

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Defeitos Topológicos e Fronteiras  
de Grão em Grafeno**

*Joice da Silva Araújo*

Joice da Silva Araújo

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Defeitos Topológicos e Fronteiras  
de Grão em Grafeno**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL  
Julho de 2007

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Defeitos Topológicos e Fronteiras  
de Grão em Grafeno**

Joice da Silva Araújo

Orientador: Prof. Ricardo Wagner Nunes

Dissertação de mestrado apresentada ao  
curso de mestrado em física da Universidade  
Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, MG, Brasil  
Julho de 2007

*Dedico esta dissertação*

*aos meus pais.*

# AGRADECIMENTOS

A Deus,

Ao Professor Ricardo Wagner Nunes, pela orientação, incentivo e paciência.

Ao Professor Mário Sérgio, por ministrar um importante estudo dirigido da metodologia usada neste trabalho.

Ao professor Emmanuel Araújo, pelo incentivo.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

Ao grupo de estrutura eletrônica, pelas valiosas contribuições dadas a este trabalho.

À minha mãe Maurina e a meu pai Mário, pelo exemplo de vida, incentivo e amor imprescindíveis na minha formação.

À minha vó Arlinda, pelos cuidados oferecidos a mim e à minha família.

Ao meu noivo Joéliton, por todo amor e serenidade que me oferecestes nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão Guilherme, pelo apoio.

Ao meu grande amigo André Lino, por sua constante ajuda nos problemas computacionais e amizade. Certamente sua amizade foi o bem mais valioso que adquiri neste curso.

Às minhas amigas Fernanda e Elaine pela cumplicidade.

Aos amigos Maurisan, Jonathan, Angélica, Fred, Camilla e Ana Paula pelos momentos de distração.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

# Resumo

No presente trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais de fronteiras de grão em grafeno através de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham, com a aproximação do pseudo-potencial. A fronteira de grão é formada por uma repetição periódica de pares pentágono-heptágono e foi observada, via *scanning tunneling microscopy*, sobre uma superfície de grafite HOPG, em 2002.

Em nossos cálculos para fronteiras de grão, observamos que a densidade de estados apresenta várias resonâncias nas vizinhanças do nível de Fermi, permanecendo nula na energia correspondente ao nível de Fermi. Afim de investigarmos a origem dessas resonâncias, estudamos a formação de outros defeitos, como *Stone-Wales* e pares de pentágono-heptágono dissociados a partir do defeito *Stone-Wales*, uma vez que constituem a unidade básica de repetição ao longo da fronteira. Observamos que várias resonâncias também são induzidas na densidade de estados destes defeitos topológicos.

Consideramos também a energética, as propriedades eletrônicas e magnéticas de uma vacância no grafeno e em três diferentes sítios ao longo da fronteira de grão. Verificamos que vacâncias na fronteira de grão têm energia de formação menor que no *bulk* do grafeno e que apresentam momento magnético de spin não nulo, da ordem de 1 *magneton de Bohr*.

# Abstract

In this work, we investigate electronic and structural properties of grain boundaries in graphene, with first principles calculations, based on the Kohn-Sham density functional theory, within the pseudopotential approximation. The grain boundary is formed by a periodic pattern of pentagon-heptagon pairs, and was observed, via scanning tunneling microscopy, on a surface of HOPG graphite, in 2002.

In our calculations, we observe various resonance peaks, introduced by the grain boundary, in the density of states of graphene, in the neighborhood of the Fermi level. The grain boundary does not induce quasi-localized resonant states at the Fermi level. In order to investigate the origin of these resonance peaks, we computed the density of states of the so-called “Stone-Wales” defects, formed by two adjacent pairs of fivefold-sevenfold rings. The Stone-Wales defect in its dissociated form, with two separated pentagon-heptagon pairs, was also addressed. These dissociated forms are the basic structural unit of the grain boundary. We observe a rich structure of resonant peaks in the density of states of these defects, similar to what is observed for the grain boundary.

We also considered the energetics, electronic and magnetic properties of a vacancy in the bulk of graphene and in three different sites along the grain boundary. We observe that vacancies have lower formation energies at the boundaries than in the bulk, and form spin-polarized magnetic states with moments which are slightly smaller than those obtained for bulk vacancies.

# Índice

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução . . . . .	4
2.2	Sistema de Muitas Partículas . . . . .	4
2.2.1	Hamiltoniano . . . . .	4
2.2.2	Aproximação de <i>Born-Oppenheimer</i> . . . . .	6
2.3	O Formalismo de Partícula Independente . . . . .	8
2.4	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	11
2.5	O Formalismo de Kohn-Sham . . . . .	13
2.5.1	Funcional Energia . . . . .	13
2.5.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	15
2.6	Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação . . . . .	18
2.7	Método LCAO para funções base . . . . .	19
2.8	Pseudo-potenciais . . . . .	21
2.9	Implementação do método <i>ab-initio</i> . . . . .	25
2.9.1	SIESTA . . . . .	27
2.10	Teorema de Força de Hellman-Feynman . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno</b>	<b>30</b>
3.1	Metodologia . . . . .	31

3.2	Motivação . . . . .	32
3.3	Propriedades do Grafeno . . . . .	33
3.4	Fronteiras de Grão em Grafeno . . . . .	35
3.4.1	Propriedades Estruturais . . . . .	35
3.4.2	Propriedades eletrônicas . . . . .	39
3.5	Defeitos Topológicos em Grafeno . . . . .	39
3.6	Vacâncias na fronteira de grão . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>46</b>

# Lista de Figuras

---

1.1	Alotrópicos de carbono: grafite, fulereno, nanotubo e grafeno . . . . .	2
2.1	Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham . . . . .	17
3.1	Imagem STM e modelo atômico da fronteira de grão em grafite . . . . .	32
3.2	Célula unitária do grafeno no espaço real e a primeira zona de <i>Brillouin</i> . .	33
3.3	Energia de dispersão para o grafeno calculada por <i>Tight Binding</i> . . . . .	34
3.4	Densidade de Estados do Grafeno . . . . .	35
3.5	Fronteiras de Grão em Grafeno: Estrutura FG1 . . . . .	36
3.6	Fronteiras de Grão em Grafeno: Estrutura FG4 . . . . .	37
3.7	Densidade de Estados da fronteira de grão em grafeno. . . . .	38
3.8	Curvatura no grafeno induzida por um pentágono e um heptágono isolados	40
3.9	Rotação da ligação C-C que dá origem a um defeito <i>Stone-Wales</i> . . . . .	40
3.10	Defeito <i>Stone-Wales</i> e dois pares pentágono-heptágono dissociados . . . . .	41
3.11	DOS do Defeito <i>Stone-Wales</i> e dois pares pentágono-heptágono separados .	41
3.12	Geometria de uma vacância em grafeno . . . . .	42
3.13	Densidade de Estados de uma vacância em grafeno . . . . .	43
3.14	Vacâncias em fronteiras de grão em grafeno . . . . .	44
4.1	Geometria plana otimizada de pentágonos e heptágonos separados na camada de grafeno. . . . .	48
4.2	Geometria corrugada otimizada de pentágonos e heptágonos separados na camada de grafeno. . . . .	49

# Capítulo 1

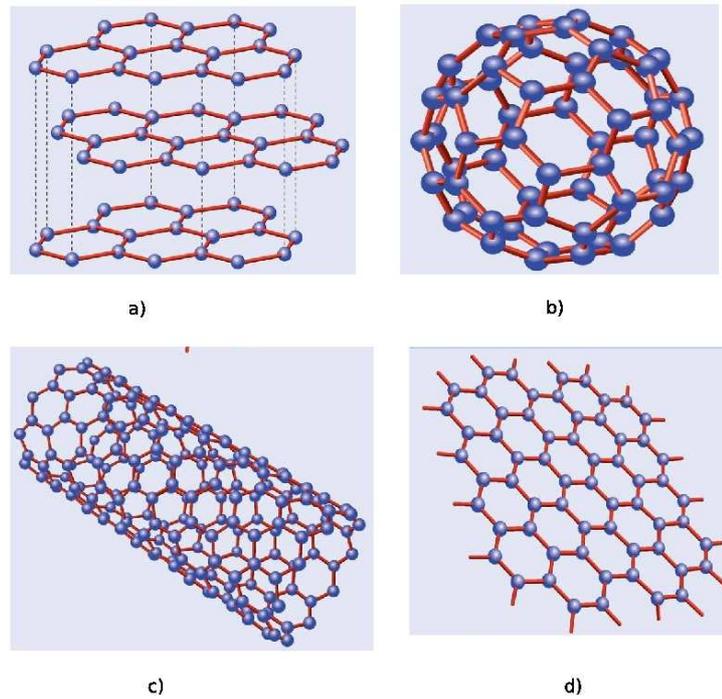
---

## Introdução

O carbono é o elemento químico mais importante para os seres vivos. Ele é a base fundamental que dá origem a diversas moléculas que compõem os organismos. Além disso, o carbono também está presente em vários compostos usados na fabricação de combustíveis, vestimentas e ferramentas, quando associado a outros elementos químicos. Os materiais constituídos apenas de carbono, intensivamente estudados nos últimos anos, são: fulerenos (dimensionalidade zero), nanotubos (unidimensional), o grafeno (bidimensional), o grafite e o diamante (tridimensionais), como mostra a Fig.1.1. Os alotrópicos de carbono são numerosos e de dimensionalidade variável de zero a três, devido à habilidade que este elemento químico tem de formar hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , ao se ligar a outros átomos. Até a descoberta dos fulerenos em 1985, apenas os compostos na forma de cadeias lineares, o diamante e o grafite, eram estudados. Aquelas novas estruturas foram observadas por Curl, Smalley e Kroto da Universidade de Rice (Estados Unidos), o que os levou a ganhar o prêmio Nobel de Química em 1996 [1]. Eles propuseram que os fulerenos consistiam em estruturas fechadas, onde os átomos de carbono ocupavam vértices de hexágonos e pentágonos, como se fossem uma bola de futebol. A descoberta destas novas estruturas, sem dúvida alguma, marcou o início de uma nova era.

