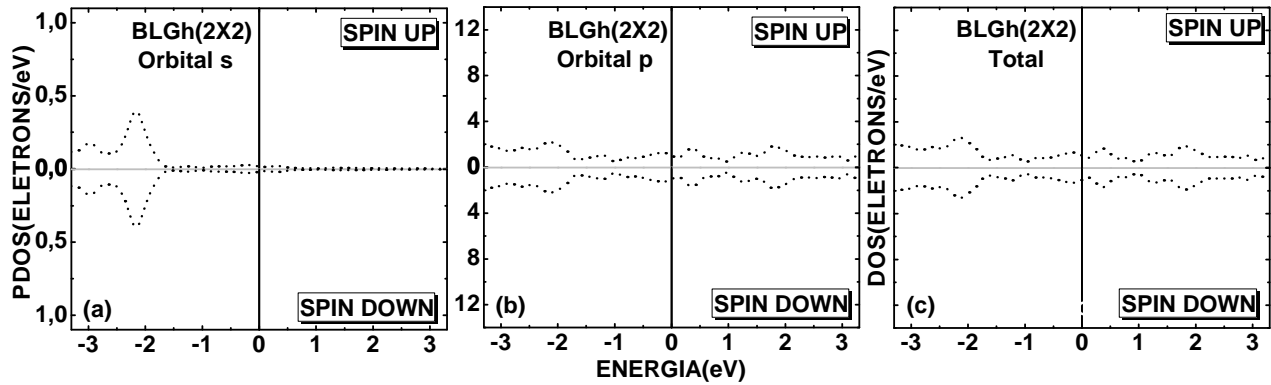
No sistema BLGh(4×4), figura 3.5 (c), temos novamente o surgimento de duas bandas que se localizam ao longo do nível de energia de Fermi, comportamento esse semelhante ao observado no sistema BLGh(5×5), figura 3.5 (d) . Surge na densidade de estados do sistema BLGh(4×4), figura 3.5 (c), um pico de energia de aproximadamente 3.6 elétrons/eV. Esse valor equivale a um aumento de 140% em relação a BLGh(2×2). Já na densidade de estados do sistema BLGh(5×5), figura 3.5 (d), temos um pico de energia cujo valor é de 8 elétrons/eV, valor com aumento de 433% quando comparada a BLGh(2×2).

Veja que nas estruturas BLGp, as bandas de valência e de condução se tocam no nível Fermi e as DOS têm um ponto mínimo, mostrando que não temos *gap*. Ou seja, nenhum estado pode ser ocupado na energia do Fermi, o que está de acordo com a literatura [2]. Nos sistemas BLGh, figura 3.5, temos duas bandas de energia espalhadas próximas ao nível de Fermi. Essas bandas vão ficando mais "planas" à medida que as super-células aumentam, mostrando que quando nós intercalarmos o átomo de carbono no sistema, ele altera as propriedades eletrônicas do sistema. Essas bandas próximas ao nível de Fermi chamam a atenção porque dão indicações de que temos um modo zero de energia em nosso sistema com o átomo de carbono absorvido, e pode ter surgido devido à quebra de simetria do sistema. Essas bandas são comprovadas, quando observamos a densidade de estados dos sistemas. Assim, o átomo intercalado tem influência direta nas propriedades eletrônicas do sistema.

Vamos agora apresentar as densidades de estados projetados, para compreender melhor

quais são as contribuições dos orbitais e dos spins nas mudanças das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados.

Figura 3.6: Sistema BLGh(2×2): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja  $E_F = 0$ .

