

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Samuel Mendes de Vasconcelos

**APROXIMAÇÃO GW: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES A NOVAS
ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS**

Belo Horizonte
2019

Samuel Mendes de Vasconcelos

**APROXIMAÇÃO GW: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES A NOVAS
ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Belo Horizonte
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

V331a Vasconcelos, Samuel Mendes de.
Aproximação GW: fundamentos e aplicações a novas nanoestruturas bidimensionais / Samuel Mendes de Vasconcelos. – 2019.
69f., enc. : il.

Orientador: Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 57-59.

1. Estrutura eletrônica. 2. Aproximação. 3. Nanoestrutura.
I. Título. II. Mazzoni, Mário Sérgio de Carvalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2(043)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3499 5637
(xx) (31) 3499 5633
Fax (xx) (31) 3499 5688
(xx) (31) 3499 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 621ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR SAMUEL MENDES DE VASCONCELOS, orientado pelo professor Mario Sergio de Carvalho Mazzoni para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:00 horas de treze de março de 2019, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Bernardo Ruegger Almeida Neves** (Departamento de Física/UFMG) e pelo doutor **Guilherme Almeida Silva Ribeiro** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **SAMUEL MENDES DE VASCONCELOS** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Aproximação GW: Fundamentos e Aplicações a novas Nanoestruturas Bidimensionais”**. Às 14:00 horas do mesmo dia o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 13 de março de 2019.

Prof. Mario Sergio de Carvalho Mazzoni
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Departamento de Física/UFMG

Dr. Guilherme Almeida Silva Ribeiro
Departamento de Física/UFMG

Candidato *Samuel Mendes de Vasconcelos*

Aos meus irmãos, Débora e Juca.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha querida **Bárbara**, pelo amor, carinho e companheirismo durante esses dois anos de mestrado, nossos primeiros dois anos casados. A vida certamente é bem melhor ao teu lado.

Em especial, agradeço ao **Mário**, pela amizade, pelas muitas conversas, pela orientação paciente e segura, para o mestrado e para a vida.

Agradeço aos meus pais, **Mariluci** e **Antônio**, pelo constante apoio e dedicação à minha educação e formação de caráter. Aos meus irmãos **Débora** e **Felipe (Juca)**, a quem dedico esse trabalho, por estarem sempre presentes, e serem sempre um porto seguro. À minha sobrinha **Ana Carolina (Lilly)**, pelo carinho. Aos meus cunhados Will, Adryelle(Bubu), Lorena e Bruno, é muito bom saber que posso contar com vocês. Aos meus sogros Mosquito e Sirlene(Lora), aprendi muitas coisas convivendo com vocês. À minha família, Vovó Clara, Vô Zezinho, às tias e primos, em especial Marinalva e Marivani pelos bons conselhos, e tio Marcão pelo constante incentivo.

Aos professores Emmanuel, Rachid, Dickman, Edmar, José Guilherme, Ricardo, Ana Maria, Gerald, Gustavo e Leonardo Campos, pelo convívio e grandes lições. Aos professores do grupo de estrutura eletrônica, Chacham e Simone, que sempre se mostraram disponíveis e muito contribuíram pra esse trabalho. Agradeço também aos professores Ado, Ariete e Paulo Sérgio, pelo voto de confiança.

Aos companheiros do laboratório, em especial Orlando, sempre dedicado, eficiente, e tranquilo, e Prof. Matheus, sem vocês não seria possível realizar todos os cálculos. À Natália, amiga presente em todos os momentos. Nestor, Alan, Titu, Bruno, Lucas, Wellington e Guilherme.

Aos amigos que fiz durante toda a vida acadêmica. Paresqui, Hayssa, Guizão e Bárbara, PV, Magal, Renan, Filó, Calazans, Ana Clara, Lud, Stella, Lorena, Camila, Hugo, Luís, Tiago, Clara, vocês são amigos pra vida toda!

A professora Mariarosa Bricchi, por me dar uma nova perspectiva.

À secretaria do DF, Juliana, Marília e Ana, por sempre demonstrar competência e simpatia.

Agradeço à UFMG, CAPES, CNPq, Fapemig, pela bolsa de estudos e pelos recursos que tornaram possível este trabalho.

“L’inferno dei viventi non è qualcosa che sarà; se ce n’è uno, è quello che è già qui, l’inferno che abitiamo tutti i giorni, che formiamo stando insieme. Due modi ci sono per non soffrirne. Il primo riesce facile a molti: accettare l’inferno e diventarne parte fino al punto di non vederlo più. Il secondo è rischioso ed esige attenzione e apprendimento continui: cercare e saper riconoscere chi e cosa, in mezzo all’inferno, non è inferno, e farlo durare, e dargli spazio.” ITALO CALVINO

Resumo

A caracterização estrutural e eletrônica de nanocompostos bidimensionais (2D) é um tema que tem sido extensivamente estudado em ciências dos materiais. Neste trabalho, investigamos esse tópico procurando ir além da teoria do funcional da densidade (DFT), o formalismo mais empregado em tais estudos. São duas nossas principais motivações: primeiramente, é sabido que a teoria DFT subestima gaps de energia e não oferece uma interpretação física rigorosa para os autovalores de Kohn-Sham (exceto o último ocupado); em segundo lugar, nosso grupo tem proposto, juntamente com grupos experimentais do DF-UFMG, novos materiais 2D para os quais faz-se necessário uma caracterização eletrônica precisa. Assim, propomos o estudo de tais sistemas, a saber, bicamadas de grafeno e de nitreto de boro funcionalizadas com grupos -OH e reibridizadas na forma de nanodiamantes 2D, através da metodologia GW. Esse formalismo é definido pelo tratamento iterativo baseado em funções de Green de muitos corpos (G) e da função dielétrica (W), através das quais a auto-energia é aproximada, o que permite ir além das aproximações tradicionais, como Hartree e Hartree-Fock. Nossos resultados apontam para correções importantes na estrutura eletrônica dos materiais estudados. Neste trabalho é desenvolvida de forma didática a metodologia GW, de modo a apresentá-la de modo claro ao leitor.

Palavras-chave: GW, Estrutura Eletrônica, Diamondol, Bonitrol.

Abstract

The structural and electronic characterization of bidimensional nano-compounds(2D) is a subject that has been largely studied in materials science. In the present work, we investigate this topic, seeking to go beyond the Density Functional Theory (DFT), the most used method in such studies. Our main motivations are: first of all, it's known that the DFT theory underestimate the energy gaps, and does not give a well defined physical interpretation of the Kohn-Sham eigenvalues (except for last occupied); in second, our research group has proposed, working with the experimentalists of our department, new 2D materials, for which it's necessary an accurate electronic characterization. Therefore, we propose the study of such systems, bilayers of graphene and boron nitride, functionalized with -OH groups under pressure and rehybridized in the shape of nano-diamonds, using the GW methodology. This formalism is defined by the iterative treatment based on many-body Green's functions (G) and the screening dielectric function (W), from which the self-energy is approximated, what allow us to go beyond the most used approximations, such as Hartree and Hartree-Fock. Our results point to important corrections in the electronic structure of the studied materials.

Keywords: GW calculations, Electronic Structure, Diamondol, Bonitrol

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | VISÃO GERAL DA FÍSICA DE MUITOS CORPOS | 15 |
| 2.1 | O problema do <i>gap</i> | 18 |
| 3 | APROXIMAÇÃO GW | 23 |
| 3.1 | Operadores de Campo | 23 |
| 3.2 | Funções de Green | 24 |
| 3.3 | Funções de Green para Muitos Corpos | 26 |
| 3.3.1 | Equação de Movimento para a Função de Green | 28 |
| 3.4 | Autoenergia | 31 |
| 3.5 | Função Dielétrica (Blindagem) | 33 |
| 3.5.1 | Função de Resposta Dielétrica | 33 |
| 3.5.2 | Interação Coulombiana Blindada | 34 |
| 3.5.3 | Propagador de Polarização | 34 |
| 3.6 | Equações de Hedin | 36 |
| 3.7 | Implementação Numérica | 38 |
| 4 | RESULTADOS | 41 |
| 4.1 | Monocamada de Nitreto de Boro Hexagonal | 41 |
| 4.2 | Diamante | 44 |
| 4.3 | Diamondol | 46 |
| 4.3.1 | Motivação experimental | 46 |
| 4.3.2 | Caracterização Estrutural | 48 |
| 4.3.3 | Caracterização Eletrônica | 48 |
| 4.4 | Bonitrol | 50 |
| 4.4.1 | Motivação experimental | 50 |
| 4.4.2 | Caracterização Eletrônica do Bonitrol | 51 |
| 4.4.3 | Bonitrano | 53 |
| 4.4.4 | Tricamada de bonitrol | 54 |
| 5 | CONCLUSÕES | 55 |
| | REFERÊNCIAS | 57 |

| | |
|---|-----------|
| APÊNDICES | 61 |
| APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE FUN- ÇÕES DE GREEN DE DOIS CORPOS E DE UM | 63 |
| ANEXOS | 65 |
| ANEXO A – CÁLCULOS DFT COM PSEUDOPOTENCIAL GGA- 1/2 | 67 |

1 Introdução

Progressos experimentais e descobertas de novos materiais trazem consigo a necessidade de uma melhor descrição teórica que seja capaz de descrever tais sistemas, e propor novas rotas com determinada precisão. Durante as últimas décadas a Teoria do Funcional da Densidade(DFT) se destacou entre as principais metodologias capazes de descrever bem sistemas com células unitárias contendo até centenas de átomos. Neste trabalho, nós queremos ir além dessa metodologia, para descrever melhor sistemas, principalmente em relação a estados excitados, ponto onde o DFT mostra sua principal desvantagem.

A busca pela descrição precisa do comportamento eletrônico em sólidos remonta, restringindo-se apenas à chamada era moderna do Estado Sólido, à tese de doutoramento de Felix Bloch, orientada por W. Heisenberg, e defendida em Leipzig em 1928. Nessa época, o Estado Sólido foi visto como um laboratório para se testar as ideias da recém elaborada física quântica. Nesse contexto, a proposta de Heisenberg para Bloch era explicar a condutividade de metais, o porquê da existência de livres caminhos médios muito maiores que os espaçamentos atômicos, como seria esperado em um modelo clássico, como o de Drude. Bloch então estabeleceu seu teorema, mostrando como o potencial periódico do sólido determina as propriedades da função de onda eletrônica como uma onda plana modulada por um função periódica. Logo em seguida, também em Leipzig e no grupo de Heisenberg, Rudolf Peierls mostrou que uma das consequências do trabalho de Bloch em potenciais periódicos era a existência de gaps de energia. Coube então a Alan Wilson, ainda em Leipzig, unir as ideias de Bloch e Peierls para explicar a existência de metais e semicondutores a partir de gaps de energia e ocupação de estados - havia materiais nos quais os elétrons ocupavam bandas inteiras que eram separadas dos estados desocupados por gaps de energia, e havia materiais com semi-preenchimentos de bandas - os semicondutores e os metais. A partir daí, muito trabalho foi feito para a caracterização precisa das propriedades eletrônicas dos sólidos, tarefa para a qual a determinação dos gaps de energia é fundamental. Apesar de a mecânica quântica formalmente ter a resposta para essas questões, as interações elétron-elétron tornam os cálculos impraticáveis, e novos teoremas e técnicas são exigidos no tratamento de materiais reais. Em particular, a década de 60 viu grandes progressos nessa área, com o estabelecimento da teoria do funcional da densidade por W. Kohn [1], e os desenvolvimentos em teoria de muitos corpos com Lars Hedin [2]. A presente dissertação é estreitamente ligada a esse último trabalho, pois são as equações de Hedin que fornecem a base para a aproximação GW. Essa aproximação, sugerida por Hedin, foi tornada prática em cálculos em semicondutores na década de 80, graças aos esforços de S. G. Louie e Hyberstsen [3] [4], e se tornou o método de referência quando o que se deseja é a determinação precisa de gaps de energia.

Paralelamente ao avanço metodológico, a busca por novos materiais é uma área de efervescência em Estado Sólido, especialmente com o advento na nanociência. Aqui, pode-se dizer que um marco fundamental foi a descoberta dos fulerenos por R. Smalley, R. Curl e H. Kroto em 1985 [5]. O sólido C60, uma nova forma para o carbono, deu início a uma atividade intensa de pesquisa, tanto experimental como teórica, culminando na descoberta de nanotubos de carbono em 1991. O foco das investigações em nanociência passou para materiais 2D em 2004, quando Novoselov e Geim [6] isolaram e caracterizaram pela primeira vez o grafeno. Atualmente, tanto para aplicações como para pesquisa fundamental, novos materiais 2D são propostos e investigados.

Nesta dissertação, procuraremos trabalhar com esses dois aspectos da Física do Estado Sólido - metodologia, particularmente GW, e aplicações em nanomateriais 2D. Após uma breve introdução para motivar o uso do GW, introduziremos, no Capítulo 3, os conceitos da teoria GW e sua implementação, que recebe este nome por conta das funções de Green (G) e da blindagem eletrônica (W). Aplicaremos esta metodologia inicialmente a materiais já estudados, para que sejam aferidos nossos cálculos. Em seguida iremos utilizar o GW em novos materiais bidimensionais, a fim de se descrever os resultados obtidos experimentalmente. A ideia central é determinar com precisão a estrutura eletrônica destes novos materiais bidimensionais, a saber o Diamondol e o Bonitrol, obtidos a partir da aplicação de pressão sobre bicamadas de grafeno e nitreto de boro, respectivamente. Os resultados serão apresentados de modo comparativo ao DFT.

2 Visão Geral da Física de Muitos Corpos

Os sistemas de maior interesse em física molecular e estado sólido são descritos um hamiltoniano de n elétrons e N núcleos, que, em uma aproximação não relativística, é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_{i,I}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^{N'} \left[\frac{Z_I Z_J e^2}{r_{I,J}} \right] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n'} \left[\frac{e^2}{r_{i,j}} \right]. \quad (2.1)$$

Os termos da equação acima são, respectivamente, a energia cinética dos núcleos, a energia cinética dos elétrons, a atração entre os núcleos e os elétrons, a repulsão entre os núcleos e por fim a repulsão entre os elétrons. Nessa equação temos $I \neq J$ e $i \neq j$ para que não se tenha contagem dupla. Este Hamiltoniano é, em termos práticos, impossível de se resolver exatamente, e assim é necessário fazer aproximações. Usualmente, faz-se a aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação se assume que os núcleos são infinitamente mais massivos que os elétrons, e são por isso considerados como estacionários. Matematicamente, isso nos permite escrever a função de onda de forma separável, como:

$$\Psi(r_i, R_I) = \phi(r_i, [R_I]) \chi(R_I), \quad (2.2)$$

em que $\phi(r_i, [R_I])$ é a função de onda eletrônica, e depende parametricamente das posições dos núcleos, e $\chi(R_I)$ é a função de onda dos núcleos. A função $\phi(r_i, [R_I])$ na verdade representa os estados eletrônicos para núcleos congelados. Uma vez separados os movimentos eletrônico e nuclear, temos duas equações de Schrödinger. A equação eletrônica, que será objeto de estudo nesta dissertação, é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_{i,I}} + \sum_{I,J=1}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{r_{I,J}} + \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{r_{i,j}} \right] \phi(r_i, [R_I]) = U_n([R_I]) \phi(r_i, [R_I]). \quad (2.3)$$

Nota-se que $U_n([R_I])$, chamada energia eletrônica, é função das coordenadas nucleares $[R_I]$, fixas em uma determinada conformação da molécula ou cristal. Resolver essa equação é o principal desafio em cálculos de estrutura eletrônica. Para esse fim, três estratégias de primeiros princípios, isto é, que não fazem uso de parâmetros empíricos, se destacam, a saber:

- métodos do tipo Hartree ou Hartree-Fock, que aplicam o princípio variacional tendo a função de onda como variável.

- a teoria do funcional da densidade (DFT), que coloca a densidade eletrônica como a variável básica do problema.
- métodos baseados em séries perturbativas e na determinação da função de Green de muitos corpos.

Na primeira classe acima, a qualidade do cálculo depende da função de onda inicial. Assim, uma escolha que use apenas um produto simples de orbitais de uma partícula, os chamados produtos de Hartree, leva a uma equação de partícula independente que descreve o movimento de um elétron sujeito a uma interação coulombiana clássica com os demais elétrons:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{i \neq j} \int d^3 r_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon \phi_i(\vec{r}_i). \quad (2.4)$$

Nessa equação descreve-se o movimento do elétron i , e o terceiro termo, o que contém a integral, é conhecido como potencial de Hartree (V_H).