Em 1991 os nanotubos foram descobertos por S. Iijima [2], quando se tentava otimizar a técnica de obtenção dos fulerenos. Os nanotubos são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno, sendo metálicos ou semi-condutores, dependendo de como isso é feito [3]. Apesar de serem muito mais finos que um fio de cabelo (para se ter uma idéia, são necessários milhares de nanotubos colocados lado a lado para se atingir a espessura de um fio de cabelo), possuem a maior resistência mecânica dentre todos os materiais conhecidos: não quebram e nem deformam quando dobrados ou submetidos à alta pressão [4]. Por causa destas propriedades existem muitas propostas de dispositivos baseados em nanotubos. Estes podem dar a um composto com plástico, por exemplo, as propriedades de dureza e condutividade, importantes quando precisa-se de um material resistente à tração e em situações onde se queira evitar o acúmulo de eletricidade. A dificuldade é de se descobrir métodos baratos de síntese controlada. Na atualidade a pesquisa em nanotubos de carbono é prioritária em vários países, atraindo muito investimento de governos e promovendo um grande avanço nanotecnológico.

O grafeno, estrutura planar constituída por uma única camada de átomos, foi identificada,



**Figura 1.1:** (a) grafite; (b) fulereno; (c) nanotubo; (d) grafeno

por meio de microscopia ótica, em 2004 por Andre Geim da Universidade de Manchester e colaboradores, contrariando previsões teóricas. A teoria previa que uma estrutura planar de carbono seria instável e não poderia existir. Esta estrutura é um semi-condutor de *gap* zero e os átomos de carbono ocupam os vértices de hexágonos numa rede semelhante aos “favos de mel”, se ligando a três vizinhos mais próximos. Os elétrons em grafeno comportam-se como partículas relativísticas sem massa, obedecendo à equação de Dirac [5], e se movem com alta mobilidade, independente de sua energia, mesmo na presença de defeitos topológicos ou impurezas. Isto faz com que a eletricidade seja conduzida praticamente sem perdas de energia, o que não é usual no silício ou em outros semicondutores. Essa propriedade extraordinária foi explicada em 2005 por meio de experiências utilizando o Efeito Hall Quântico, no qual os elétrons confinados em um plano e sujeitos a fortíssimos campos magnéticos, fazem apenas trajetórias quânticas previsíveis [6]. Foi observado que quando um elétron faz uma trajetória circular completa no campo magnético, sua função de onda é alterada em 180 graus. Tal modificação, denominada “Fase de Berry”, reduz a tendência dos elétrons se espalharem na direção contrária, diminuindo a perda de energia. As qualidades demonstradas pelo grafeno somente podem ser comparadas com aquelas verificadas em nanotubos de carbono.

Diante de todas estas propriedades únicas que o grafeno e os nanotubos de carbono têm revelado, eles se tornaram fortíssimos candidatos a substituir o silício na nanoeletrônica. O uso destas estruturas em circuitos eletrônicos permitirá a construção de componentes

muito pequenos, com altíssima eficiência e baixo consumo de energia. Transistores e circuitos básicos já foram construídos e o desafio atual é desenvolver métodos para a fabricação de tais dispositivos em escala industrial. Há um consenso entre os cientistas em prever que em 10 anos será possível comercializá-los. Pesquisadores da área biológica acreditam que estes compostos também poderão ser usados na medicina. Como são estruturas muito pequenas (espessura da ordem de  $10^{-9}$  m), nanotubos ou moléculas de fulerenos poderão ser injetados no corpo humano, levando substâncias para destruir tumores ou células maléficas, proporcionando um tratamento mais eficiente que os existentes atualmente. O potencial de aplicações de nanotubos de carbono e grafeno é amplo e por isso tem atraído tanta atenção. O momento atual é o de se especular as mais diversas funcionalidades que estes materiais excepcionais podem apresentar.

Anéis de cinco e sete átomos são defeitos estruturais comuns no grafeno ou nos nanotubos de carbono, uma vez que são estáveis do ponto de vista energético [7, 8], e podem ser produzidos pela emissão de um feixe de elétrons ou íons. Estes defeitos topológicos, assim como vacâncias e impurezas, introduzem importantes modificações nas propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono e grafeno. Em 2002 P. Simonis et.al [10] publicaram o artigo *STM study of a grain boundary in graphite*. Neste trabalho eles observaram, via *scanning tunneling microscopy* (STM), que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações, numa amostra de HOPG (*Highly oriented pyrolytic graphite*), produzia uma série de defeitos na fronteira, num padrão periódico. A estrutura periódica observada ao longo da fronteira é formada por uma sucessão de pares de pentágonos e heptágonos, segundo o modelo proposto por estes autores. A descrição de propriedades estruturais ligadas à formação de fronteiras de grão em grafeno e a determinação de suas propriedades eletrônicas, através de um formalismo teórico de primeiros princípios, constituem o tema central dessa dissertação. Os defeitos formados por pares de anéis de cinco e sete átomos, que formam a unidade do padrão periódico ao longo da fronteira, também são objetos de estudo deste trabalho.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira:

No segundo capítulo, descreveremos a metodologia de primeiros princípios, apresentando a Teoria do Funcional da Densidade e as aproximações válidas para tratar o problema de muitas partículas interagentes.

No terceiro capítulo, abordaremos os aspectos estruturais e as propriedades eletrônicas de fronteiras de grão em grafeno e defeitos topológicos.

Finalmente, no último capítulo, apresentaremos as principais conclusões obtidas e as perspectivas.

# Capítulo 2

---

## Metodologia

### 2.1 Introdução

Os sólidos e moléculas estudados na Física ou na Química têm, geralmente, muitos elétrons interagentes. Conseqüentemente, o hamiltoniano que descreve as propriedades destes sistemas depende de um número muito grande de coordenadas. O custo computacional para resolver tal hamiltoniano é enorme e, portanto, a função de onda torna-se inacessível em sistemas reais. O desafio dos físicos e químicos no século XX, foi desenvolver teorias e fazer aproximações que produzissem resultados reais com um baixo custo computacional.

A teoria do funcional da densidade (DFT), no formalismo de Kohn-Sham, é provavelmente a mais usada na física do estado sólido e na química. Grande parte do conhecimento que temos sobre propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos materiais tem sido calculado usando DFT. A variável básica desta teoria é a densidade de partículas  $n(\vec{r})$ . A contribuição que esta teoria tem dado para a ciência dos materiais é enorme e o reconhecimento disto fez com que Walter Kohn, um dos fundadores do DFT, ganhasse o prêmio nobel de Química em 1998.

O objetivo deste capítulo é apresentar o hamiltoniano que descreve um sistema de muitos elétrons e as aproximações usadas para obtermos a energia do estado fundamental, no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade.

### 2.2 Sistema de Muitas Partículas

#### 2.2.1 Hamiltoniano

O hamiltoniano não relativístico que descreve um sistema com N elétrons interagentes num sólido com M núcleos é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.1)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

é a energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2m} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

é a energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

é a energia de interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.5)$$

é a energia de interação núcleo-núcleo e

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.6)$$

é a energia de interação elétron-núcleo. As constantes  $m$  e  $Z$  e o vetor  $\vec{R}$  representam a massa, o número atômico e a posição dos núcleos, respectivamente, e  $\vec{r}$  representa a posição dos elétrons. Este hamiltoniano é escrito num sistema de unidades onde a massa e a carga do elétron e as constante  $\hbar$  e  $4\pi\epsilon_0$  assumem valores unitários.

A equação que descreve a dinâmica de um sistema quântico é a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (2.7)$$

cuja função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N, t) = \psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) \exp(-iEt/\hbar). \quad (2.8)$$

Esta função de onda leva à equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H\psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) = E\psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) \quad (2.9)$$

quando aplicado o método de separação de variáveis. O conjunto de variáveis  $\{\omega_i\}$  representa o conjunto  $\{\vec{r}_i, \sigma_i\}$  de variáveis espaciais e de spin.

A função de onda deve ser normalizável,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (2.10)$$

e antisimétrica, sob a permutação das variáveis de dois elétrons, isto é:

$$\psi_0(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_i, \dots, \vec{\omega}_j, \dots, \vec{\omega}_N) = -\psi_0(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_j, \dots, \vec{\omega}_i, \dots, \vec{\omega}_N), \quad (2.11)$$

afim de obedecer ao princípio de exclusão de Pauli\*.

## 2.2.2 Aproximação de *Born-Oppenheimer*

A primeira aproximação que fazemos, na tentativa de resolver o hamiltoniano do sistema de muitas partículas, é a *de Born-Oppenheimer*: como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, consideramos que estes se movem muito lentamente e que os elétrons estão sempre no estado fundamental do potencial determinado pelas posições dos núcleos. Neste caso, a função de onda total do sistema de núcleos e elétrons é escrita na forma de um produto [12]:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = \Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) \Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\}), \quad (2.12)$$

e o hamiltoniano eletrônico é escrito como:

$$H_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.13)$$

Este pode ser interpretado como o hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos. Nesse hamiltoniano, as posições instantâneas dos núcleos definem o potencial externo. A solução da equação de Schrödinger,

$$H_{elec} \Psi_{elec} = \varepsilon_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.14)$$

é a função de onda,

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) \quad (2.15)$$

---

\*O princípio de Pauli diz que dois ou mais elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

que descreve o movimento dos elétrons. Os graus de liberdade dos núcleos aparecem apenas parametricamente no termo de interação elétron-núcleo, de tal modo que a função de onda eletrônica depende apenas das coordenadas dos elétrons. A energia eletrônica,

$$\varepsilon_{elc} = \varepsilon_{elc}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.16)$$

depende parametricamente das coordenadas nucleares, o que significa que diferentes configurações nucleares produzem diferentes funções de onda eletrônica,  $\Psi_{elc}$ .