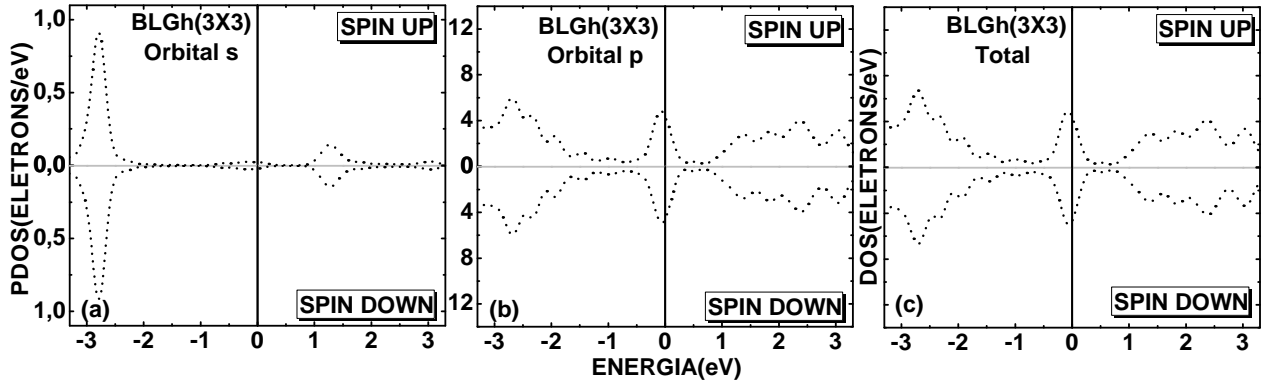


Nossos cálculos consideram a polarização dos spins, o que nos permite apresentar a contribuição dos spins no comportamento do sistema. Nas figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 temos alguns detalhes do sistema BLGh das super-células utilizadas. Lá, mostramos a densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$ , cujo eixo  $y$  corresponde à PDOS que vai de 0 à 1 elétron/eV. Em seguida, temos a densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$  e a densidade de estados total, com o eixo  $y$  representando a PDOS e a DOS, respectivamente, e compreendendo o intervalo de 0 à 12.5 elétrons/eV. O eixo  $x$  representa a energia no intervalo de  $-3$  à  $3$  eV. A parte superior das figuras representa as contribuições dos spins para cima, e a parte de baixo, as contribuições dos spins para baixo. A energia de Fermi é definida como a origem do eixo da energia ( $E_F = 0$ ).

Na figura 3.6 (a) temos a densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$  do sistema BLGh(2×2), onde observamos que de  $-2$  à  $-2.5$  eV temos um pico, que deve ser relacionado com os elétrons que estão mais fortemente ligados ao núcleo. Próximo à energia de Fermi não temos contribuições significativas. Já na densidade de estados projetados sobre o orbital

$p$ , figura 3.6 (b), temos alguns picos suaves ao longo de todo o intervalo de energia, inclusive próximos ao nível de energia de Fermi, o mesmo que ocorre na densidade de estados total, figura 3.6 (c). O comportamento dos elétrons com spins para cima é idêntico ao dos elétrons com spins para baixo indicando que não há separação de spin.

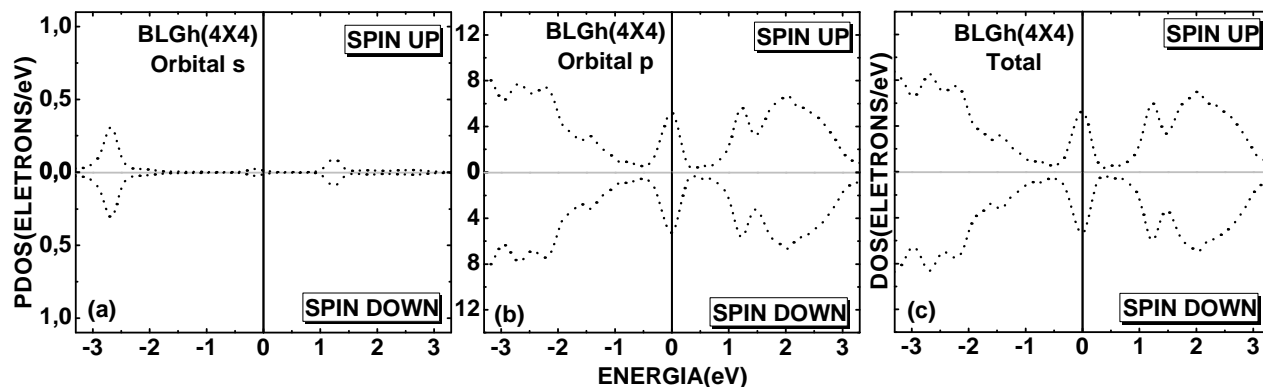
Figura 3.7: Sistema BLGh(3×3): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja  $E_F = 0$ .



Para o sistema BLGh(3×3), na densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$ , figura 3.7 (a), temos um pico estreito para cada spin no intervalo de energia de  $-3$  à  $-2.5$  eV, e um pico mais suave para cada spin no intervalo de  $1$  à  $1.5$  eV. Na densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$  e na DOS total (figuras 3.7 (b) e (c)) temos um pico estreito e bem definido sobre o nível de energia de Fermi, o que confirma as observações na estrutura de bandas do sistema (figura 3.5 (b)). Notamos também que a maior contribuição na mudança do comportamento eletrônico do sistema é dado pelo orbital  $p$ .

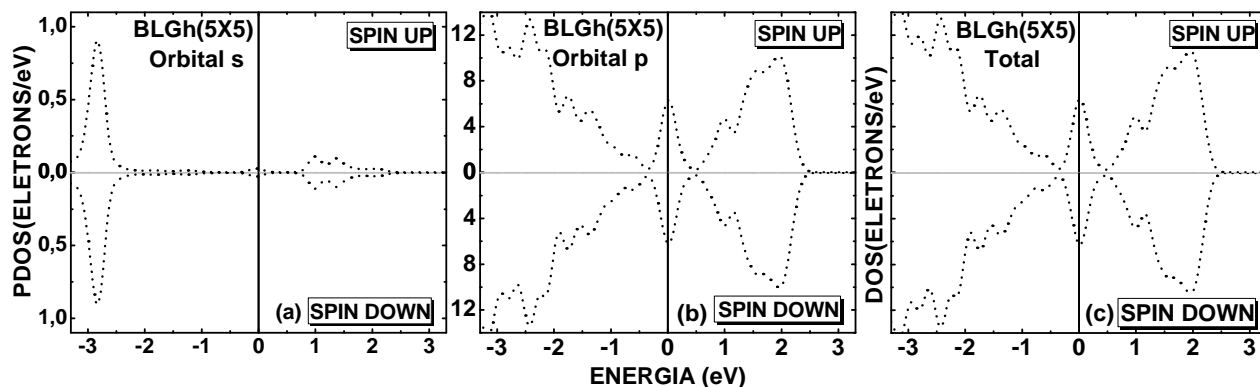
A densidade de estados projetada e total do sistema BLGh(4×4) é mostrada na figura 3.8, onde temos que o orbital  $s$ , figura 3.8 (a), possui um comportamento similar aos observados nos sistemas anteriores. Também aqui o surge o pico sobre o nível de energia de Fermi na densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$ , que é visto também na DOS total. Além disso observe que os spins para cima e para baixo seguem uma simetria de ocupação,