Uma proposta mais elaborada para a função de onda pode ser feita, por exemplo, de modo a satisfazer o postulado de antissimetrização para férmions. Nesse caso, pode-se usar uma combinação linear de produtos de Hartree na forma de um único determinante de Slater, o que conduz à aproximação de Hartree-Fock. O novo hamiltoniano efetivo contém, além do potencial de Hartree, o potencial de troca (v_{ex}), responsável por manter afastados elétrons de spins paralelos. A equação de Hartree-Fock pode ser escrita na forma da equação de Schrödinger de uma única partícula efetiva:

$$\hat{F} \phi_k = \phi_k \varepsilon_k \quad (2.5)$$

em que o operador de Fock $\hat{F} = -(1/2)\nabla^2 + \hat{v}_{eff}$ consiste do operador de energia cinética e o operador potencial efetivo:

$$\hat{v}_{eff} = v + V_H + \hat{v}_{ex} \quad (2.6)$$

chamado também operador de campo médio, composto, respectivamente, pelo potencial externo, potencial de Hartree e o potencial de troca.

A utilização de uma combinação linear de determinantes de Slater melhora a qualidade da descrição das interações eletrônicas. Pode-se chegar, assim, a uma base completa, com a qual os efeitos de troca e correlação ficam exatamente determinados. O problema com essas abordagens é o custo computacional, o que restringe a aplicação a sistemas moleculares relativamente pequenos.

Por sua vez, o método DFT é amplamente usado em cálculos de estrutura eletrônica de sólidos e nanoestruturas. Ele se baseia em dois teoremas demonstrados na década de 60 por Hohenberg e Kohn e que estabelecem a densidade eletrônica como variável básica

do problema. Isto é, mostra-se que o hamiltoniano é um funcional único da densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) e que há um princípio variacional associado a $\rho(\vec{r})$. A implementação da teoria é feita pela construção de Kohn-Sham: mapeia-se o sistema real em um sistema fictício de elétrons não interagentes, mas que possui a mesma densidade eletrônica do sistema original. Assim, $E(\rho)$ é escrito como:

$$E(\rho) = T_{KS}(\rho) + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_H + E_{xc}(\rho), \quad (2.7)$$

onde $T_{KS}(\rho)$ é a energia cinética de Kohn-Sham, v_{ext} o potencial externo que em um sistema molecular ou cristalino é a interação elétron-núcleo, E_H é a energia de Hartree, e por fim E_{xc} , a energia de troca e correlação. A densidade do sistema eletrônico fictício é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.8)$$

O problema passa a ser a forma funcional da energia de troca-correlação com ρ , que é o único termo desconhecido na equação 2.7 e requer aproximações. A aproximação mais simples consiste em considerarmos que E_{xc} depende somente do valor local de ρ e é conhecida por aproximação local da densidade, ou LDA (*Local Density Approximation*), que pode ser calculada por [7]:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.9)$$

A abordagem LDA considera que a energia de troca e correlação por elétron em um ponto do espaço é aquela de um gás homogêneo de elétrons com mesma densidade daquele ponto, e por isso subestima a energia de troca e superestima a energia de correlação, que são tipicamente separados nessa aproximação. Uma maneira de corrigir essa aproximação é expandir E_{xc} em termos do gradiente da densidade, de modo a se levar em conta a não-homogeneidade da densidade eletrônica real, incluindo assim variações não locais da densidade. Essa abordagem é conhecida como aproximação do gradiente generalizado, ou simplesmente GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [8], e é expressa como:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = \int \varepsilon_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow)\rho(\vec{r})d^3r, \quad (2.10)$$

em que aqui incluímos o *spin* dos elétrons, que poderia ser incluído diretamente mesmo na LDA.

Apesar de extensivamente usado e de ser formalmente exato, o DFT apresenta problemas. As aproximações exigidas levam sistematicamente a uma subestimação de *gaps* de energia, por exemplo. Adiantamos que há casos extremos, como acontece com o sólido germânio, em que o resultado fica qualitativamente errado: obtém-se um comportamento metálico para um semicondutor. O problema do *gap* será analisado mais profundamente na seção seguinte.

Uma terceira classe de métodos é obtida a partir de uma série perturbativa, na qual as energias de troca e correlação aparecem em uma quantidade chamada de autoenergia, cujo cálculo é feito em termos das funções de Green (G) e da função dielétrica que define a interação coulombiana blindada (W). Essa abordagem, conhecida como aproximação GW, é a melhor descrição para estados excitados, diferentemente da metodologia DFT que é uma teoria para o estado fundamental. O método GW será discutido no próximo capítulo.

2.1 O problema do *gap*

Esta seção segue a discussão feita na tese de doutoramento de Flávia P. Rosselli [9]. Os elétrons sujeitos somente a um potencial central possuem níveis discretos de energia. Assim, em um átomo isolado, os elétrons assumem valores fixos de energia, bem definidos. Quando se trata de uma molécula ou sólido, existem diversas interações dos elétrons entre si, e entre os elétrons e os núcleos dos outros átomos. Os elétrons passam a ter níveis de energia muito próximos, expressos normalmente em função do vetor de onda (\vec{k}), o qual chamamos *bandas de energia*. O perfil dessas bandas depende principalmente das distâncias interatômicas e dos tipos de ligação química. Quando existe uma faixa de energia não acessível, dizemos que há um *gap* de energia. A diferença entre os elétrons num átomo isolado e em sólido está exemplificada na Figura 1.

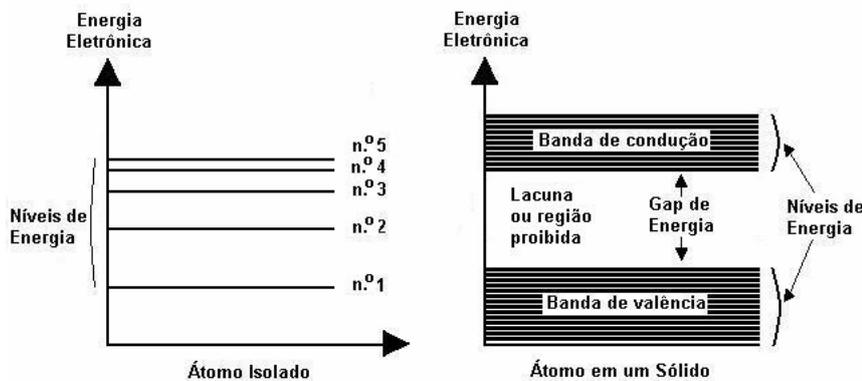


Figura 1 – Níveis de energia para átomos isolados (à esquerda) e estrutura esquemática de bandas para átomos em um sólido (à direita).

O *gap* de energia é uma quantidade crucial quando se trata de propriedades ótica e dielétrica dos materiais. Por isso, a capacidade de prever com exatidão *gaps* de energia, tem sido motivo de muito estudo em física molecular e do estado sólido. Sabemos que o *gap* calculado utilizando o DFT, com quaisquer funcionais, comete erros atribuídos, principalmente, à descontinuidade Δ_{xc} do potencial de troca e correlação (*exchange*) no formalismo de Kohn-Sham.

Podemos escrever o *gap* de energia como:

$$\Delta = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} \quad (2.11)$$

em que Δ_{KS} é *gap* monoelétrônico obtido dos autovalores de Kohn-Sham, e Δ_{xc} é a correção de muitos corpos. Essa equação mostra que o erro no *gap* diz respeito a duas quantidades distintas: não levar em conta a descontinuidade de Δ_{xc} , além das aproximações (LDA ou GGA) não fornecerem o *gap* exato de Kohn-Sham. Foram feitos testes em alguns materiais (com alto custo) [10], calculando o potencial exato de troca e correlação v_{xc} , e os resultados concordaram grandemente com a estrutura eletrônica obtida com a LDA. Isso indica que a fonte principal dos erros se encontra na descontinuidade de Δ_{xc} . Vamos analisá-la mais cuidadosamente.

Em um sistema com N elétrons, o *gap* é definido como a diferença do potencial de ionização e a afinidade eletrônica:

$$\Delta = PI(N) - AE(N) \quad (2.12)$$

em que o potencial de ionização pode ser escrito como diferença de energias totais:

$$PI(N) = E_{N-1} - E_N \equiv -\varepsilon_N(N), \quad (2.13)$$

assim como a afinidade eletrônica:

$$AE(N) = E_N - E_{N+1} \equiv -\varepsilon_{N+1}(N+1). \quad (2.14)$$

Os termos à direita das equações 2.13 e 2.14 referem-se aos autovalores de Kohn-Sham para sistemas com N e $N+1$ elétrons, respectivamente. Vale ressaltar que os autovalores de Kohn-Sham não possuem um significado físico concreto, exceto o ocupado de maior valor, que corresponde à energia de ionização como apresentado na equação 2.13. Note também que a energia de ionização de um sistema com $N+1$ partículas é igual à afinidade eletrônica de um sistema com N partículas. Temos então:

$$\Delta = PI - AE = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) \quad (2.15)$$

ou em termos das energias totais:

$$\Delta = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N \quad (2.16)$$

sendo essa última (equação 2.16) a maneira mais adequada de se tratar o *gap* na prática, pois os valores PI e AE sofrem grandes desvios quando obtidos a partir dos autovalores de Kohn-Sham devido ao erro na autointeração e o erro no cálculo de v_{xc} .

Por outro lado, se tratando de um sistema não-interagente, como considerado nas equações de Kohn-Sham, o *gap* pode ser escrito diretamente em termos da energia dos orbitais, da seguinte forma:

$$\Delta_{KS} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N). \quad (2.17)$$

Assim, podemos escrever a relação entre o *gap* correto e o *gap* de Kohn-Sham através das seguintes equações:

$$\Delta_{KS} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \longrightarrow -\varepsilon_N(N) = \Delta_{KS} - \varepsilon_{N+1}(N)$$

$$\Delta = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) = \varepsilon_{N+1}(N+1) + \Delta_{KS} - \varepsilon_{N+1}(N). \quad (2.18)$$

Inserindo na equação 2.11, podemos escrever:

$$\Delta_{xc} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N), \quad (2.19)$$

isto é, o *gap* correto é o *gap* de Kohn-Sham (Δ_{KS}) mais o termo de descontinuidade Δ_{xc} .

Podemos perceber a origem do problema com uma outra abordagem, e que justifica o termo descontinuidade que temos usado para nos referir a Δ_{xc} . Para isso, consideramos as definições de *PI* e *AE* em termos das derivadas das energias totais em relação ao número de partículas, o que define os potenciais químicos como segue:

$$PI = \mu_+ = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N+\delta} \quad (2.20)$$

$$AE = \mu_- = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N-\delta}. \quad (2.21)$$

Ora, potenciais químicos também são definidos por derivadas funcionais do tipo:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.22)$$

Logo, o *gap* é escrito como:

$$\Delta = \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N-\delta}, \quad (2.23)$$

que mostra que o *gap* correto é a descontinuidade do funcional de energia quando variamos a densidade eletrônica.

Se revisitarmos a equação 2.7, os termos que são funcionais de ρ e que podem ser descontínuos são $T_{KS}(\rho)$ e $E_{xc}(\rho)$, de modo que:

$$\Delta = \left. \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N-\delta} + \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N-\delta} \quad (2.24)$$

O resultado pode agora ser imediatamente dividido nas contribuições, Δ_{KS} e Δ_{xc} :

$$\Delta_{KS} = \left. \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N-\delta} \quad (2.25)$$

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{N-\delta} \quad (2.26)$$

Como funcionais LDA e GGA (os mais comumente usados no DFT) são contínuos, prevêem $\Delta_{xc} = 0$, e portanto o *gap* calculado é inferior àquele que descreveria o sistema real.

Embora o DFT seja uma técnica muito difundida de primeiros princípios¹, isto é, que não depende de parâmetros empíricos, é importante enfatizar que é uma técnica desenvolvida para o estado fundamental, e portanto incapaz de descrever excitações eletrônicas e fenômenos de não-equilíbrio. Podemos listar de forma lacônica algumas propriedades em que o DFT se mostra eficiente:

- estruturas de equilíbrio
- propriedades vibracionais e espectro de vibração
- estrutura de bandas de metais e semicondutores
- potenciais de ionização e eletroafinidade molecular
- energia de ligação para moléculas e energias coesivas para sólidos

Por outro lado, podemos de forma análoga, listar propriedades onde o DFT não apresenta resultados confiáveis:

- O gap em semicondutores como Si, GaAs, Ge são sistematicamente subestimados, chegando a ser de 100% no Ge, como dito anteriormente.
- Em sistemas com o orbital de valência tipo f , a densidade de estados calculada via DFT não é capaz de descrever os experimentos.
- Em isolantes de Mott-Hubbard com óxidos de metais de transição, o *gap* é extremamente subestimado [11], [12]. Em alguns casos o DFT fornece resultados *qualitativamente* errados; por exemplo os isolantes de Mott-Hubbard CoO e La_2CuO_4 , são previstos como metais [13].
- Em aglomerados alcalino-metálicos, a energia de ionização é pequena demais comparada aos experimentos [14].

Mesmo nos casos em que o DFT tem um mau desempenho, os autovalores e autofunções de Kohn-Sham são um bom ponto de partida para técnicas mais refinadas (e mais custosas em tempo e desempenho computacional). A grande maioria das implementações partem das equações de Kohn-Sham e em seguida aplicam correções de 'quasipartículas', como é o caso deste trabalho. Embora alguns trabalhos apresentem o GW como uma "correção" do DFT, deve-se ter cautela ao fazer tal afirmação. O ponto de partida para que

¹ Também chamada *ab initio*, que quer dizer "do começo".

se faça uma série perturbativa para a autoenergia não é necessariamente os autovalores de Kohn-Sham ou o estado fundamental, ainda que seja o mais conveniente e o método mais utilizado nos códigos implementados computacionalmente.

O GW tem sido aplicado com sucesso para uma grande quantidade de materiais. A Figura 2 mostra uma comparação direta do *gap* de energia entre DFT e GW [15] sob a referência experimental, reiterando a confiabilidade dos cálculos GW.

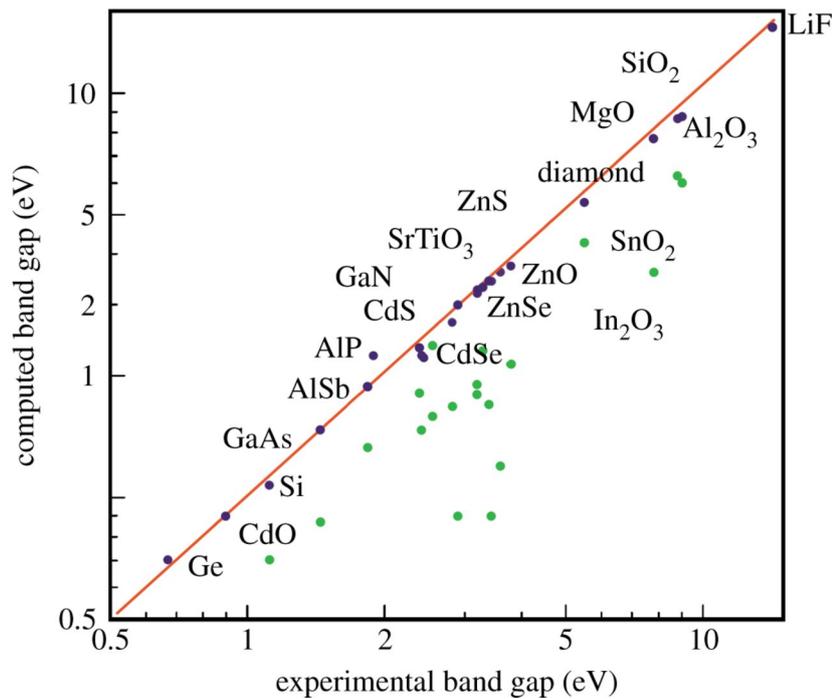


Figura 2 – Figura ilustrativa que compara os valores calculados via GW em azul, e DFT(LDA) em verde com relação aos valores experimentais. A reta vermelha indica onde seriam coincidentes. Figura extraída da referência [15]

O próximo capítulo trará um desenvolvimento detalhado do método GW.

3 Aproximação GW

Começaremos este capítulo com alguns conceitos e preliminares que definem notação, linguagem e ferramentas fundamentais no estudo e tratamento do formalismo de muitos corpos. Em seguida, introduziremos o método através da equação de movimento para funções de Green de muitos corpos, e mostraremos as principais ideias envolvidas na implementação numérica. Ao longo do capítulo, a abordagem feita por John C. Inkson em “*Many Body Theory of Solids(1984)*” será a principal referência.