A energia total é dada por:

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{elc} + V_{nn} \quad (2.17)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível obter uma solução para o movimento dos núcleos no mesmo formalismo. Como os elétrons se movem muito mais rápidos que os núcleos, é razoável substituir as coordenadas eletrônicas do hamiltoniano (2.1) por seus valores médios. Isto gera um hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons, dado por:

$$\begin{aligned} H_{nucl} &= T_n + \langle T_e + V_{en} + V_{ee} \rangle + V_{nn} \\ &= T_n + \varepsilon_{elc}(\{\vec{R}_A\}) + V_{nn} \\ &= T_n + \varepsilon_{tot}(\{\vec{R}_A\}). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Assim, os núcleos, na aproximação de *Born-Oppenheimer*, movem-se com energia potencial obtida da solução do problema eletrônico mais a interação núcleo-núcleo. A solução da equação de Schrödinger para os núcleos,

$$H_{nucl}\Psi_{nucl} = \varepsilon\Psi_{nucl}, \quad (2.19)$$

é  $\Psi_{ncl} = \Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\})$ .

A partir de agora estaremos concentrados em determinar a solução do problema de N elétrons interagentes e, por economia de notação, deixaremos implícito o subscrito *elc*. Na próxima seção descreveremos as aproximações de Hartree e Hartree-Fock que nos permitirão tratar o problema de partículas interagentes como um problema de partículas independentes.

## 2.3 O Formalismo de Partícula Independente

Duas aproximações que nos permitem mapear o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes são as de Hartree e Hartree-Fock. Para tanto deve ser possível escrevermos o hamiltoniano  $H$  de elétrons interagentes como o somatório do hamiltoniano,  $h_i$ , de cada elétron  $i$  num potencial efetivo,  $v_i^{eff}(\vec{r})$ :

$$H = \sum_i^N h_i \quad (2.20)$$

com

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_i^{eff}(\vec{r}), \quad (2.21)$$

$$h_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i. \quad (2.22)$$

Para o hamiltoniano dado em 2.20, podemos escrever a função de onda total dos elétrons,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ , como um produto simples de funções de onda de um elétron da forma:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.23)$$

Esta função de onda é conhecida como produto de Hartree e cada função,  $\psi_i$ , é denominado um orbital.

A densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  é definida como:

$$n(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

onde o somatório é feito sobre todos os orbitais ocupados desse sistema hipotético de  $N$  elétrons não interagentes.

O autovalor correspondente ao hamiltoniano total,  $H$ , é simplesmente a soma das autoenergias dos orbitais de cada elétron,  $E = \sum_i \varepsilon_i$ .

É possível obtermos um potencial efetivo,  $v_i^{eff}(\vec{r})$ , se considerarmos que a interação do elétron  $i$  com os demais elétrons é dada por uma aproximação de campo médio, isto é, se considerarmos que cada elétron interage com a distribuição eletrônica,  $|\psi_j|^2$ , de cada um dos demais elétrons:

$$v_i^{eff}(\vec{r}) = V_H - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (2.25)$$

onde

$$V_H = \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.26)$$

é denominado potencial efetivo de Hartree e,

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.27)$$

é a energia de Hartree.

A teoria de Hartree com a função de onda escrita como em 2.23 é incompleta, pois não leva em consideração o fato dos elétrons serem férmions indistinguíveis e que, portanto, devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. A teoria de Hartree-Fock incorpora o princípio de exclusão, escrevendo a função de onda total do estado fundamental como um determinante de Slater.

$$\Psi(\{\vec{\omega}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\omega}_1) & \phi_1(\vec{\omega}_2) & \dots & \phi_1(\vec{\omega}_N) \\ \phi_2(\vec{\omega}_1) & \phi_2(\vec{\omega}_2) & \dots & \phi_2(\vec{\omega}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{\omega}_1) & \phi_N(\vec{\omega}_2) & \dots & \phi_N(\vec{\omega}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.28)$$

onde agora  $\phi_i(\vec{\omega}_j) = \psi_i(\vec{r}_j)\chi_i(\sigma_j)$  são os *spin-orbitais*, que são escritos como um produto de funções da posição,  $\psi(\vec{r}_j)$ , e da variável de spin,  $\chi(\sigma_j)$ . Neste ponto é importante explicitarmos a variável de spin, porque o potencial efetivo deve depender do spin para levar em conta a interação de troca entre os elétrons. O termo  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é apenas um fator de normalização. A função de onda deve ser escrita como em 2.28 para que seja anti-simétrica quando forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer [11].

O valor esperado do hamiltoniano eletrônico para a função de onda 2.28 é:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) [T_e + V_{en}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) + V_{nn} + U_H + U_x, \quad (2.29)$$

onde

$$U_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \quad (2.30)$$

é a energia de Hartree e,

$$U_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{\sigma_i,\sigma_j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \quad (2.31)$$

é a energia de troca. Não há nenhum problema em incluir o termo de auto-interação em  $U_H$ ,  $i=j$ , pois o mesmo irá se cancelar com termo correspondente em  $U_x$ . A inclusão desse termo  $i=j$  faz com que a soma sobre todos os orbitais resulte na densidade eletrônica.

A função de onda, escrita como um determinante de Slater, será uma boa escolha para representar o estado fundamental, se fornecer um mínimo para a energia eletrônica do sistema. Se aplicarmos o princípio variacional em 2.29, minimizando  $E$  com relação aos orbitais, obteremos a equação de *Hartree-Fock* [13], a saber:

$$h_i^{HF} \phi(\vec{\omega}_i) = \varepsilon_i \phi(\vec{\omega}_i), \quad (2.32)$$

com

$$h_i^{HF} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + v_i^{HF}(\vec{\omega}_i), \quad (2.33)$$

onde 2.33 é o operador de Hartree-Fock.

O potencial  $v_i^{HF}$  é a soma do termo local de Hartree,  $V_H$ , mais o termo não local de troca  $V_x^i$ :

$$v_i^{HF}(\vec{\omega}_i) = V_H + V_x^i \quad (2.34)$$

onde  $V_x^i$  é igual a:

$$V_x^i = - \sum_j \int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \quad (2.35)$$

O potencial  $V_x$  define a interação de troca entre elétrons de spins paralelos. Para obtermos a correlação entre elétrons de spins opostos, devemos considerar funções de onda do sistema, que incluem mais de um determinante de Slater [13].

Efeitos de correlação são incluídos quando vários determinantes de Slater são levados em consideração na construção da função de onda. Neste caso, a teoria é limitada a sistemas pequenos, devido ao elevado número de coordenadas e custo computacional. Devido à complexidade do termo não local de troca,  $V_x$ , em cálculos de moléculas e sólidos, aproximações adicionais são necessárias. O primeiro operador simplificado que substituiu o operador de troca de Hartree-Fock,  $V_x$ , foi sugerido por Slater [16]:

$$V_{x\alpha} = -3\alpha \left[ \frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (2.36)$$

Esta expressão foi obtida considerando-se um gás de elétrons livres e é conhecida como aproximação  $X\alpha$ . A constante  $\alpha$ , incorporada na forma dessa função é, em geral, escolhida de modo que a energia total,  $U_{x\alpha}$ , reproduza a energia total de Hartree-Fock em cálculos atômicos.

Cálculos modernos se baseiam em formalismos que transformam o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes, incorporando os efeitos de troca e correlação no potencial efetivo. Na próxima seção descreveremos teoremas que nos permitirão considerar a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  como variável, substituindo, assim, os  $3N$  graus de liberdade por apenas três.

## 2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, P. Hohenberg e W.Kohn mostraram, pela primeira vez [14], que a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , definida na Eq.2.24, pode ser tratada como uma variável e todas as propriedades do sistema podem ser consideradas funcionais <sup>†</sup> únicos da densidade do estado fundamental.

A DFT é baseada em dois importantes teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn, a saber:

*Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes o potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

*Teorema 2: Um funcional para a energia  $E[n]$  em termos da densidade  $n(\vec{r})$  pode ser definido, válido para qualquer potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ . A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade  $n(\vec{r})$  que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

P. Hohenberg e W. Kohn mostraram de modo muito simples a validade destes teoremas e as provas são, a seguir, reproduzidas.

Suponha que existem dois diferentes potenciais  $v_{ext}^1(\vec{r})$  e  $v_{ext}^2(\vec{r})$ , cujas funções de onda do estado fundamental,  $\Psi^1(\vec{r})$  e  $\Psi^2(\vec{r})$ , reproduzem a mesma densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$ . Estas funções de onda, obviamente, são diferentes, pois satisfazem a equações de Schroedinger diferentes. Sejam

$$E_0^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle \quad e \quad (2.37)$$

---

<sup>†</sup>Um funcional é o mapeamento de uma função inteira,  $n(\vec{r})$ , resultando no número  $F[n]$ .

$$E_0^2 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle \quad (2.38)$$

as energias do estado fundamental. Desde que  $\Psi^2(\vec{r})$  não é o estado fundamental de  $H^1$ , podemos escrever:

$$\langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle, \quad (2.39)$$

mas

$$\begin{aligned} \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle &= \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle + \langle \Psi^2 | H^1 - H^2 | \Psi^2 \rangle \\ &= E_0^2 + \langle \Psi^2 | v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r}) | \Psi^2 \rangle, \end{aligned} \quad (2.40)$$

e, substituindo 2.37 e 2.40 em 2.39, obtemos:

$$E_0^1 < E_0^2 + \langle \Psi^2 | v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r}) | \Psi^2 \rangle. \quad (2.41)$$

Se desenvolvermos o mesmo raciocínio trocando  $H^1 \rightarrow H^2$  e  $\Psi^1 \rightarrow \Psi^2$ , teremos:

$$E_0^2 < E_0^1 + \langle \Psi^1 | v_{ext}^2(\vec{r}) - v_{ext}^1(\vec{r}) | \Psi^1 \rangle. \quad (2.42)$$