Figura 3.8: Sistema BLGh(4×4): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja  $E_F = 0$ .



figuras 3.8 (b) e (c).

Figura 3.9: Sistema BLGh(5×5): (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital  $s$ ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital  $p$ ; (c) Densidade de estados total. A parte superior representa os spins para cima (spins up) e a parte inferior representa os spins para baixo (spin down) e energia de Fermi é representada pela origem da escala do eixo da energia, ou seja  $E_F = 0$ .



No sistema BLGh(5×5) também calculamos a DOS e PDOS, mostrado na figura 3.9. Na

PDOS sobre o orbital  $s$ , figura 3.9 (a), temos o mesmo comportamento dos picos de energia observados nos sistemas já descritos aqui, o que serve para mostrar que podemos confirmar as características eletrônicas dos sistemas utilizados. Do mesmo modo temos novamente o surgimento de um pico estreito e bem definido pelos spins para cima e para baixo, sobre o nível de energia de Fermi, figura 3.9 (b) e (c).

O átomo intercalado é incorporado a uma das monocamadas de grafeno sem realmente dopá-lo (não transferindo carga) e isto gera uma rede de deformações locais estruturalmente estável. Para a monocamada de grafeno, essas deformações são bem descritas [49] por um campo de calibre abeliano; isto é, um campo pseudomagnético. Isso dá origem a níveis de Landau localizados [50]. No caso da bicamada, o salto entre as camadas é afetado pelas distorções de tal maneira que o campo efetivo é agora não-abeliano [51]. Nesta referência, é mostrado que um padrão periódico (com grande periodicidade), de tais fluxos não-abelianos induz o confinamento espacial de estados eletrônicos em bandas planas. À medida que a periodicidade do padrão aumenta, eles observaram que o sistema desenvolve duas sub-bandas cada vez mais estreitas em torno de estados de energia zero. Isto é exatamente o que obtemos em nosso estudo da bicamada de grafeno intercalado átomos de carbono, como mostrado na figura 3.5.

Na seção seguinte vamos apresentar as características vibracionais do nosso sistema, e assim compreender melhor a estabilidade dos sistemas utilizados.