3.1 Operadores de Campo

O desenvolvimento da teoria GW é mais conveniente quando feito na representação de **número de ocupação**. Nela definem-se os **operadores de campo** $\hat{\psi}^+(q, t)$ e $\hat{\psi}(q, t)$ a partir dos operadores de criação e aniquilação $\hat{c}^+(t)$ e $\hat{c}(t)$, nos quais é incorporada uma dependência espacial através dos membros $\phi_m(q)$ de uma base completa de estados:

$$\hat{\psi}(q_i, t) = \sum_m \phi_m(q_i) \hat{c}_m(t) \quad (3.1)$$

$$\hat{\psi}^+(q_i, t) = \sum_m \phi_m^+(q_i) \hat{c}_m^+(t) \quad (3.2)$$

Podemos destacar três propriedades desses operadores. A primeira é que o tipo de partícula define se relações de comutação(bósons) ou anticomutação(férmions) devem ser satisfeitas por esses operadores. Assim, para férmions, valem as seguintes relações de anticomutação:

$$\{\hat{\psi}(q_i, t), \hat{\psi}^+(q'_i, t)\} = \delta(q_i - q'_i) \quad (3.3)$$

$$\{\hat{\psi}(q_i, t), \hat{\psi}(q'_i, t)\} = \{\hat{\psi}^+(q_i, t), \hat{\psi}^+(q'_i, t)\} = 0 \quad (3.4)$$

Em segundo lugar, um operador qualquer $\hat{O}(t)$ pode ser escrito em termos dos operadores de campo como:

$$\hat{O}(t) = \int dq_i \hat{\psi}^+(q_i, t) \hat{O}(q_i) \hat{\psi}(q_i, t) \quad (3.5)$$

de modo que mantemos assegurada a conhecida relação escrita em termos de $\hat{c}^+(t)$ e $\hat{c}(t)$:

$$\hat{O}(t) = \sum_{l,m} O_{lm} \hat{c}_l^+(t) \hat{c}_m(t) \quad (3.6)$$

Finalmente, como consequência dos dois resultados apresentados anteriormente, a equação de movimento de Heisenberg para $\hat{\psi}(q, t)$,

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(q, t) = [\hat{H}, \hat{\psi}(q, t)], \quad (3.7)$$

reduz-se a

$$\hat{H}(q) \hat{\psi}(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(q, t), \quad (3.8)$$

isto é, uma equação de Schrödinger que atua na representação de número de ocupação. O fato de ser um operador que atua sobre o número de ocupação é de vital importância, por incluir o caráter estatístico do sistema, inerente no anticomutador da equação 3.3 o que não ocorre com a função de onda de Schrödinger.

3.2 Funções de Green

Um outro conceito preliminar de extrema importância é a função de Green. Sua importância reside no fato de formar, por sua definição, uma solução particular da equação diferencial para a qual é introduzida. Assim, para uma equação de Schrödinger escrita na forma:

$$(H(\mathbf{r}) - E)\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

define-se a função de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ como solução de:

$$(H(\mathbf{r}) - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.10)$$

A substituição da função original por uma função delta de Dirac faz com que essa equação seja mais facilmente resolvida. Assim, de posse de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, é imediato verificar que uma solução particular da equação diferencial de interesse é obtida pela seguinte integral:

$$\psi(\mathbf{r}) = - \int f(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) d\mathbf{r}' \quad (3.11)$$

Se na equação 3.9 acima, $f(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, em que $V(\mathbf{r})$ é um potencial fraco, as ideias acima dão o caminho para uma solução perturbativa, pois:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (3.12)$$

onde $\psi_0(\mathbf{r})$ é a solução da equação homogênea correspondente. A função $\psi(\mathbf{r})$ à direita no integrando pode ser, em primeira iteração, substituída por $\psi_0(\mathbf{r})$, levando a:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (3.13)$$

Em seguida, podemos reinserir essa solução na equação 3.12 como o novo $\psi(\mathbf{r})$ do integrando, e assim sucessivamente. Escrevendo em notação matricial temos:

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{G}\mathbf{V}\psi_0 + \mathbf{G}\mathbf{V}\mathbf{G}\mathbf{V}\psi_0 + \dots \quad (3.14)$$

que é uma equação de Dyson.

Assim como feito para os operadores de campo, serão expostos aqui alguns conceitos importantes associados às funções de Green. Em termos de uma base de autovetores conhecida, por exemplo, formada pelas soluções ψ_n de $(H(\mathbf{r}) - E_n)\psi_n(\mathbf{r}) = 0$, a função de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ admite a expansão:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_n a_n(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) \Rightarrow G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}')}{E - E_n} \quad (3.15)$$

Quando trata-se de um problema dependente do tempo, como:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.16)$$

define-se $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ a partir de:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (3.17)$$

As equações acima possuem soluções que são produto das funções independentes do tempo com exponenciais ($e^{-iE(t-t')/\hbar}$). Assim, de um modo geral, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ passa a ser escrita como a transformada de Fourier de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{1}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) e^{-iE(t-t')/\hbar} dE \quad (3.18)$$

Podemos substituir $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ no integrando por sua expansão na base de autovetores (equação 3.19). A integral deve ser avaliada estendendo-se a variável energia para o plano complexo. Introdz-se uma condição de contorno temporal no problema acrescentando uma parte imaginária infinitesimal nos pólos da função de Green:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}')}{E - E_n \pm i\varepsilon}. \quad (3.19)$$

O sinal positivo indica que o pólo se move para a parte negativa no plano complexo, de modo que fazemos uma contorno de integração como uma semi-circunferência pela parte inferior, e se obtém um resultado não nulo para $t > t'$. Essa escolha de contorno define a *função de Green retardada* (G^R). Por outro lado, se tomarmos o sinal negativo, o pólo será movido para a parte superior ao eixo de energia ($[-(E_n + i\varepsilon)]$, como mostrado na 3), o contorno é fechado por cima, e o resultado não nulo passa a ser para $t < t'$, dando origem à *função de Green adiantada* (G^A). As duas expressões resultantes são mostradas a seguir:

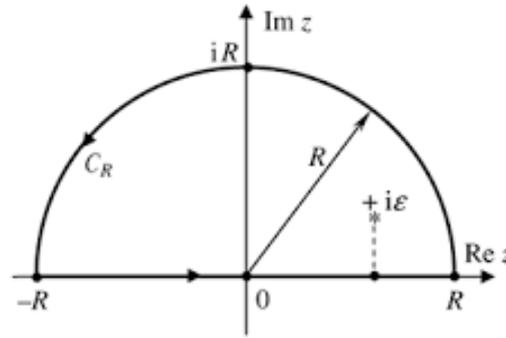


Figura 3 – Figura ilustrativa que mostra como é feito o contorno sobre o pólo. Aqui mostrado na parte positiva, e feito de modo análogo para a parte negativa.

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-iE_n(t-t')/\hbar} \quad (t > t') \quad (3.20)$$

$$G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = - \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{iE_n(t-t')/\hbar} \quad (t < t') \quad (3.21)$$

A função de Green retardada é conhecida como *propagador*. De fato, se a função de onda em um ponto \mathbf{r}', t' é conhecida, então em um instante posterior t , ela pode ser obtida pela integral:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \psi(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' \quad (3.22)$$

pois, se tomarmos G^R dado pela equação 3.21, e expandindo $\psi(\mathbf{r}', t')$ em termos das autofunções, é fácil ver que a expressão acima é equivalente a

$$\sum_n \alpha_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.23)$$

que é o resultado esperado para $\psi(\mathbf{r}', t')$.

3.3 Funções de Green para Muitos Corpos

O interesse agora é um sistema de muitos corpos (férmions), em que o estado fundamental será designado por $|N\rangle$:

$$|N\rangle = \prod_{m < m_F} c_m^+ |0\rangle \quad (3.24)$$

Consideremos que a perturbação mais simples em um sistema, seja adição ou remoção de um partícula. Suponhamos ao sistema com N partículas, seja adicionada uma partícula com *spin* α em \mathbf{r}, t . O novo estado será então dado por $\hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}, t)|N\rangle$. Se então removermos uma partícula com *spin* β em \mathbf{r}', t' desse novo estado, então a sobreposição sobre o estado fundamental nos dará a probabilidade do sistema permanecer não perturbado,

ou de uma partícula propagar de \mathbf{r}', t' para \mathbf{r}, t com mudança de spin de β para α . Temos assim a seguinte sucessão de eventos:

1. $|N\rangle$: estado fundamental
2. $\hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}, t)|N\rangle$: uma partícula com *spin* α é adicionada em \mathbf{r}, t .
3. $\hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}', t')\hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}, t)|N\rangle$ uma partícula com *spin* β é removida em \mathbf{r}', t' do estado com $N + 1$ partículas
4. $\langle N|\hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}', t')\hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}, t)|N\rangle$ sobreposição do estado perturbado sobre o estado fundamental.

Note que, caso invertêssemos as operações 2 e 3, teríamos o deslocamento de um buraco ao invés de uma partícula. Qualquer das sequências possui um significado físico somente para $t' > t$. Como é inconveniente termos duas equações, definimos um operador de ordenamento temporal da seguinte forma:

$$T[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t)\hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}', t')] = \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t)\hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}', t') \quad \text{para } t > t' \quad (3.25)$$

$$= -\hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}', t')\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t) \quad \text{para } t < t' \quad (3.26)$$

As duas equações para adição e remoção de uma partícula podem agora ser incorporadas em uma única expressão, que é a definição da *função de Green para muitos corpos*.

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = -i\langle N|T[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t)\hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}', t')]|N\rangle \quad (3.27)$$

Para $t > t'$,

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = -i\langle N|\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t)\hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}', t')|N\rangle \quad (3.28)$$

descreve o movimento de uma partícula de \mathbf{r}', t' para \mathbf{r}, t .

Para $t < t'$

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \mp i\langle N|\hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}', t')\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t)|N\rangle \quad (3.29)$$

descreve o movimento de um buraco de \mathbf{r}, t para \mathbf{r}', t' . Por conveniência podemos incluir o índice de spin na variável espacial, de forma que $x = \mathbf{r}, \alpha$; $x' = \mathbf{r}', \beta$, e assim

$$\sum_{spin} \int d\mathbf{r} \implies \int dx \quad (3.30)$$

e

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= -i\langle N|T[\hat{\psi}(x, t)\hat{\psi}^+(x', t')]|N\rangle \\ &= G(x, t, x', t') \end{aligned} \quad (3.31)$$

Por que a expressão proposta é uma função de Green? A resposta está na forma que ela assume quando expandida em termos de uma base completa $\{\phi_m(x)\}$, que é o tipo

descrito por funções de Green, e no tipo de equação que ela satisfaz - uma equação tipo a equação de Schrödinger para o problema contendo a não homogeneidade dada por funções (formalmente uma distribuição) delta de Dirac.

Na realidade, se os operadores de campo forem explicitados na expressão para $G_{\alpha\beta}$, isto é, introduzindo

$$\hat{\psi}(x, t) = \sum_m \phi(x) e^{-iE_m t/\hbar} \hat{c}_m \quad (3.32)$$

e analogamente para $\hat{\psi}^+$, é imediato mostrar que:

$$G(x, t, x', t') = -i \sum_{m>m_F} \phi_l(x) \phi_m^*(x') e^{-i(E_l t - E_m t')/\hbar} [\langle N | \hat{c}_l \hat{c}_m^+ | N \rangle \theta(t-t') - \langle N | \hat{c}_m^+ \hat{c}_l | N \rangle \theta(t-t')]^1 \quad (3.33)$$

que tem a mesma forma apresentada anteriormente para a função de Green de uma partícula.

Além disso, valores esperados são comumente expressos em termos da função de Green proposta. Dado o operador:

$$\hat{J}(t) = \int dx \hat{\psi}^+(x, t) \hat{J} \hat{\psi}(x, t) \quad (3.34)$$

então:

$$\langle J \rangle = \int dx \langle N | \hat{\psi}^+(x, t) \hat{J} \hat{\psi}(x, t) | N \rangle \quad (3.35)$$

$$= -i \lim_{\substack{t \rightarrow t+\delta \\ x \rightarrow x'}} \int \hat{J}(x) G(x, t, x', t') dx \quad (3.36)$$

assumindo simplesmente que \hat{J} não opera em $|N\rangle$ e $\hat{\psi}^+(x, t)$ não opera em \hat{J} .

3.3.1 Equação de Movimento para a Função de Green

Um dos pontos centrais do formalismo é a obtenção da equação que governa a função de Green para um Hamiltoniano do tipo:

$$\hat{H}(x_1, t_1) = \hat{H}_0(x_1) + \frac{1}{2} v(x_1, x_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (3.37)$$

onde $v(x_1, x_2)$ representa a interação coulombiana e $\hat{H}_0(x_1)$ reúne as contribuições de uma partícula. Como primeiro passo, considera-se a equação de movimento para o operador de campo $\hat{\psi}(x_1, t_1)$, que segue a equação de Heisenberg:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\psi}(x_1, t_1) = [H, \hat{\psi}(x_1, t_1)] \quad (3.38)$$

¹ Aqui representamos a função degrau por $\theta(n)$, que vale 1 para $n \geq 0$ e 0 para $n < 0$.

Substituindo o operador \hat{H} por sua expansão em termos dos operadores de campo, isso é:

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^+(x, t) \hat{H}_0(x) \hat{\psi}(x, t) dx + \int \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^+(x', t') v(x, x') \delta(t - t') \hat{\psi}^+(x', t') \hat{\psi}(x, t) dx dx' \quad (3.39)$$

inserindo esse Hamiltoniano na equação de movimento de Heisenberg, temos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\psi}(x_1, t_1) = \left[\hat{H}_0(x_1) + \int v(x_1, x_3) \hat{\psi}^+(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_3, t_1) dx_3 \right] \hat{\psi}(x_1, t_1) \quad (3.40)$$

onde renomeamos $x' \rightarrow x_3$. Multiplicando pelo operador de campo $\hat{\psi}^+(x_2, t_2)$, e utilizando a equação 3.28 chegamos a:

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) \right] G(x_1, t_1, x_2, t_2) \\ & + i \int v(x_1, x_3) \langle N | T[\psi^+(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_1, t_1) \hat{\psi}^+(x_2, t_2)] | N \rangle dx_3 \\ & = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Na equação acima, se $v = 0$, anulando assim o segundo termo, temos a versão não interagente da equação, para a qual a solução é $G_0(x_1, t_1, x_2, t_2)$ - a função de Green **não interagente**.

O termo de interação - segundo termo - possui uma estrutura peculiar, pois nele aparece uma função de Green de duas partículas:

$$\langle N | T[\psi^+(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_1, t_1) \hat{\psi}^+(x_2, t_2)] | N \rangle. \quad (3.42)$$

A presença de dois operadores de criação e dois de aniquilação descrevem a propagação de duas partículas. Como podemos interpretar tal expressão? Se $t_1 > t_2$, seguindo a lógica apresentada anteriormente, ela pode representar o movimento de uma partícula partindo de (x_2, t_2) para (x_1, t_1) ou (x_3, t_1) e o movimento de um “buraco” de (x_1, t_1) para (x_3, t_1^+) ou de (x_3, t_1) para (x_3, t_1^+) . Analogamente para $t_1 < t_2$ temos dois “buracos”, um de (x_1, t_1) para (x_2, t_2) e o outro de (x_3, t_1) para (x_2, t_2) ou (x_3, t_1^+) .

Ora, isso nos sugere a possibilidade de se escrever a função de Green de duas partículas como uma soma de produtos de funções de uma partícula.

$$G(x_1, t_1, x_2, t_2, x_3, t_1, x_3, t_1^+) = G(x_1, t_1, x_2, t_2) G(x_3, t_1, x_3, t_1^+) + G(x_1, t_1, x_3, t_1^+) G(x_3, t_1, x_2, t_2) \quad (3.43)$$

o primeiro produto é chamado *direto* e o segundo “*exchange*”, pois possui os argumentos intercambiados em relação ao primeiro. É elucidativo considerar a equação de movimento

com o primeiro termo apenas, pois nos leva à conhecida aproximação de Hartree. Seja então:

$$\left\{ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) \right] + \left[i \int v(x_1, x_3) G(x_3, t_1, x_3, t_1^+) dx_3 \right] \right\} G(x_1, t_1, x_2, t_2) = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (3.44)$$

Escrita dessa forma, podemos interpretar a equação como a de uma partícula em um potencial clássico, pois identifica-se nela o potencial de Hartree:

$$\begin{aligned} -V(x_1, t_1) &= i \int v(x_1, x_3) G(x_3, t_1, x_3, t_1^+) dx_3 \\ &= - \int v(x_1, x_3) \langle N | \hat{\psi}^+(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_3, t_1) | N \rangle dx_3 \\ &= - \int v(x_1, x_3) \rho(x_3, t_1) dx_3 \quad (-\text{Potencial de Hartree}) \end{aligned}$$

$$V(x_1, t_1) \equiv +V_H(x_1, t_1) \quad (3.45)$$

onde $\rho(x_3, t_1)$ é a densidade eletrônica.

A ideia agora é incorporar esse resultado na equação de movimento e dar mais um passo adiante, considerando também o seguinte produto:

$$\begin{aligned} &\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - V_H(x_1, t_1) \right] G(x_1, t_1, x_2, t_2) + \\ &+ i \int v(x_1, x_3) G(x_1, t_1, x_3, t_1^+) G(x_3, t_1, x_2, t_2) dx_3 = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2). \quad (3.46) \end{aligned}$$

Analisando esse novo termo, vemos sua direta relação com o termo de troca. Assim essa equação representa a aproximação de Hartree-Fock.