Somando as Eqs.2.41 e 2.42, obtemos

$$E_0^1 + E_0^2 < E_0^2 + E_0^1, \quad (2.43)$$

o que é um absurdo. Logo, não é possível uma única densidade  $n_0(\vec{r})$  determinar dois potenciais  $v_{ext}(\vec{r})$  diferentes. Então, como  $n_0(\vec{r})$  determina unicamente  $v_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante, o hamiltoniano e, portanto, suas auto-funções e propriedades podem ser determinados. Desde que  $\Psi(\vec{r})$  é um funcional de  $n_0(\vec{r})$ , as energias cinética e de interação elétron-elétron também o são. Portanto, podemos escrever um funcional para a energia total, do seguinte modo:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n], \quad (2.44)$$

onde os três termos à direita da Eq.2.44 representam as energias cinética, de interação elétron-elétron e de interação dos elétrons com o potencial externo, respectivamente. A energia  $V_{ext}[n]$  é a energia de interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos. O que sabemos até agora é que a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obtermos todas as propriedades do sistema. Mas como é possível termos

certeza de que uma certa densidade eletrônica representa realmente a densidade eletrônica do estado fundamental? A resposta está no segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

Sejam  $n_0^1(\vec{r})$  e  $\Psi^1(\vec{r})$  a densidade e a função de onda do estado fundamental do problema com hamiltoniano  $H^1$  e  $n_0^2(\vec{r})$  outra densidade, correspondente ao estado  $\Psi^2(\vec{r})$ , então:

$$E[n_0^2(\vec{r})] = \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle > \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle = E_0^1[n_0(\vec{r})], \quad (2.45)$$

onde a desigualdade é válida se  $\Psi^1(\vec{r})$  é não degenerada com  $\Psi^2(\vec{r})$ . Assim, concluímos que:

$$E[n_0^2(\vec{r})] > E[n_0^1(\vec{r})]. \quad (2.46)$$

Isto significa que para qualquer densidade  $n_0^2(\vec{r})$ , candidata ao estado fundamental, a energia total obtida representa um estado de energia superior à energia exata do estado fundamental. Logo, para várias densidades eletrônicas tentativas, a do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia dado na Eq.2.44.

A próxima seção dedica-se em encontrar e discutir uma forma para os funcionais  $T[n(\vec{r})]$ ,  $U[n(\vec{r})]$  e  $V_{ext}[n(\vec{r})]$  que aparecem na Eq. 2.44 de modo exato.

## 2.5 O Formalismo de Kohn-Sham

### 2.5.1 Funcional Energia

O potencial externo coulombiano devido aos núcleos é:

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} = \sum_{i=1}^N v_{ext}^i, \quad (2.47)$$

onde

$$v_{ext}^i = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.48)$$

A energia potencial  $V_{ext}[n(\vec{r})]$  pode ser determinada, sem fazer nenhuma aproximação, calculando o valor esperado do operador escrito em 2.47,

$$V_{ext}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}). \quad (2.49)$$

O funcional energia cinética de  $N$  elétrons interagindo,  $T[n]$ , pode ser tratado em duas partes [9],

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n], \quad (2.50)$$

onde  $T_s[n]$  é a energia cinética de partículas não interagentes com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  e  $T_c[n]$  é a energia cinética adicional devido à correlação entre os elétrons.

$T_s[n]$  pode ser expressado em termos dos orbitais de uma única partícula,  $\psi_i(\vec{r})$ , de um sistema não interagente com densidade  $n(\vec{r})$ ,

$$T_s[\{\psi_i[n]\}] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}), \quad (2.51)$$

porque para partículas não interagentes a energia cinética total é simplesmente a soma das energias cinéticas individuais. Escrevendo  $T_s[n]$  como na Eq. 2.51, concluímos que este termo não é um funcional explícito da densidade  $n(\vec{r})$ , mas sim um funcional do conjunto de orbitais  $\{\psi_i[n]\}$  ocupados que, por sua vez, são funcionais de  $n(\vec{r})$ .

Do mesmo modo, o funcional  $U[n(\vec{r})]$  pode ser dividido em duas contribuições,

$$U[n] = U_H[n] + (U[n] - U_H[n]), \quad (2.52)$$

onde

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.53)$$

é a energia de Hartree obtida, considerando-se que um elétron se move num potencial efetivo devido a todos os outros elétrons (aproximação de campo médio). O termo  $(U[n] - U_H[n])$  é desconhecido e representa o que deve ser acrescentado a  $U_H[n]$  para obtermos a exata energia de interação elétron-elétron.

Após estas considerações podemos escrever a Eq. 2.44 na seguinte forma:

$$E[n] = T_s[\{\psi_i[n]\}] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n], \quad (2.54)$$

onde

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U[n] - U_H[n] \quad (2.55)$$

é denominada energia de troca e correlação. Esta energia pode ser interpretada como a soma de duas contribuições:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.56)$$

O termo  $E_x[n]$  aparece devido ao princípio de exclusão de Pauli, que diz que elétrons de mesmo spin tendem a repelir uns aos outros, e o termo  $E_c[n]$  é a contribuição devido às correlações quânticas. Então, apesar de estarmos assumindo que o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  é independente do spin (as interações spin-órbita são desprezadas), o potencial de interação elétron-elétron deve depender do spin para fornecer a correta densidade eletrônica. Neste caso, daqui em diante, onde aparece  $n$  subentende-se que queremos dizer  $n = n(\sigma, \vec{r})$ . As energias de troca  $E_x[n]$  e correlação  $E_c[n]$  representam o que devemos acrescentar aos termos  $U_H[n]$  e  $T_s[\{\psi_i[n]\}]$ , respectivamente, para obtermos o exato funcional  $E[n]$ .

O único termo que não conhecemos é a energia de troca e correlação  $E_{xc}[n]$ , que é, para muitos sistemas, muito menor que  $T_s[\{\psi_i[n]\}]$ ,  $U_H[n]$  e  $V_{ext}[n]$ . Assim, esperamos que as aproximações simples que iremos fazer para determinar o funcional  $E_{xc}[n]$  gerem resultados realísticos para  $E[n]$ .

Na próxima seção obteremos as equações de Kohn-Sham, minimizando o funcional  $E[n]$  em relação a densidade  $n(\sigma, \vec{r})$ , afim de obtermos a densidade do estado fundamental  $n_0(\sigma, \vec{r})$ .

## 2.5.2 Equações de Kohn-Sham

O funcional energia, escrito explicitamente em termos das formas dos funcionais que discutimos na seção anterior, é:

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) + E_{xc}[n] \quad (2.57)$$

A energia do estado fundamental é encontrada através do método variacional, isto é, fazendo  $\delta E[n] = 0$  quando são feitas pequenas variações arbitrárias em  $n(\vec{r})$ , sujeita à restrição de ortonormalidade  $\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$ . Utilizando-se do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, o problema resume-se em encontrar os extremos de  $L[n]$  dado por:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left( \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right), \quad (2.58)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange. Para isso, fazemos  $\delta L/\delta\psi_i^*(\vec{r}) = 0$ , utilizamos a regra da cadeia <sup>‡</sup> e obtemos a seguinte equação:

$$\frac{\delta L}{\delta\psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T}{\delta\psi_i^*(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta V_{ext}}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \frac{\delta n}{\delta\psi_i^*} - \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (2.59)$$

A definição de derivada funcional é dada por [15]:

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (2.60)$$

onde,  $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$  é a derivada funcional. Uma expressão geral para obtermos a derivada funcional com respeito a  $n(x)$  de um funcional  $F[n] = \int f(n, n') dx$ , onde a linha indica a derivada de  $n(x)$  em relação a  $x$ , é:

$$\frac{\delta F}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial n'} \quad (2.61)$$

Com esta definição é fácil verificar que:

$$\frac{\delta T}{\delta\psi_i^*} = -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i, \quad \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}), \quad \frac{\delta U_H}{\delta n(\vec{r})} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad e \quad \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta\psi_i^*(\vec{r})} = \psi_i(\vec{r}).$$

Substituindo estes resultados em 2.59, obtemos as equações de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.62)$$

com  $i=1,2,\dots,N$ . Note que as equações de Kohn-Sham são análogas à equação de Schrödinger de uma partícula,

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.63)$$

onde

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \quad (2.64)$$

---

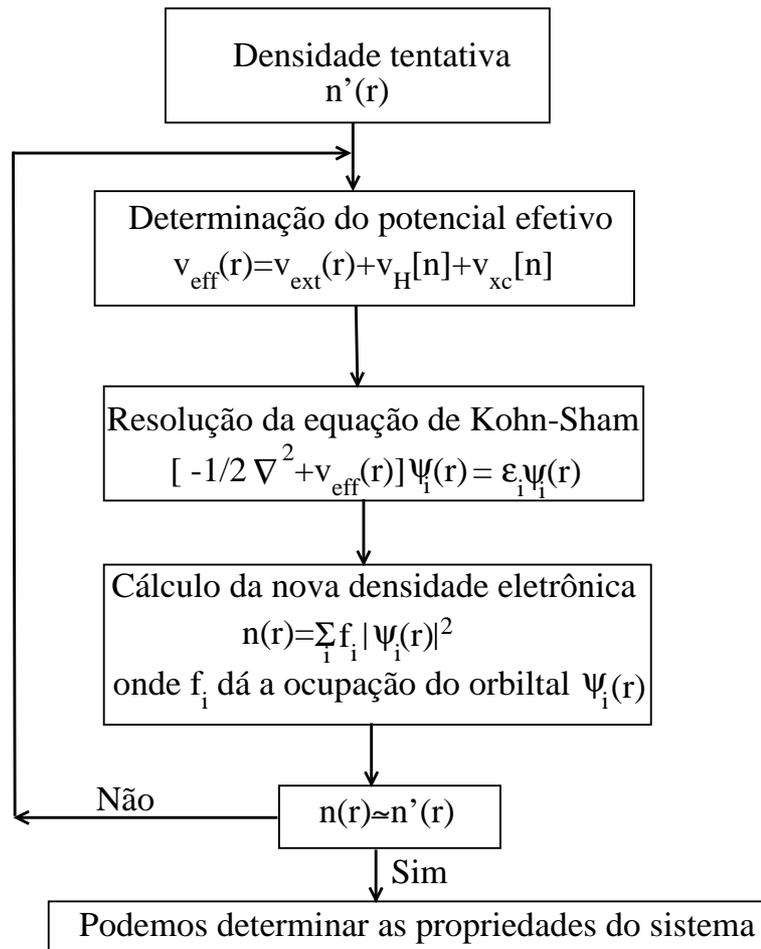
<sup>‡</sup>Para obter o último termo á esquerda da igualdade da equação 2.59 deve-se utilizar da definição de derivada funcional.