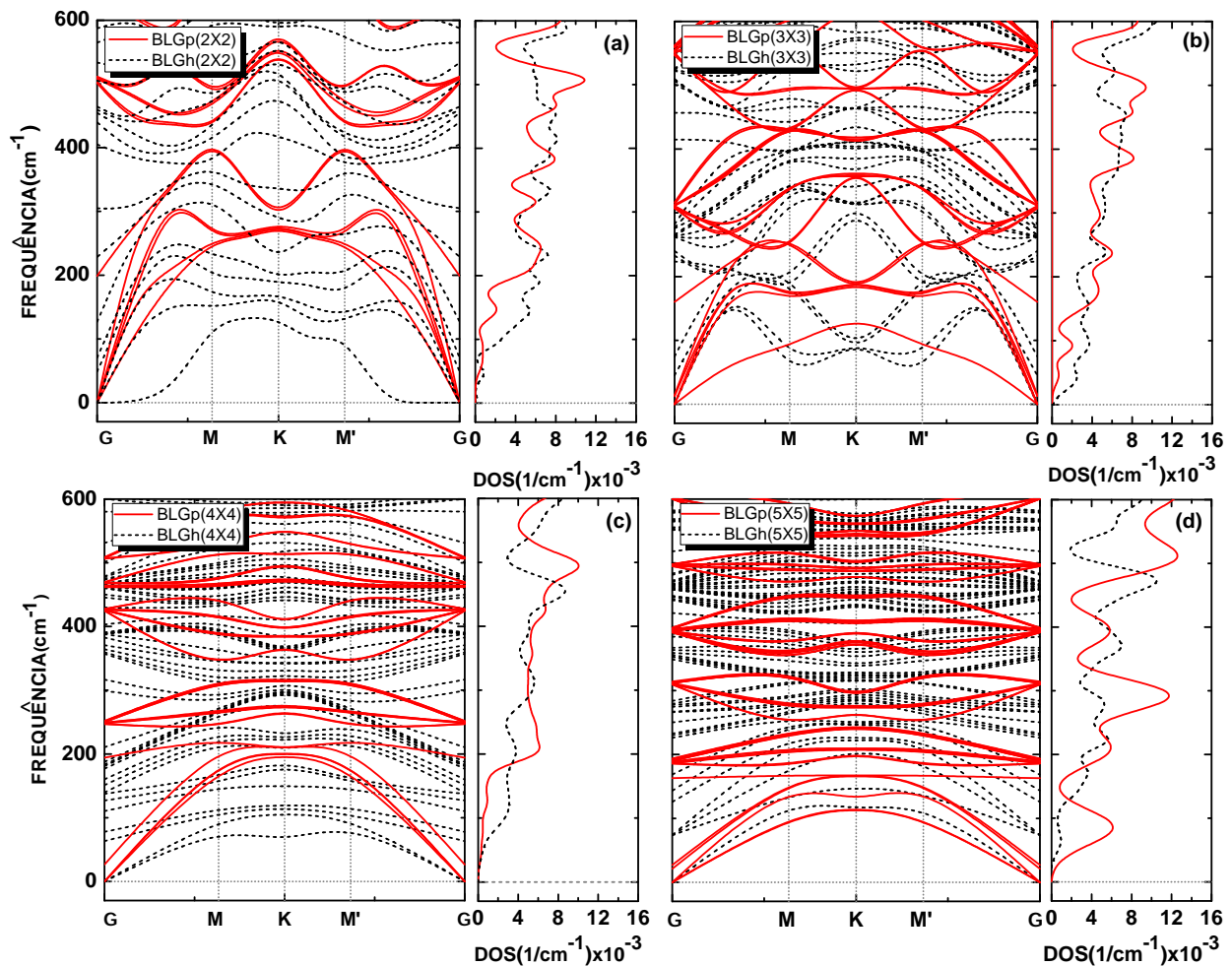
### 3.4.2 Propriedades Vibracionais

O ponto crucial para garantir a sintetização adequada de um determinado material é sua estabilidade, que pode ser inferida pela análise de suas propriedades vibracionais. Para estudar isso, usamos o formalismo da DFT, com o auxílio da aproximação GGA. Os seguintes critérios de convergência foram considerados: força iônica máxima menor do que  $10^2$  eV/Å, tolerância total para a convergência de energia menor que  $5 \times 10^6$  eV/cell, tolerância máxima de deslocamento iônico  $1 \times 10^2$  Å e a componente máxima de stress deve ser menor que  $1 \times 10^2$  GPa.

Realizamos então os cálculos do espectro de dispersão e densidade de estados dos fônons

das oito estruturas estudadas, tanto para as bicamadas puras quanto para as intercaladas. Em todos os casos, observamos apenas frequências positivas, garantindo então que nossos sistemas são mecanicamente estáveis.

Figura 3.10: Espectro de dispersão e densidade de estados de fônons da bicamada de grafeno: (a) BLG(2×2); (b) BLG(3×3); (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). As linhas sólidas vermelhas representam o sistema BLG<sub>p</sub>, as linhas pontilhadas pretas representam a BLG<sub>h</sub>, as linhas cinzas é o nível zero (linha horizontal) e o caminho na primeira zona de Brillouin (linhas verticais).



Na figura 3.10 temos o espectro de dispersão de fônons dos sistemas estudados, que mostra em seu eixo vertical as frequências de vibração, variando de  $-50 \text{ cm}^{-1}$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$



e no seu eixo horizontal os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, cujas coordenadas são  $\Gamma$  (0.000, 0.000, 0.000), M (0.000, 0.500, 0.000), K (0.333, 0.333, 0.000) e M' (0.500, 0.000, 0.000). Ainda na figura 3.10, apresentamos a densidade de fônons, onde seu eixo horizontal vai de 0 a  $16 (1/\text{cm}^{-1}) \times 10^{-3}$ .

Observamos que o sistema BLGp(2×2) (linhas vermelhas), figura 3.10 (a), possui a contribuição de cinco ramos acústicos (bandas que são nulas no ponto  $\Gamma$ ), enquanto o sistema BLGh(2×2) (linhas pretas pontilhadas) possui apenas três ramos acústicos. Ainda no sistema BLGp, figura 3.10 (a), temos *gap* na faixa de  $300 \text{ cm}^{-1}$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  ao longo do ponto K, já o sistema BLGh não apresentou nenhum *gap* significativo. Na densidade de estados de fônons do sistema BLG(2×2), figura 3.10 (a), observamos que os picos da DOS estão claramente relacionados ao espectro de fônons à sua esquerda.

No espectro de dispersão de fônons do sistema BLGp(3×3), figura 3.10 (b), notamos a contribuição de três ramos acústicos, o mesmo é observado para a BLGh3(3×3), mudando apenas a forma da dispersão ao longo do caminho na primeira zona de Brillouin, no entanto, não observamos nenhum *gap* entre as bandas. Como também não observamos frequências negativas, o que é um pré-requisito para uma boa estabilidade do material. Na densidade de estados de fônons deste sistema, observe que temos um comportamento mais suave da BLGh(3×3) em relação a BLGp(3×3).