As conclusões obtidas até aqui tiveram como ponto de partida a equação de movimento da função de Green para uma partícula, $G(x_1, x_2, t_1, t_2)$. Para ela, o termo de interação envolveu a função de Green para duas partículas, que, por sua vez, foi decomposta em soma de produtos de funções de uma partícula. Isso gerou descrições nos níveis das aproximações de Hartree e Hartree-Fock.

O processo deveria continuar iterativamente, isto é, estabelecendo a equação de movimento para a função de duas partículas, a qual envolveria, no termo de interação, uma função de Green de três partículas. Sucessivamente, essa ideia levaria a uma série infinita de equações acopladas que determinaria todas as interações capazes de afetar o movimento de uma partícula adicionada ao sistema.

Para lidar com isso, devemos procurar uma solução da forma:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - V_H + \phi \right] G(x_1, t_1, x_2, t_2) - \int \Sigma(x_1, t_1, x_3, t_3) G(x_3, t_3, x_2, t_2) dx_3 dt_3 = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (3.47)$$

em que ϕ é um potencial externo.

A ideia fundamental na equação acima é a introdução do operador *autoenergia* $\Sigma(x_1, t_1, x_3, t_3)$, definido de forma a incorporar todas interações. Sua interpretação física vem do fato, mostrado a seguir, de que os pólos da função de Green são deslocados em energia pelo valor de Σ . Como os pólos de G são ligados às excitações do sistema, então Σ representa a contribuição das interações para essas energias de excitação.

Para visualizar melhor isso, basta escrever a equação de movimento na forma matricial, passando de t para ω :

$$(\omega \mathbf{1} - \mathbf{H}_0 - \mathbf{V}) \mathbf{G} - \Sigma \mathbf{G} = \mathbf{1} \quad (3.48)$$

que implica:

$$\mathbf{G}^{-1} = (\omega \mathbf{1} - \mathbf{H}_0 - \mathbf{V} - \Sigma) \quad (3.49)$$

Na ausência de interações ficamos com:

$$\mathbf{G}_0^{-1} = (\omega \mathbf{1} - \mathbf{H}_0 - \mathbf{V}) \quad (3.50)$$

logo

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{G}_0^{-1} - \Sigma \quad (3.51)$$

como discutido anteriormente.

3.4 Autoenergia

A discussão anterior mostrou que a determinação da autoenergia é fundamental. Para estudá-la, retomaremos aqui a equação de movimento com um campo externo:

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - \phi(x_1, t_1) \right] G(x_1, t_1, x_2, t_2) \\ & + i \int v(x_1, x_3) \langle N | T[\psi^+(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_1, t_1) \hat{\psi}^+(x_2, t_2)] | N \rangle dx_3 \\ & = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) \end{aligned} \quad (3.52)$$

Doravante utilizaremos a seguinte notação mais compacta:

$$G(a, b) = G(x_a, t_a, x_b, t_b) \quad (3.53)$$

Vamos usar a seguinte relação, cuja dedução se encontra no apêndice A:

$$-\hbar \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} = G_2(1, 2, 3, 3^+) - G(1, 2)G(3, 3^+) \quad (3.54)$$

Tal relação é fundamental, pois nos permite escrever a função de Green de duas partículas $[G_2(1, 2, 3, 3^+)]$ em termos de funções de uma partícula. Podemos então escrever:

$$\begin{aligned} & i \int v(x_1, x_3)G(1, 2, 3, 3^+)dx_3 = \\ & i \int v(x_1, x_3)G(3, 3^+)dx_3G(1, 2) - i\hbar \int v(x_1, x_3)\delta(t_1 - t_3)\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)}dx_3dt_3 = \\ & -V_HG(1, 2) - i\hbar \int v(x_1, x_3)\delta(t_1 - t_3)\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)}dx_3dt_3 \quad (3.55) \end{aligned}$$

Acima, identificamos o primeiro termo com a expressão obtida para o potencial de Hartree. Quanto ao segundo termo, ele pode ser associado à autoenergia, definida inicialmente na equação de movimento 3.47:

$$\boxed{\int \Sigma(1, 3)G(3, 2)d[3] = i\hbar \int v(1, 3)\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)}d[3]} \quad (3.56)$$

Definimos agora a inversa da função de Green a partir da identidade:

$$\int G^{-1}(1, 3)G(3, 2)d[3] = \delta(1, 2) \quad \implies \quad \mathbf{G}^{-1}\mathbf{G} = \mathbf{1}, \quad (3.57)$$

que nos permite escrever:

$$\frac{\delta(\mathbf{G}^{-1}\mathbf{G})}{\delta \phi} = 0, \quad (3.58)$$

ou ainda:

$$\frac{\delta \mathbf{G}^{-1}}{\delta \phi} \mathbf{G} + \mathbf{G}^{-1} \frac{\delta \mathbf{G}}{\delta \phi} = 0. \quad (3.59)$$

Isto é:

$$\frac{\delta \mathbf{G}}{\delta \phi} = -\mathbf{G} \frac{\delta \mathbf{G}^{-1}}{\delta \phi} \mathbf{G}. \quad (3.60)$$

Com essa identidade, a derivada da função de Green pode ser reescrita como:

$$\boxed{\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} = - \int G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta \phi(3)} G(5, 2) d[4] d[5]}, \quad (3.61)$$

que, substituída na equação 3.56, leva a:

$$\int \Sigma(1, 3)G(3, 2)d[3] = i\hbar \int v(1, 3)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta \phi(3)} G(5, 2) d[3] d[4] d[5] \quad (3.62)$$

- note que o índice [3] é uma variável “muda” (está sendo integrado), vamos chamá-lo provisoriamente de [6]:

$$\int \Sigma(1, 3)G(3, 2)d[3] = i\hbar \int v(1, 6)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta \phi(6)} G(5, 2) d[4] d[5] d[6]. \quad (3.63)$$

O mesmo ocorre com o índice [5], chamá-lo-emos [3]:

$$\int \Sigma(1, 3)G(3, 2)d[3] = i\hbar \int v(1, 6)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 3)}{\delta \phi(6)} G(3, 2) d[3] d[4] d[6]. \quad (3.64)$$

Comparando agora diretamente os dois lados da igualdade em relação ao integrando $d[3]$, podemos associar:

$$\Sigma(1, 3) = -i\hbar \int v(1, 6)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 3)}{\delta \phi(6)} d[4] d[6]. \quad (3.65)$$

Renomeando os índices: [6]→[4], [4]→[3] e [3]→[2], temos finalmente:

$$\boxed{\Sigma(1, 2) = -i\hbar \int v(1, 4) G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(1, 3)}{\delta \phi(4)} d[3] d[4]} \quad (3.66)$$

Essa é uma expressão *formal* para a autoenergia. As quantidades que aparecem no integrando podem ser escritas em termos de uma quantidade de interpretação física direta: a interação coulombiana blindada. Para chegar a esse resultado, introduziremos uma série de definições na próxima seção.

3.5 Função Dielétrica (Blindagem)

3.5.1 Função de Resposta Dielétrica

Classicamente, a blindagem é definida em termos de uma constante dielétrica, de modo que podemos escrever:

$$V_{INT} \approx \frac{\phi_{EX}}{\epsilon} \quad (3.67)$$

em que ϕ_{EX} é o potencial blindado, e a blindagem é caracterizada por ϵ . Em teoria de muitos corpos é definida a *inversa* da resposta dielétrica como:

$$\epsilon^{-1}(x_1, t_1, x_2, t_2) = \frac{\delta V(x_1, t_1)}{\delta \phi(x_2, t_2)}. \quad (3.68)$$

Mas como temos:

$$\begin{aligned} V(x_1, t_1) &= \phi(x_1, t_1) + \int v(x_1, x_2) \rho(x_2, t_2) dx_2 \\ \delta V(x_1, t_1) &= \delta \phi(x_1, t_1) + \int v(x_1, x_2) \delta \rho(x_2, t_2) dx_2 \end{aligned} \quad (3.69)$$

em que ρ é a densidade de carga, e uma variação no potencial $\delta \phi$ gera uma mudança $\delta \rho$. Assim, aplicando na equação 3.68 temos:

$$\epsilon^{-1}(x_1, t_1, x_2, t_2) = \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) + \int v(x_1, x_3) \frac{\delta \rho(x_3, t_1)}{\delta \phi(x_2, t_2)} dx_3 \quad (3.70)$$

3.5.2 Interação Coulombiana Blindada

Sabemos que a interação coulombiana é reduzida pela blindagem, e definimos tal interação como:

$$W(x_1, t_1, x_2, t_2) = \int \epsilon^{-1}(x_1, t_1, x_3, t_3) v(x_3, x_2) \delta(t_3 - t_2) dx_3 dt_3, \quad (3.71)$$

que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\boxed{\mathbf{W} = \epsilon^{-1} \mathbf{v}} \quad (3.72)$$

3.5.3 Propagador de Polarização

Ainda apresentando definições, partindo da polarização clássica temos a seguinte relação:

$$\epsilon(x_1, t_1, x_2, t_2) = \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) - \int v(x_1, x_3) \delta(t_1 - t_3) P(x_3, t_3, x_2, t_2) dx_3 dt_3 \quad (3.73)$$

ou mais compactamente:

$$\epsilon = \mathbf{1} - \mathbf{vP} \quad (3.74)$$

Essas definições nos levam as seguintes consequências:

1.

$$\boxed{\epsilon \mathbf{W} = \mathbf{v}}, \quad (3.75)$$

obtida diretamente da equação 3.72.

2.

$$\boxed{\mathbf{W} = \mathbf{v} + \mathbf{vPW}} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \epsilon = \mathbf{1} - \mathbf{vP} \quad \epsilon \mathbf{W} &= \mathbf{v} \\ (\mathbf{1} - \mathbf{vP}) \mathbf{W} &= \mathbf{v} \\ \mathbf{W} - \mathbf{vPW} &= \mathbf{v} \\ \mathbf{W} &= \mathbf{v} + \mathbf{vPW} \end{aligned}$$

3.

$$\boxed{\epsilon = \mathbf{1} - \mathbf{v} \frac{\delta \rho}{\delta V}} \quad (3.77)$$

partindo da equação 3.70:

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1} &= \mathbf{1} + \mathbf{v} \frac{\delta \rho}{\delta \phi} \\ \epsilon^{-1} &= \mathbf{1} + \mathbf{v} \frac{\delta \rho}{\delta V} \cdot \frac{\delta V}{\delta \phi} \end{aligned}$$

Mas, da equação 3.68:

$$\epsilon^{-1} = \frac{\delta V(x_1, t_1)}{\delta \phi(x_2, t_2)}$$

Temos, assim:

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1} &= \mathbf{1} + \mathbf{v} \frac{\delta \rho}{\delta V} \epsilon^{-1} \\ \epsilon^{-1} \left(\mathbf{1} - \mathbf{v} \frac{\delta \rho}{\delta V} \right) &= \mathbf{1} \\ \epsilon &= \mathbf{1} - \mathbf{v} \frac{\delta \rho}{\delta V} \end{aligned}$$

Comparando com a definição de polarização (equação 3.74):

$$\mathbf{P} = \frac{\delta \rho}{\delta V} \quad (3.78)$$

Lembrando que a densidade ρ pode ser escrita em termos dos operadores de campo e, conseqüentemente, da função de Green, substituimos:

$$\frac{\delta \rho(x_1, t_1)}{\delta V(x_2, t_2)} \Rightarrow -i \frac{\delta G(x_1, t_1, x_1, t_1^+)}{\delta V(x_2, t_2)}$$

Logo:

$$P(1, 2) = i \int G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(3, 4)}{\delta V(2)} G(4, 1^+) d[3] d[4], \quad (3.79)$$

em que utilizamos a equação 3.61 para $\delta G/\delta V$.

Definimos agora a *função vertex*:

$$\Gamma(x_1, t_1, x_2, t_2, x_3, t_3) = \hbar \frac{\delta G^{-1}(x_1, t_1, x_2, t_2)}{\delta V(x_3, t_3)} \quad (3.80)$$

Podemos agora voltar à expressão para $\Sigma(1, 2)$, (equação 3.66):

$$\begin{aligned} \Sigma(1, 2) &= -i\hbar \int v(1, 4) G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(1, 3)}{\delta \phi(4)} d[3] d[4] \\ &= -i\hbar \int v(1, 4) G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(1, 3)}{\delta V(5)} \frac{\delta V(5)}{\delta \phi(4)} d[3] d[4] d[5] \\ &= -i\hbar \int v(1, 4) \epsilon^{-1}(5, 4) G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(1, 3)}{\delta V(5)} d[3] d[4] d[5] \end{aligned}$$

utilizando agora $\epsilon^{-1}\mathbf{v} = \mathbf{W}$ e $\epsilon(5, 4)v(4, 1) = W(1, 5)$, renomeando $[5] \rightarrow [4]$,

$$\Sigma(1, 2) = -i\hbar \int W(1, 4) G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(3, 2)}{\delta V(4)} d[3] d[4] \quad (3.81)$$

que é uma expressão similar a equação 3.66, porém aqui substituímos a interação coulombiana pela interação blindada, e a derivada em relação ao potencial externo pela interação total.

3.6 Equações de Hedin

Toda a análise feita até aqui pode ser resumida nas equações de Hedin:

- $$\Gamma(1, 2, 3) = \hbar \frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta V(3)} \quad (3.82)$$

- $$P(1, 2) = \frac{-i}{\hbar} \int G(1, 3) \Gamma(3, 4, 2) G(4, 1^+) d[3] d[4] \quad (3.83)$$

- $$\epsilon(1, 2) = \delta(1 - 2) - \int v(1, 3) P(3, 2) d[3] \quad (3.84)$$

- $$W(1, 2) = \int \epsilon^{-1}(1, 3) v(3, 2) d[3] \quad (3.85)$$

•

$$\Sigma(1, 2) = i \int W(1, 4)G(1, 3)\Gamma(3, 2, 4) d[3] d[4] \quad (3.86)$$

•

$$V(1) = \phi(1) - i \int v(1, 3)G(3, 3^+) d[3] \quad (3.87)$$

Essas equações são a solução para o problema de interação, e para que se tenha a solução iterativa, precisamos da função de Green de primeira ordem. Vamos então definir a função de Green não interagente:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - H(x_1) - V(1) \right] G_0(1, 2) = \hbar \delta(x - x_1) \delta(t - t_1) \quad (3.88)$$

e a iteração se dá da forma:

$$G^{-1}(1, 2) = G_0^{-1}(1, 2) - \Sigma(1, 2) \quad (3.89)$$

Retomando a equação 3.88 temos:

$$G_0^{-1}(1, 2) = \frac{1}{\hbar} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - H(x_1) - V(1) \right] \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (3.90)$$

tomando a derivada por $\delta V(3)$:

$$-\hbar \frac{\delta G_0^{-1}}{\delta V(3)} = \frac{\delta V(1)}{\delta V(3)} \delta(1, 2) \quad (3.91)$$

ou

$$\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1 - 2) \delta(1 - 3) \quad (3.92)$$

Podemos obter a polarização da seguinte forma:

$$P_0(1, 2) = \frac{-i}{\hbar} G_0(1, 2) G_0(2, 1^+) \quad (3.93)$$

e através da polarização temos a função dielétrica ϵ e a interação blindada W . Calculando agora uma primeira aproximação para $\Sigma(1, 2)$, segue que

$$\begin{aligned} \Sigma(1, 2) &\sim i \int W(1, 4)G(1, 3)\Gamma(3, 2, 4) d[3] d[4] \\ &= i \int W_0(1, 4)G_0(1, 3)\delta(3 - 2)\delta(3 - 4) d[3] d[4] \\ &\boxed{\Sigma(1, 2) = iW_0(1, 2)G_0(1, 2)}. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Essa aproximação é normalmente chamada G_0W_0 e é o passo inicial para um cálculo GW , e já apresenta, por si só, melhores resultados em comparação com cálculos DFT.