é denominado hamiltoniano de Kohn-Sham e,

$$v_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (2.65)$$

é o potencial efetivo do sistema.

A equação de Kohn-Sham é resolvida auto-consistentemente, isto é, partimos de uma densidade eletrônica inicial, obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores  $\epsilon_i$  e autofunções  $\psi_i(\vec{r})$ . Uma nova densidade eletrônica é obtida, e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Diferentes critérios de convergência podem ser adotados, tais como convergência na energia ou na densidade eletrônica. Uma representação esquemática da busca de uma solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham é dada na Fig.2.1.



**Figura 2.1:** Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham: a densidade de entrada (ou tentativa) e a densidade de saída, resultante da solução da eq. de Kohn-Sham, são representadas por  $n'(\vec{r})$  e  $n(\vec{r})$ , respectivamente.

Combinando as Eqs.2.57 e 2.62 e tendo em mente que  $\langle \Psi_j | \Psi_i \rangle = \delta_{ij}$ , é fácil mostrar que:

$$E[n_0] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n_0] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.66)$$

A diferença entre  $E[n_0]$  e  $\sum_i^N \varepsilon_i$  é devido às interações entre os elétrons. Se o problema real fosse o de partículas não interagentes, o somatório dos autovalores de Kohn-Sham,  $\varepsilon_i$ , corresponderia à correta energia do estado fundamental. A energia obtida a partir da Eq.2.66 é exata, uma vez que nenhuma aproximação foi realizada até agora na obtenção dos termos à direita da Eq.2.64.

O sucesso da DFT em cálculos de estrutura eletrônica se deve ao formalismo de Kohn-Sham, pois como vimos, ele nos permite substituir o problema de muitos corpos correlacionados por um problema auxiliar de partículas independentes. O grande *ansatz* de Kohn e Sham foi supor que a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes possa ser expressa como a exata densidade do estado fundamental do sistema de elétrons não interagentes. A seguir descreveremos as aproximações LDA e GGA para o funcional  $E_{xc}[n]$ , muito usadas nos cálculos de estrutura eletrônica.

## 2.6 Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação

A aproximação LDA (*local density approximation*) para o funcional de troca e correlação é muito usada em cálculos de estrutura eletrônica e fornece bons resultados para sólidos cuja densidade  $n(\vec{r})$  varia lentamente nas vizinhanças de  $\vec{r}$ . Esta aproximação assume que a energia de troca e correlação por elétron no ponto  $\vec{r}$ ,  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , é igual à energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons interagentes que tenha a mesma densidade  $n(\vec{r})$  em  $\vec{r}$ , de tal maneira que:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}[n] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.67)$$

e

$$\mu_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{d}{dn}(\epsilon_{xc}[n] n(\vec{r})). \quad (2.68)$$

A energia de troca e correlação por elétron,  $\epsilon_{xc}[n]$ , é obtida a partir de cálculos de Monte Carlo [20].

Substituindo a Eq.2.68 na Eq.2.66, ficamos com:

$$E[n_0] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) [\epsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n]] d\vec{r}. \quad (2.69)$$

Mas qualquer sistema real é espacialmente não homogêneo e, afim de melhorarmos a aproximação para o funcional  $E_{xc}[n]$ , é interessante incluirmos alguma informação sobre a taxa de variação de  $n(\vec{r})$  em relação a  $\vec{r}$ . A aproximação GGA (*generalized gradiente approximation*) propõe a seguinte forma para o funcional de troca e correlação:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})), \quad (2.70)$$

onde substituímos a Eq.2.67 por uma função que dependa não só de  $n(\vec{r})$ , mas também do gradiente de  $n(\vec{r})$ . A escolha da função  $f(n(\vec{r}), (\vec{r}))$  define diferentes GGAs. Atualmente, o GGA mais popular entre os físicos é o PBE, funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke and Ernzerhof [19].

A próxima seção dedica-se a descrever um método para resolver a equação diferencial de Kohn-Sham, expandindo os orbitais em uma base de funções atômicas.

## 2.7 Método LCAO para funções base

A expansão das autofunções,  $\Psi_i(\vec{r})$ , em um conjunto de funções de base, permite-nos transformar as equações de Kohn-Sham, que são íntegro-diferenciais, em uma equação algébrica, que pode ser resolvida por métodos básicos de diagonalização de matrizes. Um tipo de construção de funções base muito usual em cálculo da estrutura eletrônica de sólidos é *tight-binding* ou *linear combination of atomic orbital* (LCAO), que descreveremos a seguir.

É sabido que qualquer função de onda  $\Psi_i$  de um sólido, cujas células unitárias têm simetria translacional, satisfazem ao teorema de Bloch [17]:

$$\Psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.71)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede e  $\vec{k}$  é o vetor de onda. Uma forma funcional que satisfaz a Eq.2.71, conhecida como função de Bloch, é:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, M), \quad (2.72)$$

onde  $\varphi_j$  é uma função de onda localizada ou centrada em um átomo  $j$  da base, e  $M$  é o número de funções de Bloch para um dado  $\vec{k}$ . O somatório é sobre todos os vetores da rede do cristal para todos os átomos da base. A autofunção do sólido  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  pode ser expressada como uma combinação linear de funções de Bloch:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^M C_{ij}(\vec{k}) \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (i = 1, \dots, M) \quad (2.73)$$

onde  $C_{ij}(\vec{k})$  são os coeficientes a serem determinados.

A função de onda  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  também satisfaz ao teorema de Bloch e a soma é sobre os orbitais de Bloch com mesmo valor de  $\vec{k}$ . O  $i$ -ésimo autovalor  $E_i(\vec{k})$ , como função de  $\vec{k}$ , é dado por:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}. \quad (2.74)$$

Substituindo a Eq.2.73 na Eq.2.74, temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^M C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^M C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.75)$$

onde

$$S_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (2.76)$$

é a matriz *overlap* e

$$H_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.77)$$

$S(\vec{k})$  e  $H(\vec{k})$  são matrizes de dimensão  $M \times M$ , pois  $j, j' = 1, \dots, M$ .

Para um dado valor de  $\vec{k}$ , aplicamos o princípio variacional, minimizando  $E_i(\vec{k})$  em relação a  $C_{ij}^*$ ,

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = 0 \quad (2.78)$$

e obtemos

$$\sum_{j'}^M H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'}^M S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.79)$$

A equação 2.79 representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = E_i(\vec{k})SC_i, \quad (2.80)$$

onde  $C_i$  é o vetor coluna:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{iM} \end{bmatrix}. \quad (2.81)$$

O sistema de equações dado na Eq.2.80 tem solução diferente da trivial apenas quando

$$\det [H - ES] = 0. \quad (2.82)$$

A Eq.2.82 é denominada equação secular e fornece todos os autovalores  $E_i(\vec{k})$  para um dado  $\vec{k}$ . Finalmente, substituindo os valores de  $E_i(\vec{k})$  na Eq.2.79, os coeficientes  $C_i(\vec{k})$  são determinados.

Portanto, a resolução da equação de Kohn-Sham pode ser realizada com sucesso, expandindo as funções  $\Psi_i(\vec{r})$  como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\Phi_i(\vec{r})$ .

Na próxima seção descreveremos a teoria de pseudo-potencial, que possibilita-nos fazer uma outra aproximação que visa tornar o método *ab initio* aplicável a sistemas maiores.

## 2.8 Pseudo-potenciais

A teoria do pseudo-potencial; [21], [22] e [23]; consiste em substituir o potencial externo devido aos núcleos e os efeitos dos elétrons de caroço, fortemente ligados, por um pseudo-potencial iônico atuando sobre os elétrons de valência. Apenas os elétrons de valência que participam das ligações químicas, e os elétrons de caroço, que estão mais próximos do núcleo, praticamente não se modificam quando levados para diferentes ambientes químicos. O conceito de pseudo-potencial pode ser aplicado no formalismo da DFT de Kohn-Sham para reproduzir os mesmos cálculos do problema real (que leva em conta todos os elétrons).

O objetivo da teoria é encontrar pseudo-potenciais que representem fielmente as propriedades de espalhamento dentro de um desejado intervalo de energia e que sejam transferíveis, isto

é, que o pseudo-potencial construído em um meio (usualmente o átomo) possa descrever as propriedades de valência em diferentes meios, como átomos, íons, moléculas e sólidos. Isso é possível se as pseudo-funções  $\Psi^{PS}(\vec{r})$  de valência tiverem norma igual a das funções  $\Psi(\vec{r})$  de valência do problema real. As pseudo-funções de valência satisfazem a usual condição de ortonormalidade

$$\langle \Psi_i^{PS} | \Psi_j^{PS} \rangle = \delta_{i,j}, \quad (2.83)$$

tal que as equações de Kohn-Sham têm a mesma forma de antes,

$$H_{KS}^{PS} \Psi_i^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i^{PS}, \quad (2.84)$$

com

$$K_{KS}^{PS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}^{PS}(\vec{r}) + V_H^{PS}(\vec{r}) + V_{xc}^{PS}(\vec{r}), \quad (2.85)$$

onde apenas os pseudo-potenciais de Hartree e de troca e correlação que dependem do spin.

Para construirmos pseudo-potenciais transferíveis, estes têm que satisfazer algumas condições, a saber:

1. Os auto-valores de energia do problema real devem ser iguais aos correspondentes pseudo-valores de valência.
2. As auto-funções do problema real devem ser iguais às pseudo-funções de valência para  $\vec{r} > \vec{R}_c$ .
3. A derivada logaritma das auto-funções do problema real deve ser igual à derivada logarítmica das pseudo-funções em  $\vec{r} = \vec{R}_c$ .
4. A carga do problema real e a carga do caroço devem ser iguais dentro da região de raio  $\vec{R}_c$ .
5. A derivada em relação à energia da derivada logarítmica da auto-função do problema real e da pseudo-função devem ser iguais em  $r = R_c$ .