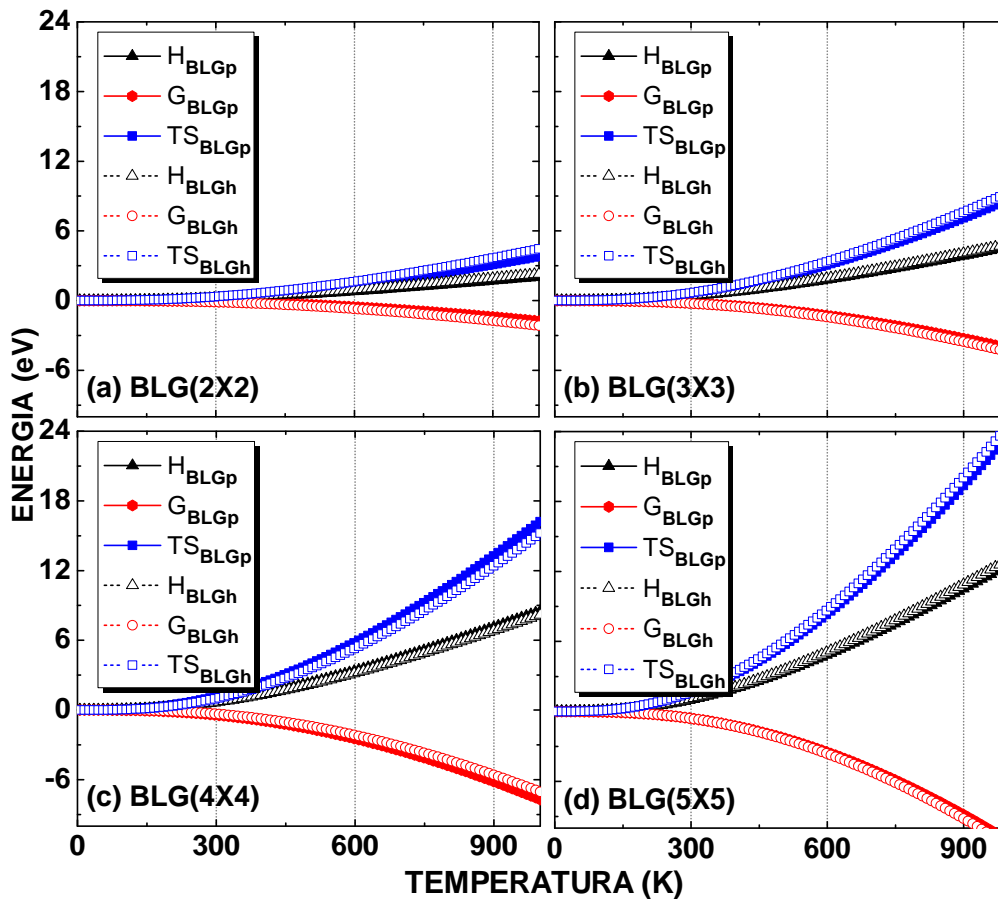
O espectro de dispersão e densidade de estados de fônons da BLG(4×4) são mostrados na figura 3.10 (c). Neste caso temos dois ramos acústicos tanto para a BLGp(4×4) quanto para a BLGh(4×4). Temos ainda que para a BLGp(4×4) surgem pequenos *gaps* entre a faixa de frequências que vai de  $200$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Para o sistema BLG(5×5), figura 3.10 (d), no espectro de dispersão observamos a contribuição de dois ramos acústicos para a BLGp(5×5) e um ramo acústico para a BLGh(5×5). Observamos que o sistema não possui frequências negativas, garantindo assim sua estabilidade, assim como visto para os outros sistemas. A densidade de estados de fônons, segue de acordo com o espectro de dispersão de fônons do referido sistema. Ainda com o intuito de compreender e garantir a estabilidade do sistema investigado conferimos algumas propriedades termodinâmicas, que serão mostradas na próxima seção.

### 3.4.3 Propriedades Térmicas

A caracterização das propriedades dos sistemas investigados podem ser realizadas através de alguns potenciais termodinâmicos. Visto isso, a estabilidade de nossos sistemas também é verificada pelos potenciais termodinâmicos, onde calculamos a Entalpia ( $H$ ), Energia Livre ( $G$ ) e  $TS$  (Temperatura vezes Entropia), onde  $TS = U - F$  ( $U$  é a energia interna e  $F$  é a energia livre de Helmholtz). Obtivemos também a capacidade térmica a volume constante ( $C_v$ ) e a temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ).

Figura 3.11: Entalpia, Energia Livre e Temperatura×Entropia da bicamada de grafeno: (a) BLG(2×2), (b) BLG(3×3), (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). Em preto temos a entalpia (triângulos), em vermelho a energia livre (círculos) e em azul temos a T×S (quadrados).



Na figura 3.11 temos a entalpia (triângulos pretos), a energia livre (círculos vermelhos)

e  $TS$  (quadrados azuis). A energia varia de  $-8$  eV a  $24$  eV no eixo  $y$  e a temperatura varia de  $0$  K a  $1000$  K no eixo  $x$ .

No sistema  $BLG(2 \times 2)$ , figura 3.11 (a), temos que a energia livre diminui com o aumento da temperatura, atingindo  $\approx -3$  eV quando a temperatura atinge seu valor máximo. A entalpia aumenta com o aumento da temperatura alcançando o valor de  $\approx 2,8$  eV da mesma forma que  $TS$  também cresce quando a temperatura aumenta, atingindo um valor de  $\approx 4$  eV, tais resultados mostram que os sistemas se formaram espontaneamente (processo exergônico). Notamos que os sistemas  $BLGp$  e  $BLGh$  seguem a mesma tendência, como pode ser visto na figura 3.11.