3.7 Implementação Numérica

Conforme discutido anteriormente, torna-se necessário resolver a equação de quasipartículas a seguir:

$$\left[\hat{T} + v_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\right] \psi^{QP}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E^{QP}) \psi^{QP}(\mathbf{r}') = E^{QP} \psi^{QP}(\mathbf{r}). \quad (3.95)$$

Dentro da aproximação GW, a autoenergia Σ deve ser obtida a partir de $\Sigma = iGW$. Explicitamente:

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = i \int \frac{1}{2\pi} dE' e^{-i\delta E'} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E - E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E') \quad (3.96)$$

Na implementação da metodologia, a aproximação mais usual para a função de Green (G) consiste em expandi-la em autofunções que são consideradas as próprias autofunções de um cálculo DFT, que serão denotadas pelo conjunto $\{|n\mathbf{k}\rangle\}$

$$G(\mathbf{k}) = \sum_{n\mathbf{k}} \frac{|n\mathbf{k}\rangle \langle n\mathbf{k}|}{E - E_{n\mathbf{k}}^{QP} - i\epsilon}, \quad (3.97)$$

com energia de excitação de quasipartículas calculada através da seguinte correção nos autovalores $E_{n\mathbf{k}}^{DFT}$ de Kohn-Sham:

$$E_{n\mathbf{k}}^{QP} = E_{n\mathbf{k}}^{DFT} - \langle n\mathbf{k} | v_{xc}^{DFT} | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k} | \Sigma(E_{n\mathbf{k}}^{QP}) | n\mathbf{k} \rangle, \quad (3.98)$$

que significa a substituição da energia de troca e correlação de um cálculo DFT pelo valor esperado do operador de autoenergia entre os estados de Kohn-Sham. Ainda na expressão 3.97, ϵ é um infinitesimal negativo para $E > E_{Fermi}$ e positivo para $E < E_{Fermi}$.

Como mencionado por Chacham et. al. [16], é muito importante que se inclua um grande número de estados no somatório a fim de se obter resultados numéricos mais precisos.

Por sua vez, a interação coulombiana que aparece em 3.95, é escrita como:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int d^3\mathbf{r} \epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega) v(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2), \quad (3.99)$$

sendo ϵ^{-1} a inversa da matriz dielétrica dinâmica e v a interação coulombiana.

A matriz dielétrica a partir da polarização dada pela equação 3.93 que, por sua vez, originou-se da aproximação de ordem zero para a função *vertex* dada pela equação 3.92. Essa aproximação é chamada de RPA (*Random Phase Approximation*).

Continuando, é importante notar que a interação $W(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q})/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ apresenta um comportamento importante no zeros de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$. De fato, há uma interpretação física para esse comportamento que pode ser vista pela relação entre o potencial interno, isto é, medido por $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, e o potencial externo:

$$\delta V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\delta\phi(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (3.100)$$

Se $\epsilon \rightarrow 0$ é possível ter um campo interno muito intenso mesmo para pequenos potenciais externos. No limite de ϵ nulo, ocorre o que se chama de oscilação de plasma, que são campos automantidos. Uma forma conhecida para o limite de alta frequência de $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ é:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{[\omega^2(q) - \omega_p^2] - \omega^2}, \quad (3.101)$$

em que $\omega(q)/\hbar$ é a frequência de plasma em um vetor de onda \mathbf{q} .

Ora, a parte imaginária da interação W é caracterizada por um forte pico que corresponde a uma excitação de plasma. Assume-se então a chamada *Plasmon Pole Approximation*: todos os pesos que aparecem em $\text{Im}[W]$ são trocados pela excitação na frequência de plasma. Por exemplo, escreve-se $\text{Im}\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \Lambda_q \delta(\omega - \omega_q)$ com parâmetros $\Lambda_q = \omega_q$ determinados pelo limite estático de ϵ^{-1} e regras da soma como:

$$\text{Re } \epsilon_q^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_q + \frac{\Omega_q^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_q^2(\mathbf{q})} \quad (3.102)$$

$$\int d\omega \omega \text{Im}\epsilon_q^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2 \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \frac{\rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{\rho(0)} \equiv -\frac{\pi}{2} \Omega_q^2. \quad (3.103)$$

4 Resultados

Passamos agora às aplicações do método GW. Primeiramente, apresentaremos dois cálculos em sistemas já bem descritos na literatura, a monocamada de nitreto de boro hexagonal e o diamante. Com eles, pretendemos testar a implementação do método GW que utilizamos, além de introduzir materiais que são diretamente relacionados com as aplicações originais propostas neste trabalho. Essas propostas dizem respeito à caracterização dos estados eletrônicos em novos materiais 2D obtidos a partir de camadas de grafeno e de nitreto de boro em regime de alta pressão. Nessas condições, um processo de rehibridização ocorre, resultando em ligações químicas do mesmo tipo daquelas encontradas no diamante.

4.1 Monocamada de Nitreto de Boro Hexagonal

A ligação entre boro e nitrogênio é, sob muitos aspectos, semelhante à ligação entre átomos de carbono - envolve o mesmo tipo e o mesmo número de elétrons de valência (oito elétrons em orbitais 2p), pois esses elementos são vizinhos na tabela periódica. Assim, o nitreto de boro cristaliza-se em estruturas semelhantes àsquelas formadas apenas por carbono: estruturas laminares de simetria hexagonal, como o grafite; e também outras semelhantes ao diamante, caracterizadas pela hibridização sp^3 ; fulerenos e nanotubos. O nitreto de boro hexagonal(h-BN) pode ser esfoliado, gerando sistemas com uma, duas ou número arbitrário de camadas.

Selecionamos como primeiro teste para nossos cálculos GW a monocamada de nitreto de boro hexagonal. Além do fato de já existirem cálculos GW para esse sistema, que podemos usar como referência para validar e aferir nossa metodologia, o h-BN é, por si só, um material com propriedades interessantes e que tem sido extensivamente estudado nos últimos anos. Assim, sendo planar e isolante - o valor experimental de seu gap de energia é 5.971 eV [17] -, o h-BN constitui um substrato adequado para a construção de dispositivos baseados em grafeno ou materiais correlatos. Por exemplo, mobilidades altas são observados em grafeno sobre h-BN [18]. Além disso, a existência de uma orientação relativa entre o grafeno e o h-BN leva à formação de padrões de Moiré. Existe uma diferença inferior a 2% entre os parâmetros de rede do h-BN e do grafeno. Nessas estruturas, o grafeno fica submetido a um potencial periódico gerado pelo substrato. Uma série de efeitos físicos emerge dessa situação, como o aparecimento de novos cones de Dirac [19] [20], singularidades de van Hove [21], e modulação das propriedades do grafeno [22], especialmente na presença de defeitos no h-BN [23].

A estrutura da monocamada de h-BN é mostrada na Figura 4. Realizamos um cálculo DFT dentro da aproximação GGA, com uma base formada por ondas planas

definida por um raio de corte de 400 eV. Utilizamos a implementação contida no programa VASP. Obtivemos um parâmetro de rede $a = 2.506\text{\AA}$, em ótimo acordo com outros cálculos [24], e com valor experimental obtidos via difração de raios X (2.504\AA) [25]. A caracterização dos estados eletrônicos foi feita através de um cálculo de estrutura de bandas cujo resultado é mostrado na Figura 5. Observa-se um gap de energia direto no ponto K, cujo valor é 4.53 eV, quase 1.5 eV menor em relação ao valor experimental. Percebe-se então a anteriormente discutida falha da abordagem DFT com funcionais LDA ou GGA para descrever os efeitos de troca e correlação.

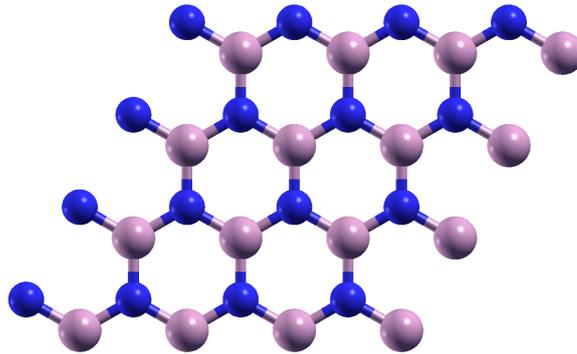


Figura 4 – Geometria do nitreto de boro hexagonal.

Como é a descrição GW para esse mesmo sistema? Para responder a essa pergunta, realizamos cálculos usando o programa VASP. Um aspecto crítico em cálculos GW, como discutido anteriormente na metodologia, refere-se ao número de estados usados na expansão da função de Green, que por sua vez é usada na determinação da autoenergia. Para analisar esse aspecto, realizamos cálculos com número de estados distintos, colocado como parâmetro de entrada, acrescentando o número de bandas desocupadas, até alcançarmos a convergência no *gap* de energia, como mostra a Tabela 1. Percebe-se uma variação de 0.39 eV quando se passa de 64 para 160 bandas. A partir desse número, não se observa mais variações dentro de 0.01 eV.

Tabela 1 – Aumento do *gap* em relação ao número de bandas

| Número de Bandas | Gap via GW no Ponto K |
|---------------------------|-----------------------|
| 64 | 6.09 eV |
| 96 | 6.28 eV |
| 160 | 6.48 eV |
| 200 | 6.48 eV |
| 500* | 6.48 eV |
| *passo único nos cálculos | |

Utilizando, assim, 160 bandas no cálculo, obtivemos a estrutura de bandas mostrada na Figura 5, que evidencia a abertura do *gap* de energia até o valor experimental (dentro

de 9%). A Figura 6 mostra um cálculo GW de referência, realizado por S. Louie et. al. [26], a partir de um outro código (*BerkeleyGW + Quantum Espresso*), que também faz a expansão em ondas planas. A comparação com nossos resultados, tanto para o gap de energia (diferença de 8%) como para o formato geral das bandas, mostra a adequação de nossa metodologia. Embora bem mais adequada para se tratar estados excitados, a aplicação metodologia tem um alto custo computacional, dependente do número de bandas, tanto de memória quanto de processamento. Podemos dizer que, em média, para os materiais estudados os cálculos GW exigiram 40 vezes mais memória nos cálculos e demoram um tempo 50 vezes maior para serem concluídos, em comparação aos cálculos DFT.

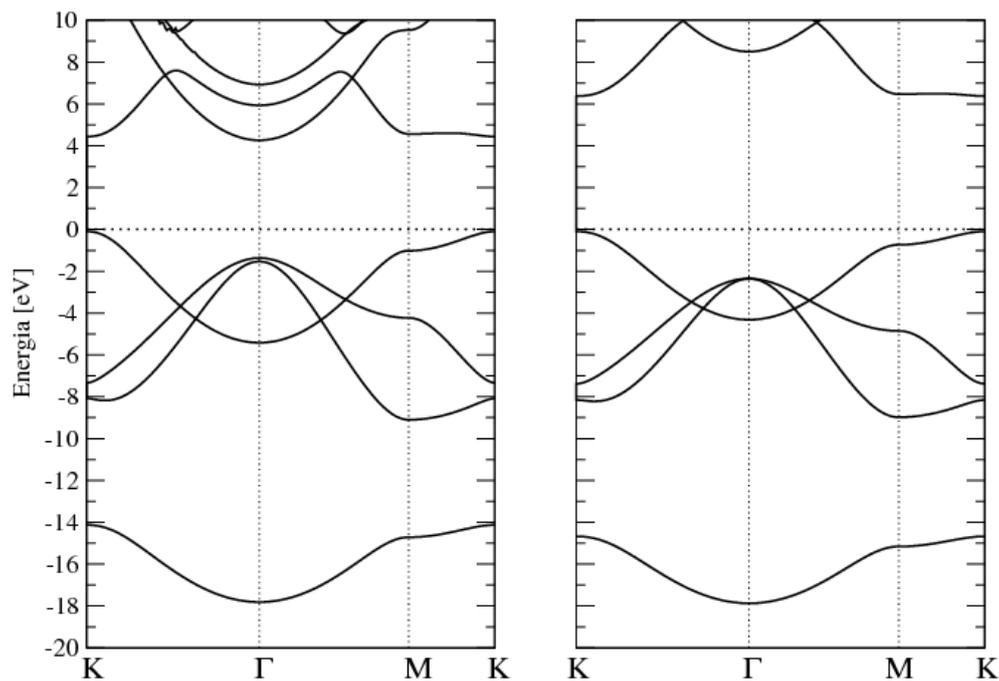


Figura 5 – Estruturas de bandas calculadas para o h-BN. À esquerda utilizando o DFT(GGA), e à direita o resultado GW, mostrando a abertura do *gap* de energia.

Passamos a seguir para um segundo teste de nossa metodologia, o diamante.

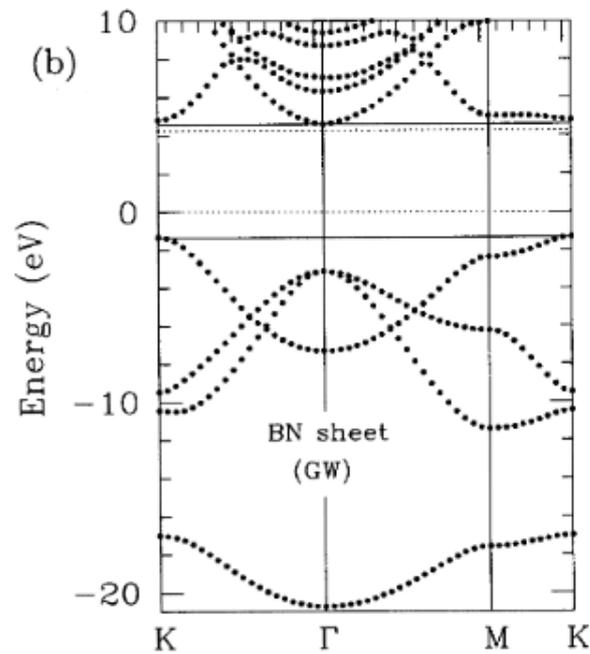


Figura 6 – Estrutura de bandas GW do **h-BN**, extraída da referência [26]

4.2 Diamante

O diamante é a fase sólida do elemento carbono mais estável em pressões e temperaturas altas. Estruturalmente, é descrito por meio de uma célula primitiva do tipo cúbica de face centrada (fcc) com uma base de dois átomos. Alternativamente, pode ser vista como duas redes interpenetrantes do tipo fcc, uma deslocada da outra ao longo da diagonal do cubo por um quarto do comprimento da aresta ($a/4$). A Figura 7 ilustra a estrutura que define a rede do diamante.

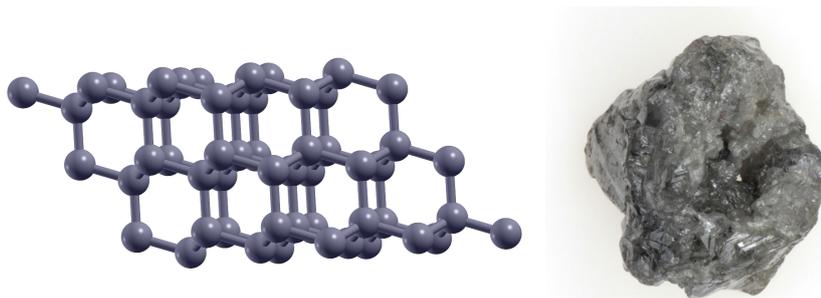


Figura 7 – Geometria do diamante à esquerda e figura ilustrativa de um diamante à direita.

Do ponto de vista eletrônico, o diamante apresenta um *gap* indireto de 5.47 eV, e um *gap* direto de energia no ponto Γ de 7.09 eV, que tomaremos como referência. A introdução de certos defeitos em sua estrutura pode levar a sistemas de grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico como de aplicações.

Como fica a descrição estrutural e eletrônica do diamante dentro dos formalismos DFT e GW? É sabido que a abordagem DFT subestima o *gap* de energia do diamante em

torno de 23%. De fato, isso fica nítido na Figura , que mostra a estrutura de bandas desse material, obtida a partir da implementação do DFT contida no programa VASP.

A base de ondas planas empregada na expansão dos orbitais de Kohn-Sham foi definida com uma energia de corte de 500 eV. O *gap* de energia é menor por 1.52 eV, em relação ao valor experimental de 7.09 eV, uma diferença de 22%. Quanto aos parâmetros estruturais, a concordância é bastante boa com os resultados experimentais: as ligações C-C têm comprimento 1.34Å, o que leva a um parâmetro de rede $a = 1.785\text{Å}$, que concorda com o valor experimental dentro de 1%.

Cálculos GW foram feitos usando o código VASP. Foram utilizadas 168 bandas na expansão da função de Green, número suficiente para se alcançar a convergência no *gap* de energia. As forças obtidas ficaram dentro do critério de convergência do cálculo DFT, indicando não haver correções importantes na geometria - como vimos, a descrição estrutural já é satisfatória com esse nível de teoria. No entanto, significativas correções foram obtidas na caracterização eletrônica. A Figura 8 mostra a estrutura de bandas resultante do cálculo GW, na qual o *gap* direto de energia é de 7.09 eV, bastante próximo do resultado experimental. Como verificação da correção de nossos resultados, apresentamos, na Figura 9, como referência, um cálculo GW reportado na literatura para esse mesmo sistema. Tanto o formato das bandas como o *gap* de energia em Γ são semelhantes, lembrando que os caminhos tomados não foram os mesmos.