Nas condições acima,  $R_c$  (raio de corte) é o raio da região com distribuição de carga esfericamente simétrica que estamos considerando como caroço. Devido à simetria rotacional, a equação radial para um átomo ou íon pode ser escrita como:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} (r \Psi_l(r)) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon \right] r \Psi_l(r) = 0. \quad (2.86)$$

As condições 1 e 2 implicam um pseudo-potencial igual ao potencial real, fora da região de caroço, uma vez que o potencial é unicamente determinado pelas auto-funções. A condição 3 implica auto-funções  $\Psi_l(r)$  e derivadas radiais  $\Psi'_l(r)$  contínuas em  $R_c$ . A derivada logarítmica  $D_l(\varepsilon, r)$  adimensional, é definida por:

$$D_l(\varepsilon, r) = r \frac{\Psi'_l(\varepsilon, r)}{\Psi_l(\varepsilon, r)} = r \frac{d}{dr} \ln[\Psi_l(\varepsilon, r)]. \quad (2.87)$$

Dentro da região de caroço o pseudo-potencial e as pseudo-funções  $\Psi_l^{PS}(r)$  diferem do potencial e das auto-funções  $\Psi_l(r)$  do problema real, mas a condição 4 implica a mesma carga,

$$Q_l = \int_0^{R_c} dr r^2 |\Psi_l^{PS}(r)|^2 = \int_0^{R_c} dr r^2 |\Psi_l(r)|^2. \quad (2.88)$$

Isto significa que a carga total na região de caroço é correta, o que implica corretas pseudo-funções e pseudo-potenciais fora da região de raio  $R_c$ , uma vez que o potencial externo a uma simetria esférica de carga depende apenas da carga que está dentro da esfera.

A condição 5 é importante na construção de um potencial com boa transferabilidade: apesar das auto-funções e auto-valores de um sistema simples serem diferentes daqueles de um sistema complexo, o pseudo-potencial construído num sistema simples reproduzirá estas diferenças, se satisfizer a quinta condição. Como veremos abaixo, a condição 4 implica necessariamente a condição 5. Seja,

$$\chi_l(\varepsilon, r) = \frac{\phi'_l(r)}{\phi_l(r)} = \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) = \frac{1}{r} [D_l(\varepsilon, r) + 1], \quad (2.89)$$

onde  $\phi_l(r) = r\psi_l(r)$ . Substituindo  $\chi_l(\varepsilon, r)$  na Eq.2.86, teremos:

$$\chi'_l(\varepsilon, r) + [\chi_l(\varepsilon, r)]^2 = \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[V(r) - \varepsilon]. \quad (2.90)$$

Diferenciando em relação a energia  $\varepsilon$ , ficamos com:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi'_l(\varepsilon, r) + 2\chi_l(\varepsilon, r) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l(\varepsilon, r) = -2, \quad (2.91)$$

$$f'(r) + 2\chi_l(\varepsilon, r)f(r) = \frac{1}{\phi_l^2(r)} \frac{\partial}{\partial r} [\phi_l^2(r)f(r)], \quad (2.92)$$

onde  $f(r) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l(\varepsilon, r)$ . Combinando as Eqs.2.91 e 2.92, obtemos:

$$\frac{1}{\phi_l^2(r)} \frac{\partial}{\partial r} [\phi_l^2(r)f(r)] = -2. \quad (2.93)$$

O último passo é multiplicar ambos lados da Eq.2.93 por  $\phi_l^2(r)$  e integrar em relação a  $r$ ,

$$\phi_l^2(R_c) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l(\varepsilon, R_c) = \int_0^{R_c} -2\phi_l^2(r) dr, \quad (2.94)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l(\varepsilon, R_c) = \frac{-2}{\phi_l^2(R_c)} \int_0^{R_c} dr r^2 \psi_l^2(r). \quad (2.95)$$

Das Eqs.2.88 e 2.89 concluímos que:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, R_c) = \frac{-2}{\phi_l^2(R_c)} R_c Q_l(R_c). \quad (2.96)$$

Logo, se a carga dentro da região de raio  $R_c$  do problema real for igual à do problema tratado com pseudo-potencial, concluímos que a derivada primeira em relação a energia da derivada logarítmica também será igual.

A geração de um pseudo-potencial começa com a escolha de uma configuração atômica de referência a identificação dos estados de valência. O próximo passo é gerar pseudo-funções atômicas  $\Psi_l^{PS}(r)$  sem nós e que satisfaçam às condições mencionadas anteriormente. O pseudo-potencial é obtido pela inversão da equação de Kohn-Sham:

$$V_{l,total}^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{PS}(r)], \quad (2.97)$$

e para cada  $l$ , geramos um pseudo-potencial. A blindagem dos elétrons deve ser removida afim de melhorar a transferabilidade do pseudo-potencial. Isso é feito subtraindo-se do pseudo-potencial total as contribuições de Hartree e de troca e correlação dos elétrons de valência:

$$V_{l,ion}^{PS}(r) = V_{l,total}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r). \quad (2.98)$$

É usual separar o pseudo-potencial iônico  $V_{l,ion}^{PS}(r)$  em um termo local (independente de  $l$ ) e um termo não local:

$$V_{l,ion}^{PS}(r) = V_{local}^{PS}(r) + \delta V_l^{PS}(r). \quad (2.99)$$

Fora da região de caroço o pseudo-potencial iônico deve ser igual a  $\frac{-Z_{ion}}{r}$ , uma vez que o pseudo-potencial deve ser igual ao potencial do problema real para  $r > R_c$ . Neste caso  $\delta V_l(r) = 0$  para  $r > R_c$ . O pseudo-potencial iônico é semi-local e pode ser representado na forma de um operador semi-local:

$$\hat{V}_{ion}^{PS} = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l^{PS}(r) \langle Y_{lm}|, \quad (2.100)$$

onde  $Y_{lm}(\theta, \phi) = P_l(\cos\theta)\exp(im\phi)$ .

Kleinman e Bylander mostraram [22] que o efeito do potencial semi-local  $\delta V_l^{PS}(r)$  pode ser substituído, com boa aproximação, pelo operador não local  $\delta\hat{V}_{NL}$  de modo que

$$\hat{V}_{ion}^{PS} = V_{ion,local}^{PS}(r) + \delta\hat{V}_{NL}, \quad (2.101)$$

onde

$$\delta\hat{V}_{NL} = \sum_{lm} \frac{|\Psi_{lm}^{PS}\delta V_l^{PS}\rangle\langle\delta V_l^{PS}\Psi_{lm}^{PS}|}{\langle\Psi_{lm}^{PS}|\delta V_l^{PS}|\Psi_{lm}^{PS}\rangle}. \quad (2.102)$$

As funções  $\langle\delta V_l^{PS}\Psi_{lm}^{PS}|$  são projetores que atuam sobre uma autofunção do seguinte modo:

$$\langle\delta V_l^{PS}\Psi_{lm}^{PS}|\Psi\rangle = \int dr \delta V_l^{PS}(r)\Psi_{lm}^{PS}\Psi(r). \quad (2.103)$$

Portanto, os elementos de matriz requerem apenas produtos de operações de projeção,

$$\begin{aligned} \langle\Psi_i|\hat{V}_{ion}^{PS}|\Psi_j\rangle &= \langle\Psi_i|V_{ion,local}^{PS}(r)|\Psi_j\rangle \\ &+ \sum_{lm} \langle\Psi_i|\Psi_{lm}^{PS}\delta V_l^{PS}\rangle \frac{1}{\langle\Psi_{lm}^{PS}|\delta V_l^{PS}|\Psi_{lm}^{PS}\rangle} \langle\delta V_l^{PS}\Psi_{lm}^{PS}|\Psi_j\rangle \end{aligned} \quad (2.104)$$

e há uma economia de tempo computacional.

## 2.9 Implementação do método *ab-initio*

O objetivo desta seção é mostrar como todas as aproximações discutidas anteriormente são implementadas no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos, a partir do método *ab initio*<sup>§</sup>[24].

A primeira aproximação que fizemos foi a de *Born-Oppenheimer* afim de desacoplar os movimentos eletrônicos e nuclear. Isto nos permitiu considerar o movimento dos elétrons como um gás de elétrons interagentes submetidos a um potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , devido aos núcleos. No formalismo de Kohn-Sham foi possível substituir o problema de elétrons correlacionados por um problema de elétrons independentes, ficando apenas com o termo de troca e correlação desconhecido, para o qual foram propostas as aproximações LDA e GGA. De posse da teoria de pseudo-potenciais passamos, então, a considerar apenas os elétrons de valência e o potencial externo foi substituído por pseudo-potenciais.

---

<sup>§</sup>O método é *ab initio* quando não envolve nenhum parâmetro. Neste caso o pseudo-potencial deve ser determinado a partir de cálculos teóricos.

Assim, as equações de Kohn-Sham 2.62 podem agora ser escritas como,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A V_{local}^{PS}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \delta\hat{V}_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}[n]\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.105)$$

onde  $n(\vec{r})$  é a densidade eletrônica dos elétrons de valência, A é o índice do átomo que gera o pseudo-potencial e  $\mu_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}$ . Com o intuito de resolver numericamente a Eq.2.105, o próximo passo é expandir as funções de onda  $\psi_i$  numa base de pseudo-funções de valência, obtidas na aproximação de pseudo-potenciais. Mas, afim de reduzir o alcance das pseudo-funções base, precisamos estabelecer um raio de confinamento,  $r_{conf.}$ , na parte radial para diminuir o número de elementos das matrizes H e S. Isso provoca um acréscimo  $\delta\varepsilon_l$  na energia  $\varepsilon_l$  do pseudo-orbital,  $\Phi_l^{PS}(\vec{r})$ , que é obtido, resolvendo:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{l,total}^{PS}(r)\right]r\Phi_l^{PS}(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l)r\Phi_l^{PS}(r). \quad (2.106)$$

A energia  $\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l$  é escolhida de modo que o primeiro nó no pseudo-orbital ocorra em  $r_{conf.}$ . Usa-se o mesmo acréscimo de energia  $\delta\varepsilon_l$  para todos os átomos e para todo  $l$ .