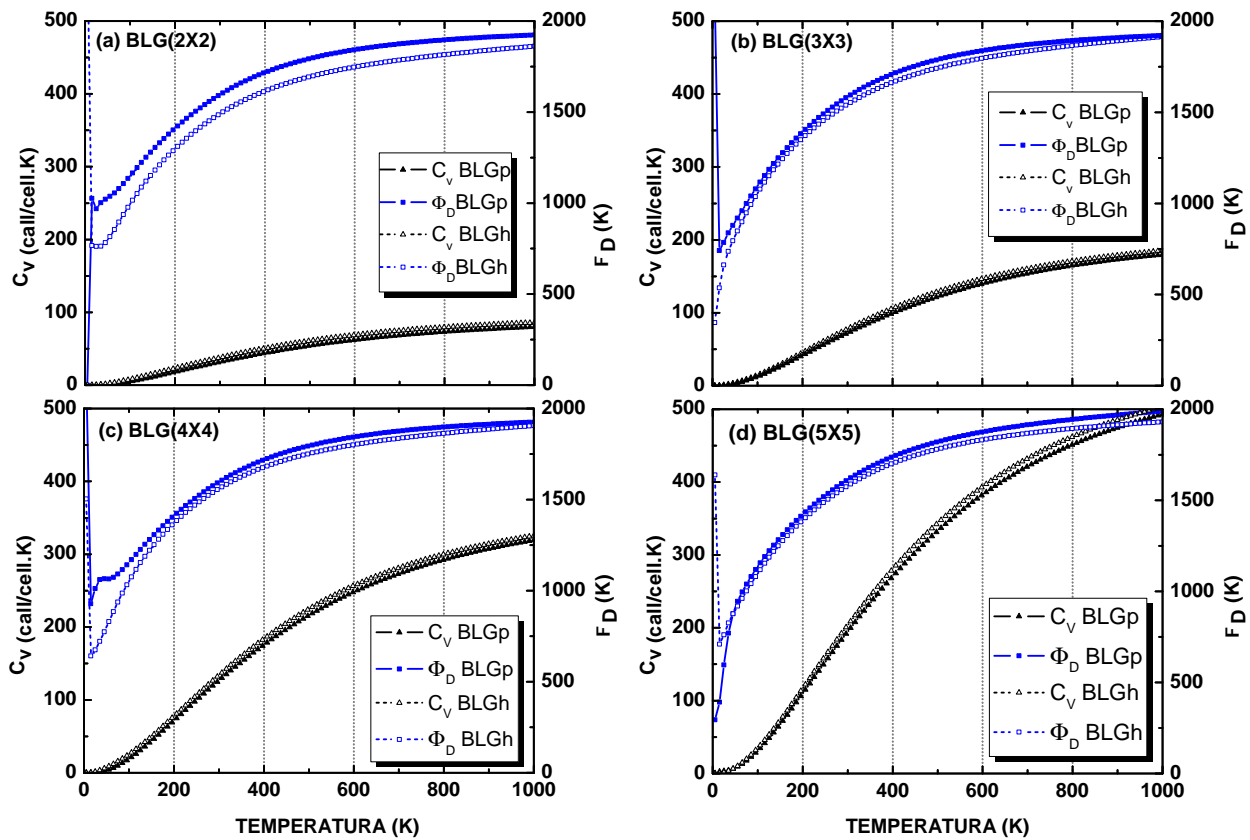
Para os sistemas  $BLG(3 \times 3)$ ,  $BLG(4 \times 4)$  e  $BLG(5 \times 5)$  temos o mesmo comportamento que  $BLG(2 \times 2)$ , onde os potenciais seguem para níveis mais altos à medida que aumentamos o tamanho da super-célula. Para a  $BLG(3 \times 3)$ , figura 3.11 (b), temos que energia livre decresce atingindo o valor de  $\approx -4$  eV, para a entalpia temos  $\approx 4.6$  eV e  $TS$  temos um valor de  $\approx 8.5$  eV, quando a temperatura atinge  $1000$  K.

Na figura 3.11 (c), temos o sistema  $BLG(4 \times 4)$ , onde os potenciais continuam a seguir o mesmo comportamento dos sistemas anteriores, e a  $BLG(5 \times 5)$ , figura 3.11 (d), tem uma energia livre de  $-10$  eV, a entalpia é  $12$  eV e  $TS$  chega a  $24$  eV quando a temperatura é  $1000$  K. Como observamos, os nossos sistemas possuem uma entalpia positiva, dando indícios que os processos envolvidos são endotérmicos. Temos ainda na figura 3.11, que a entalpia, a energia livre e  $TS$  tendem a zero quando a temperatura absoluta é nula, o que está de acordo com a terceira lei da termodinâmica.