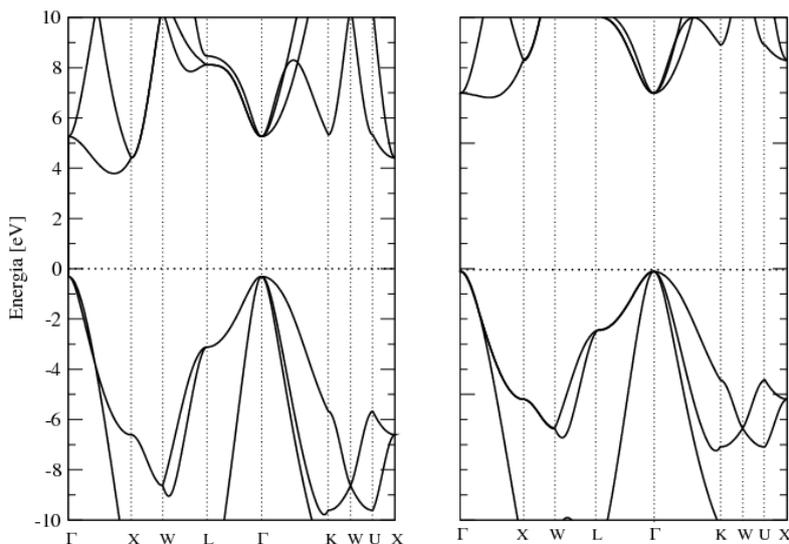


Figura 8 – Estrutura de bandas calculada com DFT à esquerda, e com GW à direita.

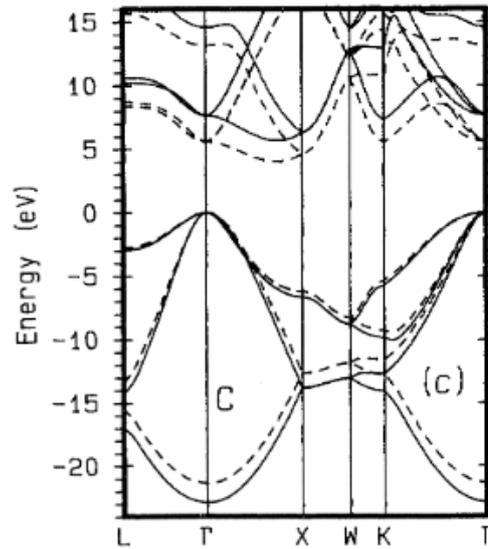


Figura 9 – Estrutura de bandas calculada com DFT pontilhada e via GW em linhas contínuas. Figura extraída da referência [27].

4.3 Diamondol

Como primeira aplicação original, apresentamos agora os resultados GW para uma nova nanoestrutura 2D chamada de diamondol.

4.3.1 Motivação experimental

Os resultados experimentais [28] que motivaram a proposta do diamondol são baseados na manipulação mecânica e medida de resposta elétrica de bicamadas de grafeno através de microscopias de força atômica e força elétrica. A montagem é ilustrada na Fig. 10. A ponta do microscópio de força atômica exerce força sobre a amostra. Um campo elétrico entre a sonda e o substrato existe durante o processo, e cargas podem ser transferidas para a bicamada de grafeno. Em seguida, um experimento é feito para quantificar esse efeito. Nele, a ponta do microscópio é aproximada da amostra, e a frequência de sua vibração é medida; essa frequência é proporcional à quantidade de carga transferida.

A Fig. 10(b) mostra um gráfico da frequência em função da força aplicada para monocamada e bicamada de grafeno. Para a monocamada, a quantidade de carga é insensível à força aplicada - a curva reduz-se a uma reta constante. O comportamento da bicamada é muito distinto, apresentando um decaimento monotônico que indica uma transição para um estado não condutor. O mesmo resultado é obtido quando a bicamada é substituída por um sistema formado por algumas camadas de grafeno.

A fim de explicar toda a fenomenologia, foi proposta a ideia de que grupos químicos oriundos do ambiente, como grupos -OH, podem existir próximos à superfície da amostra e/ou na ponta do microscópio. Esses grupos podem se ligar à primeira camada, fazendo

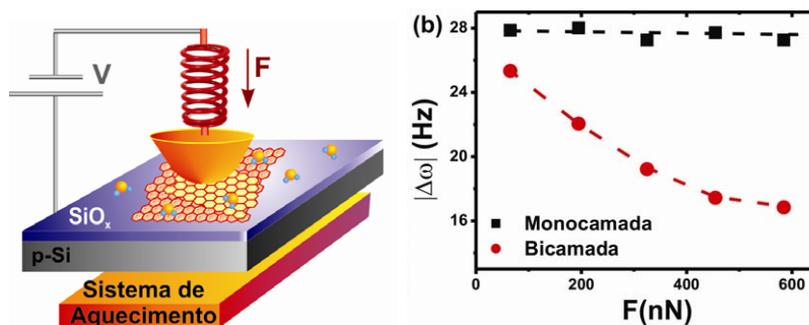


Figura 10 – Na figura temos à esquerda a imagem representativa da aplicação de força em um microscópio AFM e à direita a resposta em frequência da sonda de AFM à injeção de carga. [29]

com que os átomos de carbono ali presentes adquiram uma hibridização com caráter sp^3 , o que facilita a ligação dessa camada com a inferior. O resultado é uma nova nanoestrutura com propriedades semicondutoras. Os sistemas inicial e final, isto é, após a rehibridização completa, são mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

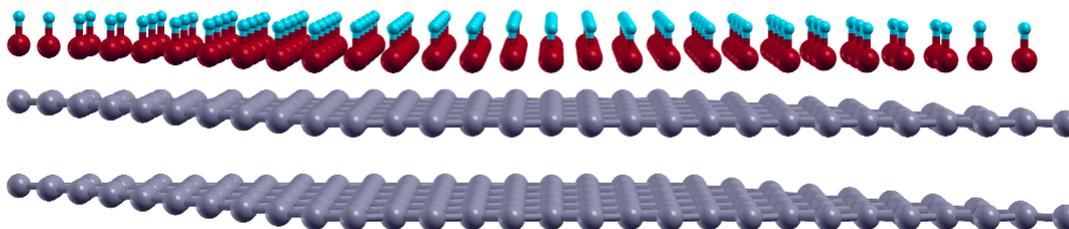


Figura 11 – Bicamada de grafeno na presença do grupo funcional -OH

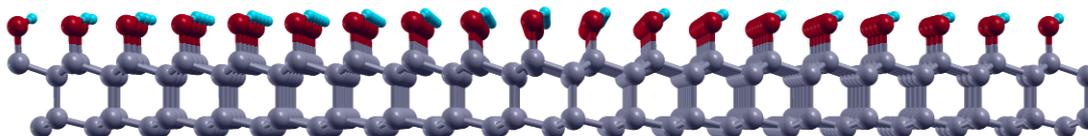


Figura 12 – Geometria do diamondol

Sem a presença dos grupos químicos, a ligação intercamadas exigiria uma pressão muito além da que poderia ser exercida nas condições experimentais. Um novo experimento foi proposto para comprovar essa hipótese, que consistia na realização das medidas com o sistema aquecido a temperatura de 120°C . Isso eliminaria em grande parte moléculas adsorvidas que pudessem fornecer os grupos químicos importantes para a reação. De fato, medidas feitas para bicamadas em temperaturas altas [28] mostraram uma grande redução do efeito semicondutor, isto é, a injeção de carga sob aplicação de força foi consideravelmente inibida como mostra a figura 13.

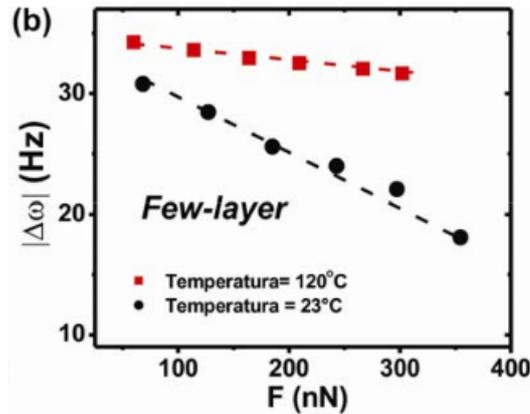


Figura 13 – Aplicação de força em poucas camadas de grafeno para diferentes temperaturas. [29]

4.3.2 Caracterização Estrutural

Realizamos cálculos DFT e GW de relaxação de geometria para o diamondol. A célula primitiva é hexagonal e composta por quatro átomos de carbono, um átomo de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Ambas metodologias fornecem um parâmetro de rede $a = 2.564\text{Å}$, com comprimentos de ligação C-O e O-H de 1.436Å e 0.995Å , respectivamente. As ligações C-C valem 1.659Å .

4.3.3 Caracterização Eletrônica

A caracterização eletrônica do diamondol foi reportada na literatura [28] através de cálculos DFT na aproximação GGA para o funcional de troca e correlação. Além disso, fez-se uso de uma base de pseudo-orbitais atômicos de alcance limitado para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Inicialmente, reproduzimos esses resultados DFT-GGA, porém usando uma base de ondas planas (implementação VASP) definida por um raio de corte de 400 eV . A estrutura de bandas assim obtida é mostrada na Fig. 14, e caracteriza o diamondol como um semicondutor ferromagnético. De fato, existe um *gap* de energia, e o sistema apresenta um momento magnético de $1\ \mu_B$. Na figura, as duas componentes de spin são representadas por linhas vermelhas e pretas. Para uma das componentes (em preto), há um *gap* indireto de 3.89 eV , e para a outra uma *gap* direto no ponto Γ de 0.88 eV . As bandas ocupada e desocupada mais próximas ao nível de Fermi (localizado na origem do eixo de energia) podem ser entendidas como oriundas da rede 2D de ligações pendentes que existem nos átomos de carbono da camada inferior que estão em uma geometria tetraédrica, típica de hibridização sp^3 , porém com coordenação 3 ao invés de 4. Não fosse pelo aparecimento dessas bandas, o sistema teria um *gap* de energia alto ($> 3.8\text{ eV}$), esperado para estruturas de carbono do tipo diamante.

Quais correções o GW introduz nessa descrição? A resposta está nos resultados de nossos cálculos apresentados na estrutura de bandas da Fig. 14. As bandas spin polarizadas

próximas ao nível de Fermi ainda são presentes, o que mantém a descrição do diamondol como um semicondutor ferromagnético, porém, desta vez, com um *gap* de energia de 0.25 eV. Curioso notar que esse valor é menor que o obtido pelo método DFT(0.88 eV) que, como visto, tende a subestimar os *gaps* de energia. No entanto, a natureza dessas bandas vem da ordem magnética que é levada em conta no método DFT. A correção GW responsável pelo aumento do *gap* ainda está presente se olharmos para a diferença de energia (o *gap*) entre outras bandas. Por exemplo, o *gap* de energia para as bandas da componente de *spin* maioritária, representas por linhas pretas, assume agora o valor 4.80 eV onde via DFT havíamos obtido 3.89 eV.

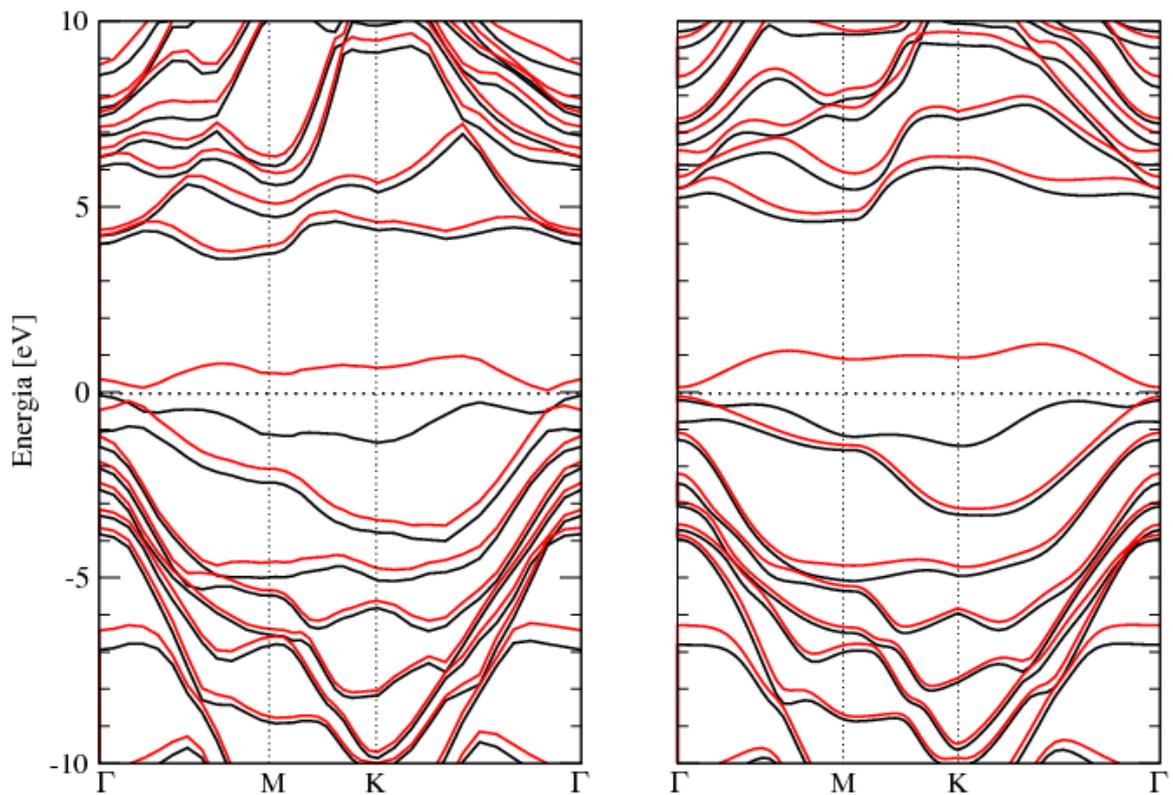


Figura 14 – À esquerda estrutura de bandas calculada DFT e à direita com o GW para o diamondol.

Assim, concluímos que uma caracterização precisa do diamondol realmente exige um nível de teoria que fique acima do DFT. Porém, de forma qualitativa (ou semi quantitativa), as descrições coincidem: o diamondol é um semicondutor ferromagnético, o que explica a diminuição da eficiência na injeção de carga com a pressão no experimento AFM-EFM.

4.4 Bonitrol

Como segunda aplicação do método GW, consideramos o bonitrol, nanoestrutura 2D formado a partir da aplicação de pressão em bicamadas de hBN

4.4.1 Motivação experimental

O experimento [30] que motivou esse trabalho é muito semelhante ao que levou à proposta do diamondol. Trata-se do mesmo arranjo experimental - medidas baseadas nas técnicas AFM e EFM -, porém o sistema investigado era camadas de hBN. Diferentemente do grafeno, o hBN é um isolante, como descrito anteriormente, e a questão era saber como ele se comportava sob pressão.

Os resultados experimentais foram muito distintos do caso do diamondol, e são sumarizados na Fig. 15 [30]: para poucas camadas de h-BN, observou-se que a eficiência da injeção de carga era uma função monotônica crescente da força aplicada, ao passo que a monocamada de h-BN apresentava-se insensível à força. Assim como no caso do diamondol, quando o experimento era feito em temperaturas altas o suficiente para que não mais houvesse moléculas adsorvidas nas superfícies, a injeção de carga passava a ter uma variação bem pequena em relação à força aplicada.

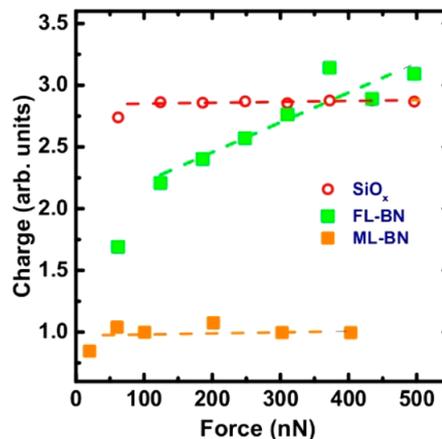


Figura 15 – Em verde o aumento da injeção de carga com o aumento da força para o *flake* de h-BN, e constante para a monocamada em alaranjado [30].

As Figuras 16 e 17 mostram as configurações inicial e final (após completa relaxação estrutural em cálculos DFT-GGA) propostas para explicar a fenomenologia descrita. Os átomos de oxigênio ficam ligados aos átomos de Boro da camada superior, pois não há estrutura estável se a ligação fosse feita com os átomos de nitrogênio. A formação de ligações intercadas, facilitadas pela presença de grupos químicos, foi proposta como mecanismo de formação de uma nova nanoestrutura 2D, o bonitrol, mostrado na Fig. 17.