A base formada pelas pseudo-funções  $\Phi_l^{PS}(\vec{r})\Phi_{lm}(\theta, \phi)$  é denominada SZ (*single-zeta*). Para tornar esta base, obtida em um sistema atômico, mais transferível, acrescentamos um termo radial para cada  $l$ , resultando em uma nova base denominada DZ (*double-zeta*). Esta transferibilidade pode aumentar se melhorarmos também a flexibilidade da parte angular. Isto é feito polarizando-se a pseudo-função atômica de valência que terá uma unidade de momento angular a mais que o máximo estado ocupado no átomo. A inclusão desta pseudo-função polarizada resulta numa base denominada DZP. Portanto, com a escolha de uma base conveniente, os estados eletrônicos  $\Psi_i$  podem ser expandidos,

$$|\Psi_i\rangle = \sum_j C_{ji}|\Phi_j(\vec{r} - \vec{R}_A)\rangle, \quad (2.107)$$

onde  $C_{ji}$  são os coeficientes da expansão e  $j=Almn$ .

Finalmente, os autovalores e as auto-funções  $|\Psi_i\rangle$  podem ser determinados, resolvendo a equação secular para a obtenção dos coeficientes  $C_{ji}$ . Consequentemente, uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua auto-consistentemente, como ilustrado na Fig.2.1.

A energia total do sólido é obtida da Eq.2.69 lembrando-se de acrescentar a energia de

interação dos núcleos  $V_{nn}$ :

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n]]d\vec{r} + V_{nn}. \quad (2.108)$$

A densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  refere-se somente aos elétrons de valência e  $Z$  é a pseudo carga nuclear, dada pelo número de elétrons de valência do átomo. O último termo da Eq.2.108 envolve interações de longo alcance e, novamente, devemos evitar seu cálculo direto. Fazemos isso somando e subtraindo a energia eletrostática da densidade de referência  $n_0(\vec{r})$ :

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n]]d\vec{r} + \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + [V_{nn} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}]. \quad (2.109)$$

O último termo entre colchetes é de curto alcance, sendo portanto apropriado para o desenvolvimento de nossos cálculos.

## 2.9.1 SIESTA

SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um programa computacional que implementa a teoria de primeiros princípios, baseada na DFT, para realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos [25].

Neste programa, o primeiro passo é expandir as funções de onda em uma base numérica formada por pseudo orbitais atômicos de valência:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_j C_{ij}|\Phi_j\rangle. \quad (2.110)$$

Um raio de corte para limitar o alcance destas funções de base é definido através do parâmetro *Energy Shift* que diz o acréscimo de energia que estas funções de base podem sofrer, quando limitadas. O uso de funções limitadas é importante para reduzir o número de elementos de matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham,  $H_{KS}$ , que devem ser calculados.

Para determinar os elementos do  $H_{KS}$ , o SIESTA separa a densidade eletrônica em duas contribuições:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}), \quad (2.111)$$

onde  $n_0(\vec{r})$  é a soma das densidades atômicas de valência e  $\delta n(\vec{r})$  é a diferença entre a densidade real e  $n_0(\vec{r})$ . Isso é feito para permitir que o hamiltoniano seja escrito em termos de contribuições de curto alcance. Devido a linearidade da equação de Poisson, a decomposição acima transmite-se ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = V_H(n_0 + \delta n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n). \quad (2.112)$$

O potencial do átomo neutro,  $V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A)$ , é definido como a soma do termo local do pseudopotencial, mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $n_0$ :

$$V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r} - \vec{R}_A) + V_H^0. \quad (2.113)$$

Este potencial é de curto alcance, uma vez que o termo coulombiano repulsivo cancela o potencial atrativo da pseudo carga nuclear para  $r > R_c$ .

O hamiltoniano é reescrito como:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \sum_A \delta\hat{V}_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_A) + V_{xc}(\vec{r}) + V_H^\delta(\vec{r}). \quad (2.114)$$

Os três primeiros termos não dependem da densidade de carga auto-consistente (seus elementos de matriz consistem em integrais de dois ou três centros) e podem ser calculados previamente e armazenados em tabelas. Os dois últimos termos dependem da densidade de carga auto-consistente e são calculados a cada iteração.

Uma vez construída as matrizes do  $H_{KS}$ , obtemos os autovalores,  $\varepsilon_i$ , dos auto-estados por diagonalização, isto é, resolvendo a equação secular resultante.

Finalmente, uma vez concluído o cálculo, a energia total é obtida através da Eq.2.109.

## 2.10 Teorema de Força de Hellman-Feynman

Antes de determinarmos as propriedades de interesse de um sólido, precisamos ter em mãos a estrutura periódica mais estável que o representa. Para tanto, definimos a célula unitária e a base de átomos, que reproduzem no espaço uma estrutura periódica. Uma densidade eletrônica é escrita como sendo a soma de densidades eletrônicas de átomos isolados. A equação de Kohn-Sham é resolvida afim de obtermos as pseudo-funções,  $\Psi_i^{PS}(\vec{r})$ , e os pseudo-autovalores,  $\varepsilon_i$ . A energia total do sólido é calculada a cada passo do processo auto-consistente a partir da Eq.2.109.

O movimento dos núcleos em um campo médio dos elétrons pode ser tratado por um hamiltoniano cujo potencial efetivo é a energia total dada na Eq.2.109. Deste modo, a força  $\vec{F}_A$  sobre o núcleo A é  $\vec{F}_A = -\vec{\nabla}_R E_{total}$ . O teorema de Hellman-Feynman diz que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle, \quad (2.115)$$

de tal maneira que a componente i do vetor força pode ser determinada por:

$$F_{Ai} = -\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial R_{Ai}} H | \Psi \rangle = - \int dr n(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial R_{Ai}} v_{ext}(\vec{r}) - \frac{\partial}{\partial R_{Ai}} V_{nn}. \quad (2.116)$$

A configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor que uma tolerância pré-estabelecida.

A princípio, deveria existir um termo adicional na Eq.2.116 para representar a derivada da base em relação às posições nucleares. Esta contribuição à força sobre um núcleo é denominada correção de *Pulay* [26]. É possível mostrar que a correção de *Pulay* é nula quando as derivadas das funções de base pertencem ao espaço descrito pela própria base. Para uma base formada de ondas planas, as derivadas de cada função em relação às posições dos núcleos é zero e, conseqüentemente, as correções de *Pulay* são nulas. Se a correção de Pulay não é nula e não é levada em consideração, a força obtida através da Eq.2.116 não é igual à derivada da energia total em relação às posições nucleares.

O próximo capítulo apresenta os resultados alcançados aplicando a teoria do funcional da densidade em cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos em grafeno.

## Capítulo 3

---

# Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno

O objetivo do presente capítulo é apresentar o estudo de primeiros princípios, no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham, das propriedades eletrônicas e estruturais de fronteiras de grão (FG) em grafeno. Uma FG foi observada na superfície de grafite HOPG, em 2002 por um grupo experimental [10], via *scanning tunneling microscopy*. Este grupo observou que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações produzia uma série de defeitos na fronteira, seguindo um padrão periódico. Segundo eles, a fronteira é formada por uma repetição periódica de pares de pentágono-heptágono (PH). Baseados em tal modelo, construímos estruturas com orientações relativas diferentes entre os grãos e realizamos cálculos de energia de formação e densidade de estados (DOS). Observamos que estes defeitos introduzem várias resonâncias nas vizinhanças do nível de Fermi, em um intervalo de energia onde a DOS do grafeno é bastante suave. Porém, a densidade de estados permanece nula no nível de Fermi, assim como no grafeno ideal.

A fim de investigarmos a natureza destas resonâncias, construímos estruturas de grafeno com defeitos *Stone-Wales* (SW), formados por dois pares adjacentes de PH. Uma segunda estrutura foi também gerada, na qual os dois pares PH, que constituem o SW, foram dissociados. Observamos que a mera presença destes defeitos, no bulk do grafeno, é suficiente para introduzir vários picos de resonância nas vizinhanças do nível de Fermi, como observado no caso das FGs.

Construímos, também, estruturas com uma vacância na FG, em três sítios diferentes. Nossos resultados para as vacâncias indicam o aparecimento de estados magnéticos com momento de dipolo magnético não nulo. A energia de formação das vacâncias na FG foi calculada, e comparada com seu valor para uma vacância no grafeno perfeito. Observamos que, na FG, as energias são de 1 a 2 eV menores que no grafeno perfeito, o que indica que a formação de vacâncias é mais favorável nas FGs.

### 3.1 Metodologia

O estudo de FGs e defeitos topológicos em grafeno é realizado por cálculos de primeiros princípios. Fazendo a aproximação de *Born-Oppenheimer*, empregamos a DFT auto-consistente de Kohn-Sham com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação. A base usada é uma *linear combination of atomic orbital double zeta plus polarization* (LCAO-DZP). Uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 200 Ry para FG e 250 Ry para vacâncias em FG são usadas para a expansão de Fourier da densidade de carga. A interação de caroço-valência é descrita pelo pseudo-potencial não local de norma conservada de *Troullier-Martins* com os projetores de *Kleinman-Bylander*. Um parâmetro chamado *Energy Shift* de 0.01 Ry é utilizado para definir os raios de corte para os orbitais da base, quantificando o aumento na energia sofrido pelos orbitais quando estes são confinados. A otimização da geometria atômica é obtida através do cálculo das forças sobre os núcleos. Assim, todas as geometrias foram relaxadas considerando que as forças remanescentes fossem menores que 0.02 eV/Å. Para cada estrutura, utilizamos um número de pontos-k no espaço recíproco de modo que a energia total esteja convergida dentro de uma tolerância de 1 meV/átomo.