Na figura 3.12 temos a capacidade térmica e a temperatura de Debye dos sistemas investigados. A capacidade térmica de um corpo é definido como uma grandeza que quantifica a razão entre a quantidade de calor recebido pelo corpo e a variação da temperatura. No lado esquerdo do eixo  $y$  temos capacidade térmica variando de  $0$  cal/célula.K a  $500$  cal/célula.K e no lado direito do eixo  $y$  temos a temperatura de Debye que varia de  $0$  K a  $2000$  K, por fim no eixo  $x$ , temos a temperatura variando de  $0$  K a  $1000$  K.

A capacidade térmica das  $BLGp$  e  $BLGh$  seguem a mesma tendência, saturando aproximadamente a  $80$  cal/célula.K para o sistema  $BLG(2 \times 2)$ . E conforme aumentamos o tamanho das super-células a saturação aumenta,  $\approx 180$  cal/célula.K para o  $BLG(3 \times 3)$ ,  $\approx 300$  cal/cé-

Figura 3.12: Capacidade térmica a volume constante (escala da esquerda) e temperatura de Debye (escala da direita) em função da temperatura ( $K$ ) dos sistemas (a) BLG(2×2), (b) BLG(3×3), (c) BLG(4×4) e (d) BLG(5×5). Os triângulos representam a capacidade térmica da BLGp (preenchidos) e BLGh (vazio) e os quadrados azuis representam a temperatura de Debye da BLGp (preenchidos) e BLGh (vazio).



lula.K para o BLG(4×4) e  $\approx 500$  cal/célula.K para a BLG(5×5). A temperatura de Debye é um parâmetro que serve para confirmar a rigidez do material, assim, quanto maior for a temperatura de Debye no material, mais fortemente ligados os átomos da rede estarão, o que consequentemente implica na diminuição da vibração térmica entre os átomos envolvidos. Em todos os sistemas utilizados, a temperatura de Debye converge para um valor de aproximadamente 2000 K quando a temperatura absoluta atinge seu valor máximo (1000 K), assim temos evidências de que nossa rede possui uma rigidez significativa. Podemos observar que os sistemas utilizados são possíveis de ser sintetizados, além de possuírem características

eletrônicas de grande interesse.

# Capítulo 4

## Conclusão

Apesar da MLG possuir propriedades de grande valia, o estudo a respeito da BLG atraiu mais interesse devido a sua versatilidade ao modular o gap. Desta forma, realizamos o estudo *ab initio* da bicamada de grafeno intercalando átomos de carbono na posição *hollow* de forma periódica. Para isso utilizamos o módulo CASTEP, que se baseia na teoria do funcional da densidade, e a fim de minimizar o tempo de cálculo, faz o uso do método do potencial total de ondas planas, e de Pseudopotenciais para representar o sistema.

Em nossa investigação utilizamos o esquema de super-célula em quatro tamanhos diferentes, para avaliarmos a influência da estrutura periódica de átomos inserido no sistema, partimos de um tamanho onde o átomo de carbono inserido consegue perceber a existência dos outros átomos de carbono inseridos nas super-células vizinhas. Para obtermos bons resultados, é importante realizar uma otimização da geometria acurada, buscamos o melhor ajuste dos parâmetros de cálculo, o que resultou na obtenção de resultados significativos.

Realizando a otimização da geometria, observamos que o átomo inserido, mesmo sendo colocado a uma distância aproximadamente igual para ambas as monocamadas, optou a se ligar à monocamada superior, empurrando um dos átomos desta para fora do plano e assumindo seu lugar na rede, ocorrendo uma (re)organização das ligações naquela região, o que indica também que o átomo realizou uma absorção química à rede, visto que o comprimento de ligação entre o átomo inserido e os átomos da monocamadas possuem um valor próximos do comprimento de ligação C-C simples (1.54 Å).

Para formação destas estruturas consome-se energia. Para quantificar seu valor, realizamos um cálculo da energia de formação dos sistemas. O sistema com maior energia de formação foi a BLGh(2×2), com o valor de 1.41 eV. Esse valor pode ser devido a maior interação entre os átomos de carbono inseridos, necessitando de mais energia para se tornar estável. Os demais sistemas possuem uma menor energia de formação, e seguem um crescimento desta energia a medida que o tamanho da super-célula cresce.

O átomo inserido influencia diretamente na interação entre as monocamadas, o que resulta no aumento da distância entre as monocamadas, chegando ao valor de 3.76 Å, para a BLGh(5×5), um aumento de 0.42 Å em relação a distância usual da bicamada pura, cujo valor é de 3.34 Å.

Da estrutura eletrônica podemos observar a partir da estrutura de bandas, que nossos sistemas seguem uma tendência, em que surge uma abertura de um *gap* de energia, que no entanto é preenchida por duas bandas novas. As bandas que surgem preenchem o *gap* e se estendem ao longo do nível de energia de Fermi. A medida que a periodicidade dos átomos inseridos aumenta estas bandas ficam cada vez mais achatadas, aproximando-se mais e mais do nível de Fermi. A tendência dessas bandas é então tornarem-se bandas planas de modo zero.