A relaxação de geometria foi feita em uma célula primitiva do mesmo tipo usada no cálculo do diamondol, com 6 átomos no total, dois de nitrogênio, dois de boro, um

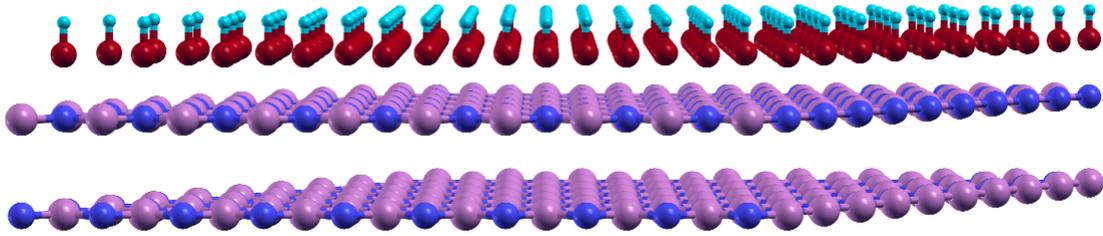


Figura 16 – Bicamada de h-BN na presença do grupo funcional -OH

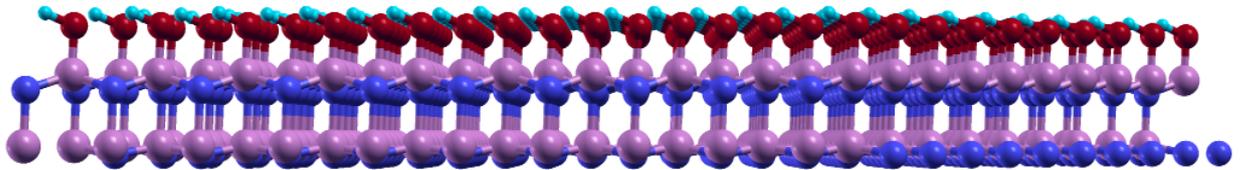


Figura 17 – Geometria do bonitrol

oxigênio e um hidrogênio. Para o bonitrol obtivemos uma distância de 1.511Å na ligação N-B, 1.440Å na ligação B-O e 1.006Å na ligação O-H. O parâmetro de rede obtido foi de $a = 2.560$.

Os cálculos mostraram ainda a existência de bandas dispersivas que cruzavam o nível de Fermi, indicando que o material poderia, de fato, justificar as observações experimentais. Essa caracterização eletrônica e as correspondentes correções GW serão apresentadas na próxima seção.

4.4.2 Caracterização Eletrônica do Bonitrol

Inicialmente, reproduzimos, usando a implementação VASP (ondas planas) do DFT-GGA, os cálculos originais [30] feitos com o código SIESTA (base local) relativos ao bonitrol. Nossa base de ondas planas era definida com um corte de energia de 400 eV. Obtivemos a estrutura de bandas apresentada na Fig. 18. Ficam nítidas na figura as bandas dispersivas que cruzam o nível de Fermi, localizado na origem do eixo de energia. Essas bandas, assim como no caso das bandas próximas ao nível de Fermi do caso do diamondol, são predominantemente localizadas nas ligações pendentes que ficam nos átomos de nitrogênio. O fato de haver uma rede 2D delas e de estarem relativamente próximas faz com que a dispersão das bandas não seja pequena. O sistema é magnético, com momento magnético $1\mu_B$, e a polarização de spin é representada na figura pelo uso de duas cores, vermelha e preta, para distinguir as duas componentes de spin.

Novamente, fazemos a pergunta: Como fica a descrição GW do mesmo sistema? A resposta está na Fig. 18, e indica uma importante correção. No topo da faixa de valência, há agora uma inversão, em relação ao cálculo DFT, entre duas bandas com polarizações de

spin distintas. Isso não muda qualitativamente a explicação do experimento, pois há ainda os estados dispersivos que garantem o aumento da eficiência na injeção de carga. Mas na descrição GW o bonitrol apresenta a propriedade de meia metalicidade - é condutor para uma componente de spin e isolante para outra, visto que nesse somente uma componente de *spin*(vermelha) cruza o nível de Fermi. Na outra componente de *spin*(preta) há um *gap* de energia indireto do ponto Γ para o ponto M de 4.62 eV.

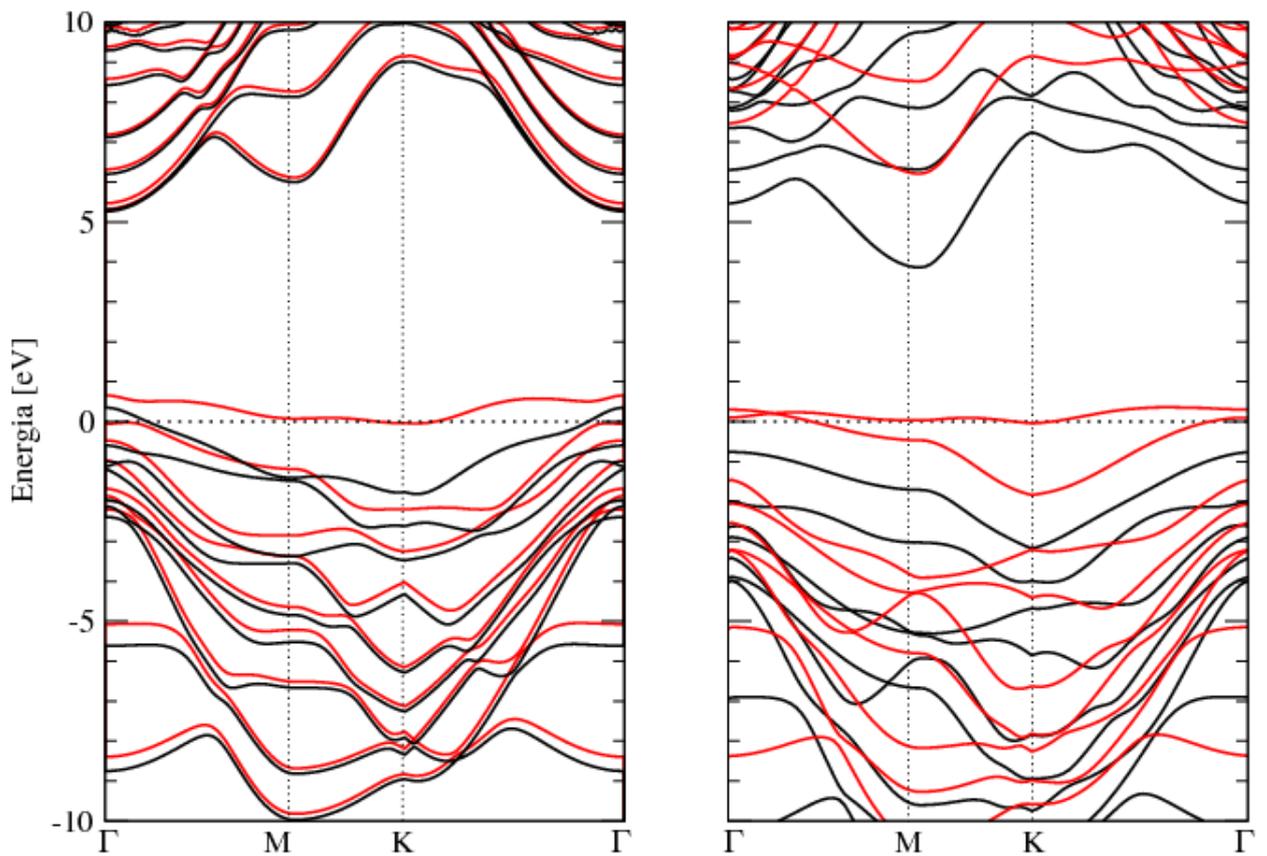


Figura 18 – Estrutura de bandas calculada via DFT à esquerda e via GW à direita para o bonitrol.

4.4.3 Bonitrano

Em seguida, investigamos também uma segunda estrutura reportada no material suplementar do trabalho original [30], que é formada pela ligação de radicais -H com os átomos de nitrogênio, nomeada *bonitrano*. Relaxamos a geometria, mostrada na Fig. 19, e realizamos o cálculo de estrutura de bandas. O resultado é mostrado na Fig. 20. Nesse caso, a rede de ligações pendentes fica agora predominantemente localizada nos átomos de Boro da camada inferior. Por isso, os estados dispersivos que cruzam o nível de Fermi encontram-se agora no fundo da faixa de condução, e não no topo da faixa de valência, como antes.

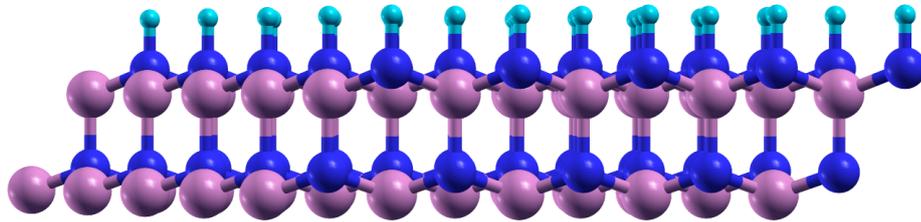


Figura 19 – Geometria do bonitrano.

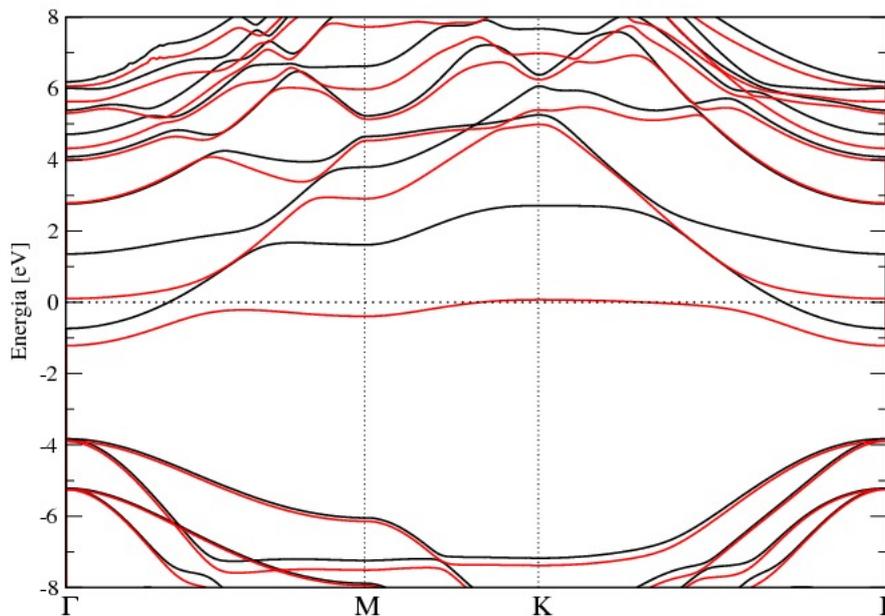


Figura 20 – Estrutura de bandas do bonitrano.

4.4.4 Tricamada de bonitrol

Um outro ponto a ser discutido é o sistema tri-camada de h-BN nas condições experimentais anteriores. A relaxação estrutural feita nos mesmos moldes que anteriormente levava a formação do bonitrol [30] levou à estrutura mostrada na Figura 21. Duas camadas de h-BN sofrem o processo de rehibridização em presença dos grupos -OH, formando uma estrutura tipo bonitrol; porém, a terceira camada mantém-se plana e a uma distância de Van der Waals do sistema reestruturado. A estrutura de bandas GW, Figura 22, mostra as duas componentes de *spin* cruzando o nível de Fermi, e não somente uma como no bonitrol. Além disso, nota-se que existe uma superposição das bandas da monocamada h-BN com a do bonitrol.

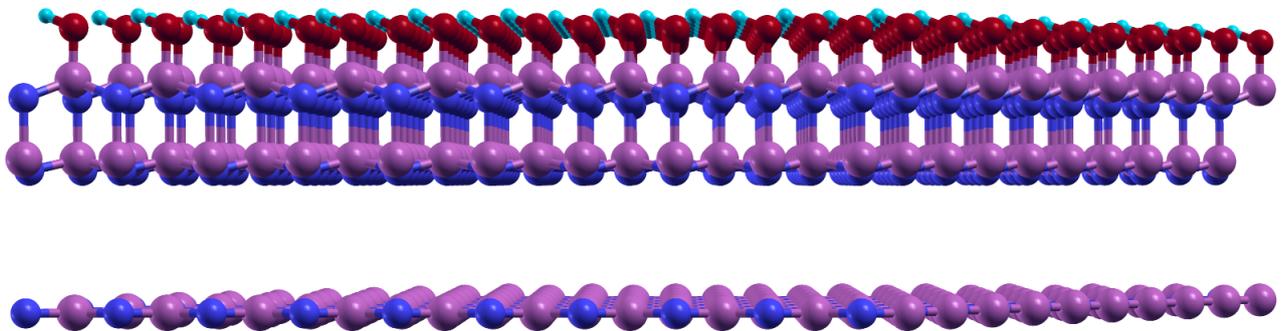


Figura 21 – Geometria do bonitrol sobre uma camada de h-BN.

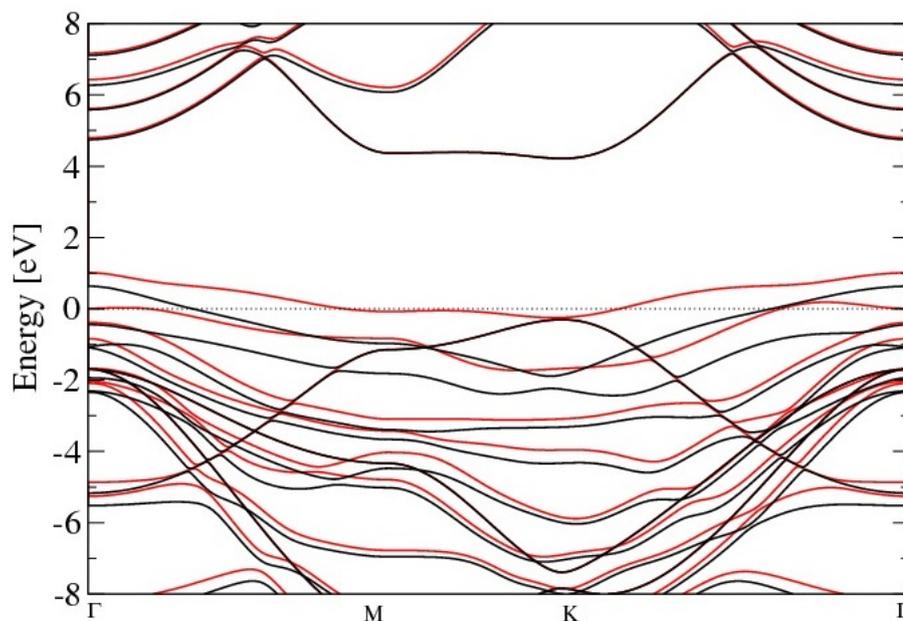


Figura 22 – Estrutura de bandas calculada com GW para a tricamada de bonitrol.

5 Conclusões

Foi possível mostrar neste trabalho um tratamento alternativo à teoria do funcional da densidade. A teoria GW foi apresentada de forma sucinta, de modo a embasar nossa discussão sobre cálculos (e correção) de *gaps* de energia. A comparação de nossos cálculos com materiais já presentes na literatura nos dá segurança no trabalho realizado e foi, de fato, um passo essencial para nossos estudos. Em particular, mostramos que o bonitrol pode apresentar um efeito de meia metalicidade, fato que não aparece em uma abordagem DFT. Além disso, a utilização do GW foi essencial para a descrição do *gap* de energia do diamondol, e as correções foram fundamentais tanto em relação à posição das bandas decorrentes da rede de ligações pendentes e que determinam as propriedades de baixa energia, como para aquelas advindas de estados com hibridização sp^3 , típicas do diamante.

Mencionamos que a descrição precisa das propriedades de novos materiais não se limita ao formalismo GW. Por exemplo, para a determinação de espectros óticos, faz-se necessário a inclusão de efeitos excitônicos. Isso é feito tendo o GW como ponto de partida e avançando na metodologia através da equação de Bethe-Salpeter.

Conhecer as limitações de cada metodologia (DFT e GW) se mostrou de grande importância, e saber como aplicar corretamente cada uma delas, nos proporciona um ferramental adequado tanto para propor, quanto pra descrever experimentos, como feito nesse trabalho com os novos materiais diamondol e bonitrol.

Referências

- [1] W. Kohn *et al.*, “W. kohn and lj sham, phys. rev. 140, a1133 (1965).,” *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965. Citado na página 13.
- [2] L. Hedin, “New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem,” *Physical Review*, vol. 139, no. 3A, p. A796, 1965. Citado na página 13.
- [3] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, p. 5390, 1986. Citado na página 13.
- [4] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “First-principles theory of quasiparticles: calculation of band gaps in semiconductors and insulators,” *Physical review letters*, vol. 55, no. 13, p. 1418, 1985. Citado na página 13.
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, p. 162, 1985. Citado na página 14.
- [6] A. C. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Physical review letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006. Citado na página 14.
- [7] K. Burke and L. O. Wagner, “Dft in a nutshell,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, no. 2, pp. 96–101, 2013. Citado na página 17.
- [8] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992. Citado na página 17.
- [9] F. P. Rosselli, “Nova abordagem para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de kohn-sham e sua aplicação para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros,” *Tese de Doutorado*, 2006. Citado na página 18.
- [10] R. Godby, M. Schlüter, and L. Sham, “Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 37, no. 17, p. 10159, 1988. Citado na página 19.
- [11] R. Powell and W. Spicer, “Optical properties of nio and coo,” *Physical Review B*, vol. 2, no. 6, p. 2182, 1970. Citado na página 21.