A confirmação das bandas planas, observada na estrutura de bandas, vem na densidade de estados, onde em todos os casos observamos um pico sobre o nível de energia de Fermi, que se acentuou à medida que o sistema cresce. A maior contribuição no transporte eletrônico vem dos orbitais *p*, como podemos observar na densidade de estados projetados sobre os orbitais, como também não observamos variação na polarização de spins.

Com relação a estabilidade mecânica dos nossos sistemas, observamos através dos cálculos de fônons, a presença apenas de frequências de vibrações positivas, o que confirma a possibilidade de sintetização do material em estudo. A formação dos nossos sistemas, uma vez inserido os átomos, ocorre de forma espontânea, pois a energia livre converge para um valor negativo. Da capacidade térmica e temperatura de Debye, observamos que ambas crescem à medida que a temperatura aumenta, o que confirma a rigidez dos sistemas estudados.

# Referências Bibliográficas

- [1] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y\_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [2] Taisuke Ohta, Aaron Bostwick, Thomas Seyller, Karsten Horn, and Eli Rotenberg. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313(5789):951–954, 2006.
- [3] Edward McCann and Vladimir I Fal’ko. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Physical Review Letters*, 96(8):086805, 2006.
- [4] JIA Li, C Tan, S Chen, Y Zeng, T Taniguchi, K Watanabe, J Hone, and CR Dean. Even-denominator fractional quantum hall states in bilayer graphene. *Science*, 358(6363):648–652, 2017.
- [5] Yuan Cao, Valla Fatemi, Shiang Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, and Pablo Jarillo-Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699):43, 2018.
- [6] Edward McCann and Mikito Koshino. The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, 76(5):056503, 2013.
- [7] AV Rozhkov, AO Sboychakov, AL Rakhmanov, and Franco Nori. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports*, 648:1–104, 2016.
- [8] SJ Gong, W Sheng, ZQ Yang, and JH Chu. First-principles investigation of bilayer



- graphene with intercalated c, n or o atoms. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 22(24), 2010.
- [9] Neil W Ashcroft and N David Mermin. *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.
- [10] Erwin Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13):437–490, 1926.
- [11] David J Griffiths and Darrell F Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018.
- [12] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [13] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [14] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [15] P Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864, 1964.
- [16] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [17] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2):73–79, 1928.
- [18] John Clarke Slater. *Quantum theory of molecules and solids*, volume 1. McGraw-Hill New York, 1963.

- 
- [19] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [20] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [21] JP Perdew and A Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23:5048, 1981.
- [22] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12):8800, 1986.
- [23] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244, 1992.
- [24] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098, 1988.
- [25] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [26] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785, 1988.
- [27] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [28] In-Ho Lee and Richard M Martin. Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids. *Physical Review B*, 56(12):7197, 1997.
- [29] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12):1169, 1940.

- 
- [30] James C Phillips. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, 112(3):685, 1958.
- [31] James C Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287, 1959.
- [32] GB Bachelet, DR Hamann, and M Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, 26(8):4199, 1982.
- [33] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [34] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [35] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494, 1979.
- [36] Eduardo V Castro, KS Novoselov, SV Morozov, NMR Peres, JMB Lopes Dos Santos, Johan Nilsson, F Guinea, AK Geim, and AH Castro Neto. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Physical Review Letters*, 99(21):216802, 2007.
- [37] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109, 2009.
- [38] LD Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11(545):26–35, 1937.
- [39] RE Peierls. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. IH Poincare*, 5:177–222, 1935.
- [40] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, Sebastian Sorgenfrei, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Phillip Kim, Kenneth L Shepard, et al.

- Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722, 2010.
- [41] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13):136805, 2010.
- [42] Chunxiao Cong, Jingzhi Shang, Xing Wu, Bingchen Cao, Namphung Peimyoo, Caiyu Qiu, Litao Sun, and Ting Yu. Synthesis and optical properties of large-scale single-crystalline two-dimensional semiconductor ws2 monolayer from chemical vapor deposition. *ArXiv Preprint ArXiv:1312.1418*, 2013.
- [43] Kai Yan, Hailin Peng, Yu Zhou, Hui Li, and Zhongfan Liu. Formation of bilayer bernal graphene: layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 11(3):1106–1110, 2011.
- [44] Yuliang Mao and Jianxin Zhong. Structural, electronic and magnetic properties of manganese doping in the upper layer of bilayer graphene. *Nanotechnology*, 19(20):205708, 2008.
- [45] MD Segall, Philip JD Lindan, MJ al Probert, Christopher James Pickard, Philip James Hasnip, SJ Clark, and MC Payne. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2717, 2002.
- [46] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188, 1976.
- [47] Peter Atkins, Loretta Jones, and Leroy Laverman. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman Editora, 2018.
- [48] Charles Kittel. *Introdução À Física Do Estado Sólido*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [49] Juan L Manes. Symmetry-based approach to electron-phonon interactions in graphene. *Physical Review B*, 76(4):045430, 2007.
- [50] Francisco Guinea, MI Katsnelson, and AK Geim. Energy gaps and a zero-field quantum hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Physics*, 6(1):30, 2010.

- 
- [51] Pablo San-Jose, José González, and Francisco Guinea. Non-abelian gauge potentials in graphene bilayers. *Physical Review Letters*, 108(21):216802, 2012.