- [12] R. Courths and S. Hüfner, “Photoemission experiments on copper,” *Physics Reports*, vol. 112, no. 2, pp. 53–171, 1984. Citado na página 21.
- [13] R. Cohen, W. Pickett, and H. Krakauer, “First-principles phonon calculations for the $2 \times 2 \times 4$,” *Physical review letters*, vol. 62, no. 7, p. 831, 1989. Citado na página 21.
- [14] S. Saito and M. L. Cohen, “Jellium-model calculation for dimer decays of potassium clusters,” *Physical Review B*, vol. 38, no. 2, p. 1123, 1988. Citado na página 21.
- [15] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009. Citado na página 22.
- [16] H. Chacham, X. Zhu, and S. G. Louie, “Pressure-induced insulator-metal transitions in solid xenon and hydrogen: A first-principles quasiparticle study,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, p. 6688, 1992. Citado na página 38.
- [17] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,” *Nature materials*, vol. 3, no. 6, p. 404, 2004. Citado na página 41.
- [18] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 10, p. 722, 2010. Citado na página 41.
- [19] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, and B. J. LeRoy, “Emergence of superlattice dirac points in graphene on hexagonal boron nitride,” *Nature Physics*, vol. 8, no. 5, p. 382, 2012. Citado na página 41.
- [20] C.-H. Park, L. Yang, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “New generation of massless dirac fermions in graphene under external periodic potentials,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 12, p. 126804, 2008. Citado na página 41.
- [21] B. Hunt, J. Sanchez-Yamagishi, A. Young, M. Yankowitz, B. J. LeRoy, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero, *et al.*, “Massive dirac fermions and hofstadter butterfly in a van der waals heterostructure,” *Science*, p. 1237240, 2013. Citado na página 41.
- [22] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and B. J. LeRoy, “Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride,” *Nature materials*, vol. 10, no. 4, p. 282, 2011. Citado na página 41.

- [23] M. Matos, H. Chacham, *et al.*, “Graphene–boron nitride superlattices: the role of point defects at the bn layer,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 16, p. 165705, 2014. Citado na página 41.
- [24] B. Arnaud, S. Lebegue, P. Rabiller, and M. Alouani, “Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride,” *Physical review letters*, vol. 96, no. 2, p. 026402, 2006. Citado na página 42.
- [25] V. Solozhenko, G. Will, and F. Elf, “Isothermal compression of hexagonal graphite-like boron nitride up to 12 gpa,” *Solid state communications*, vol. 96, no. 1, pp. 1–3, 1995. Citado na página 42.
- [26] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems,” *Physical review B*, vol. 51, no. 11, p. 6868, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.
- [27] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, “Quasiparticle band-structure calculations for c, si, ge, gaas, and sic using gaussian-orbital basis sets,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 24, p. 17791, 1993. Citado na página 46.
- [28] A. P. Barboza, M. H. Guimaraes, D. V. Massote, L. C. Campos, N. M. Barbosa Neto, L. G. Cancado, R. G. Lacerda, H. Chacham, M. S. Mazzoni, and B. R. Neves, “Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 27, pp. 3014–3017, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 46, 47 e 48.
- [29] A. P. Barbosa, “Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por microscopia de varredura por sonda,” *Tese de Doutorado*, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- [30] A. P. Barboza, M. J. Matos, H. Chacham, R. J. C. Batista, A. B. de Oliveira, M. S. Mazzoni, and B. R. Neves, “Compression induced modification of boron nitride layers: a conductive two-dimensional bn compound,” *ACS nano*, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 50, 51, 53 e 54.
- [31] M. Gell-Mann and F. Low, “M. gell-mann and f. low, phys. rev. 84, 350 (1951).,” *Phys. Rev.*, vol. 84, p. 350, 1951. Citado na página 64.
- [32] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, “Slater half-occupation technique revisited: the lda-1/2 and gga-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors,” *Aip Advances*, vol. 1, no. 3, p. 032119, 2011. Citado na página 67.
- [33] L. Zhong, M. Kim, X. Wang, and A. Freeman, “Overlayer-induced anomalous interface magnetocrystalline anisotropy in ultrathin co films,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 15, p. 9770, 1996. Citado na página 67.

Apêndices

APÊNDICE A – Demonstração da relação entre funções de Green de dois corpos e de um

Seja:

$$\hat{\psi}_H(t) = \left[T \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{\phi}(t_3) dt_3 \right) \right] \hat{\psi}_0 \left[T \exp \left(\frac{-i}{\hbar} \int_0^t \hat{\phi}(t_3) dt_3 \right) \right] \quad (\text{A.1})$$

em que o campo externo é dado por:

$$\hat{\phi} = \int dx_3 \phi(x_3, t) \hat{\psi}_0^+(x_3, t) \hat{\psi}_0(x_3, t) \quad (\text{A.2})$$

e $\hat{\psi}_0(x, t)$ são os operadores de campo definidos na seção 2.2; que são solução da equação de movimento não perturbada ($\phi = 0$):

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_0 = [H_{\phi=0}, \hat{\psi}_0] \quad (\text{A.3})$$

isto é, são também operadores de Heisenberg não perturbados. O estado fundamental pode ser escrito como:

$$|N\rangle = \frac{T \exp \left(\frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 \hat{\phi}(t_3) dt_3 \right) |N_I, -\infty\rangle}{\langle N_I, -\infty | N \rangle} \quad (\text{A.4})$$

onde $|N_I, -\infty\rangle$ é o estado fundamental sem a aplicação da perturbação, que é o mesmo de estado fundamental na notação de Heisenberg ($|N_H^0\rangle$). Podemos escrever então a função de Green, para qualquer ordenamento temporal como:

$$G(1, 2) = \frac{1}{i} \frac{\langle N_H^0 | T [\hat{S} \hat{\psi}_0(1) \hat{\psi}_0^+(2)] | N_H^0 \rangle}{\langle N_H^0 | \hat{S} | N_H^0 \rangle} \quad (\text{A.5})$$

onde temos:

$$\hat{S} = T \exp \left(\frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\psi}(t_3) dt_3 \right) \quad (\text{A.6})$$

Tomemos por exemplo o ordenamento temporal com $t_1 \geq t_2$

$$\begin{aligned} & \langle N_H^0 | T [\hat{S} \hat{\psi}_0(1) \hat{\psi}_0^+(2)] | N_H^0 \rangle = \\ & \langle N_H^0 | \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int_{t_1}^{\infty} \hat{\phi}(t_3) dt_3 \right] \hat{\psi}_0(1) \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int_{t_2}^{t_1} \hat{\phi}(t_3) dt_3 \right] \hat{\psi}_0^+(2) \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t_2} \hat{\phi}(t_3) dt_3 \right] | N_H^0 \rangle \\ & = \langle N | \hat{\psi}(1) \psi^+(2) | N \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

e assim sucessivamente para aplicação de outros tempos. Os denominadores garantem que a fase da função de onda e da função de Green permaneçam bem definidos. Este resultado é chamado teorema de Gell-Mann e Lowe [31].

Vamos tomar agora a derivada do funcional sob a seguinte variação:

$$\phi(x, t) \longrightarrow \phi(x, t) + \delta\phi(x, t) \quad (\text{A.8})$$

temos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta G(1, 2)}{\delta\phi(3)} &= \frac{1}{i} \frac{\langle N_H^0 | T \left[\frac{\delta\hat{S}}{\delta\psi(3)} \hat{\psi}_0(1) \hat{\phi}_0^+(2) \right] | N_H^0 \rangle}{\langle N_H^0 | \hat{S} | N_H^0 \rangle} \\ &- \frac{1}{i} \frac{\langle N_H^0 | T \left[\hat{S} \hat{\psi}_0(1) \hat{\psi}_0^+(2) \right] | N_H^0 \rangle}{\left[\langle N_H^0 | \hat{S} | N_H^0 \rangle \right]^2} \langle N_H^0 | \frac{\delta\hat{S}}{\delta\phi(3)} | N_H^0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Mas,

$$\frac{\delta\hat{S}}{\delta\phi(3)} = \frac{i}{\hbar} \hat{S} \left[\frac{\delta}{\delta\phi(3)} \int_{-\infty}^{+\infty} d[4] \phi(4) \psi_0^+(4) \psi_0(4) \right] = \frac{i}{\hbar} \hat{S} \psi_0^+(3) \psi_0(3) \quad (\text{A.10})$$

substituído na equação A.9, e usando a definição de G do capítulo 2, temos por fim:

$$-\hbar \frac{\delta G(1, 2)}{\delta\phi(3)} = G_2(1, 2, 3, 3^+) - G(1, 2)G(3, 3^+) \quad (\text{A.11})$$

Podemos assim escrever a função de Green de duas partículas em termos de duas funções para uma partícula e a derivada funcional, e temos portanto, demonstrada a relação usada no texto.

Anexos

ANEXO A – Cálculos DFT com pseudopotencial GGA-1/2

Foram realizados também cálculos utilizando uma correção semiempírica no pseudopotencial, que é o GGA-1/2, uma variação do GGA+U. Incluímos estes resultados como anexos, pois não é o foco desse trabalho correções no DFT. Essa é uma correção, em princípio sem uma justificativa física, e sim numérica. Já sabendo que o *gap* é subestimado, gera-se uma ocupação parcial, retirando-se “meio elétron” do sistema, atenuando assim efeitos de blindagem e de correlação [32]. Como resultado, esse método produz uma abertura do *gap*, sem quaisquer informações além do DFT padrão, chegando assim, em sistemas semicondutores ou isolantes, a resultados *quantitativamente* mais próximos dos valores experimentais. Apresentamos aqui as estruturas de bandas dos materiais apresentados no texto.

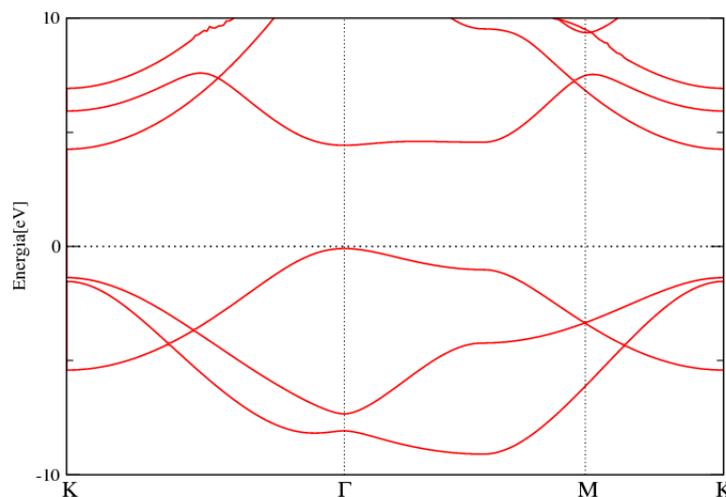


Figura 23 – Estrutura de bandas do h-BN com o GGA-1/2.

Seguindo essa metodologia, aplicamos também essa correção aos novos materiais. Nesse caso, por se tratar de sistemas magnéticos, a distribuição de *spins* maioritário e minoritário fica inconsistente. Assim, faz-se o cálculo de gradiente conjugado com ocupação total (DFT padrão), e em seguida, no cálculo das bandas, se aplica a ocupação parcial ao último nível ocupado [33]. Obtivemos então as seguintes estruturas de bandas para o diamondol e o bonitrol:

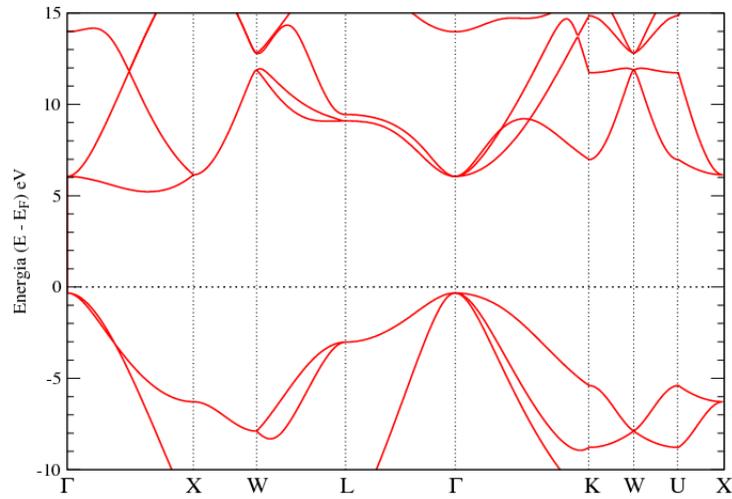


Figura 24 – Estrutura de bandas do h-BN com o GGA-1/2.

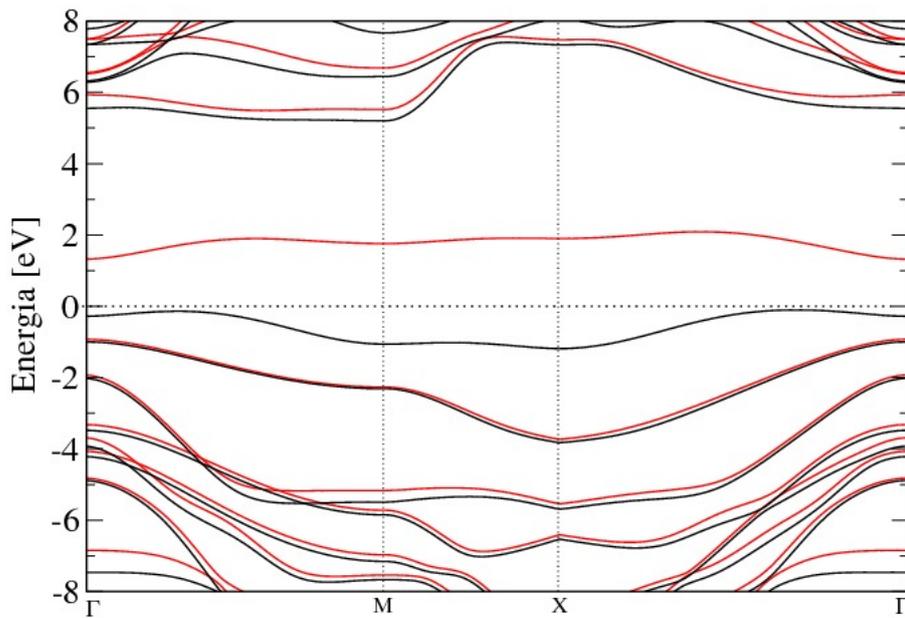


Figura 25 – Estrutura de bandas DFT do diamondol com GGA-1/2.

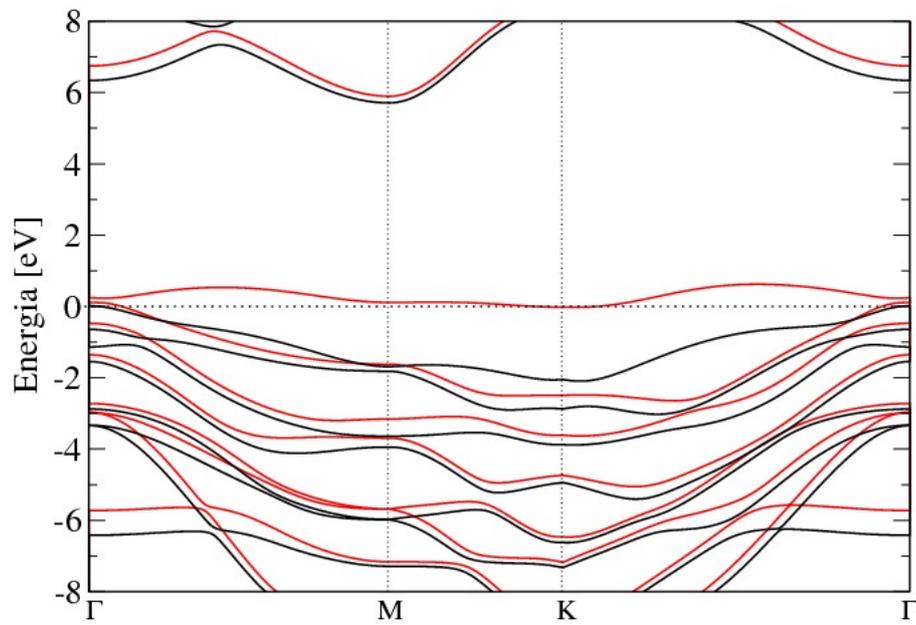


Figura 26 – Estrutura de bandas GGA-1/2 do bonitrol.