Com o intuito de estudar defeitos isolados, construímos supercélulas de grafeno a partir de uma repetição periódica da célula primitiva, composta de dois átomos de carbono, com os seguintes vetores:

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{j} \quad (3.1)$$

onde  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.46\text{Å}$  é a constante de rede. Os dois átomos da base primitiva ocupam as posições:

$$\alpha_1 = 0\hat{i} + 0\hat{j} \quad ; \quad \alpha_2 = 0\hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{j}$$

Os vetores da supercélula são determinados por:

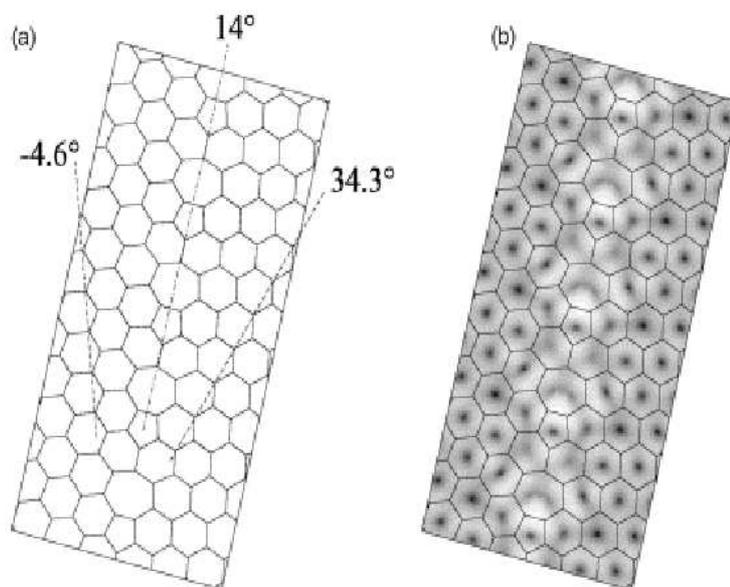
$$\vec{A}_1 = N_a \times \vec{a}_1 \quad ; \quad \vec{A}_2 = N_b \times \vec{a}_2$$

onde  $N_a$  e  $N_b$  são números inteiros que indicam a repetição nas direções de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , respectivamente. A distância entre dois planos foi fixada em 33 Å, para simular uma camada isolada de grafeno. Esta distância é bem maior que aquela entre duas camadas no grafite, que é da ordem de 3.4 Å.

O código computacional utilizado é o SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), que permite realizar cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios de moléculas e sólidos.

## 3.2 Motivação

Em 2002 P. Simonis et.al [10] publicaram o artigo *STM study of a grain boundary in graphite*. Neste trabalho eles observaram que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações, na superfície de uma amostra de HOPG (*Highly oriented pyrolytic graphite*), produzia uma serie de defeitos na fronteira. As imagens evidenciaram um padrão periódico ao longo da fronteira, formado por pares de PH. A Fig.3.1 mostra a imagem obtida via *scanning tunneling microscopy* (STM) e o modelo teórico proposto. Este modelo foi otimizado utilizando-se um potencial com dependência quadrática no comprimento das ligações entre os átomos e foi mantido plano durante o processo.



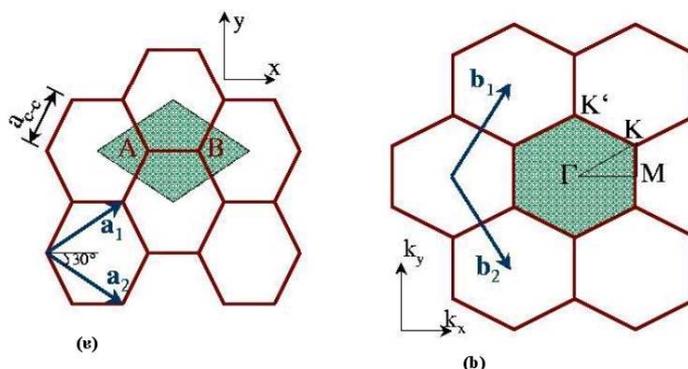
**Figura 3.1:** (a) Modelo atômico relaxado e (b) imagem STM da fronteira de grão em grafite.[10]

Motivados pelas imagens experimentais, passamos a propor diferentes estruturas para a FG em grafeno com o propósito de investigar as alterações provocadas na densidade de estados desse material, em sua forma policristalina. As estruturas diferem quanto à orientação relativa entre os grãos, dependendo do período de repetição do par PH na fronteira. Realizamos testes para obtermos a menor estrutura com fronteira isolada, isto é,

com fronteiras vizinhas não interagentes. Os resultados serão apresentados nas próximas seções, mas, antes, é importante relembrarmos algumas características estruturais e eletrônicas do grafeno.

### 3.3 Propriedades do Grafeno

O grafeno é um material excepcional, pois vem revelando propriedades extraordinárias desde sua descoberta em 2004. Os átomos de carbono em sua rede “favos de mel” ocupam os vértices de hexágonos, fazendo uma ligação  $\sigma$ , híbrida na configuração  $sp^2$ , com cada um de seus três vizinhos mais próximos. A distância de ligação é, aproximadamente,  $a_{C-C}=1.42 \text{ \AA}$ . O outro orbital  $2p_z$  é perpendicular ao plano da folha de grafeno e pode fazer uma ligação  $\pi$  covalente. A Fig.3.2 mostra, hachuradas, (a) a célula unitária primitiva no espaço real, composta por dois sítios A e B não equivalentes e (b) a primeira zona de *Brillouin*. A rede do grafeno pode ser interpretada como duas sub-redes hexagonais de carbono A e B superpostas.



**Figura 3.2:** (a) Célula unitária do grafeno no espaço real e (b) a primeira zona de *Brillouin*. [27]

Para a célula unitária primitiva hachurada na Fig.3.2, os vetores da célula primitiva no espaço real são \*:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right) \text{ e } \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right), \quad (3.2)$$

onde  $a = 2.46 \text{ \AA}$  é a constante de rede. Estes vetores geram a folha de grafeno por uma repetição periódica da base composta de dois átomos de carbono. Os vetores da rede

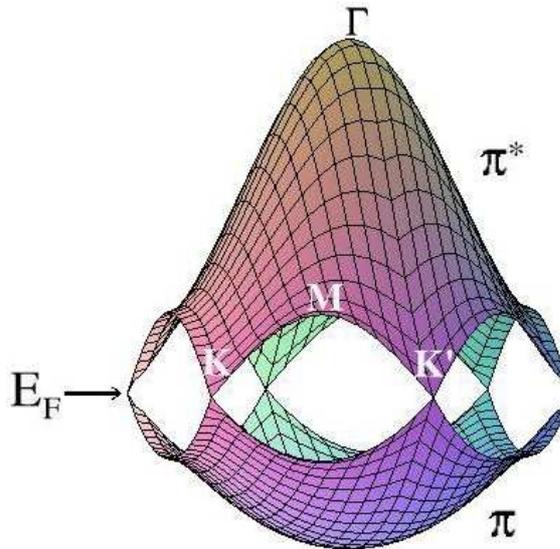
\*Estes vetores diferem daqueles definidos em 3.1, apenas quanto a orientação dos eixos

recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \text{ e } \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (3.3)$$

Estes vetores estão girados de  $30^\circ$  com relação aos vetores primitivos do espaço real. Três pontos de simetria no espaço recíproco são:  $\Gamma$  que é o centro,  $K$  que é um vértice e  $M$  que é um ponto médio de uma aresta da primeira zona de *Brillouin*.

A Fig.3.3 mostra as curvas de energia para as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , calculadas por *Tight Binding* [3], na primeira zona de *Brillouin*. As bandas  $\pi$  de energia são covalentes e são as mais importantes para determinação das propriedades eletrônicas do grafeno. A existência de um *gap* zero no ponto K faz com que este material seja um semiconductor de *gap*-zero.



**Figura 3.3:** Bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  de energia do grafeno, calculadas na primeira zona de *Brillouin*

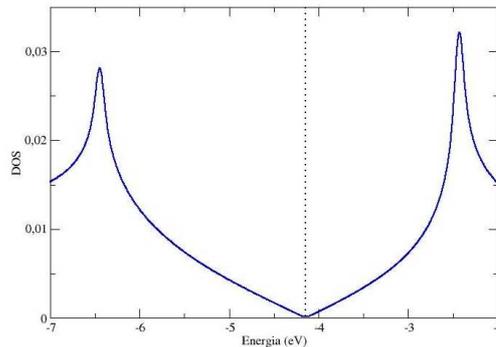
Nesse trabalho, calculamos a densidade de estados (DOS) do grafeno para supercélulas com 32, 60, 72, 84, 120, e 128 átomos. Em geral, quanto menor a supercélula, maior deve ser o número de pontos-k, levados em consideração no cálculo da energia, para obtermos uma curva de boa qualidade. Na supercélula com 32 átomos, por exemplo, são necessários 1152 pontos-k, enquanto que na supercélula com 128 átomos são necessários apenas 288. Esta diferença se justifica porque a área da supercélula com 128 átomos é quatro vezes maior que a área da supercélula com 32 átomos. Como são supercélulas quadradas, os vetores da rede recíproca são inversamente proporcionais aos vetores no espaço real. Sendo assim, o número de pontos-k da supercélula com 32 átomos deve ser quatro vezes maior, para obtermos curvas de DOS com a mesma qualidade. Fizemos testes para *mesh cutoff*

de 200 e 250 Ry e observamos que a energia sofre alterações insignificativas, da ordem de  $10^{-3}$  eV. Em nossos cálculos, obtivemos um valor convergido para o potencial químico do carbono,  $\mu_c$ , que é definido como sendo a razão entre a energia total de uma supercélula de grafeno com N átomos,  $E_N^g$ , pelo número total de átomos, com um erro também da ordem de  $10^{-3}$  eV:

$$\mu_c = \frac{E_N^g}{N} = -154.865 \text{ eV},$$

É importante termos em mãos este número, pois, como será apresentado na Sec.3.6, ele é usado no cálculo da energia de formação de uma vacância em grafeno e na FG.

A Fig.3.4 mostra a DOS do grafeno, obtida em nossos cálculos, num intervalo de energia que compreende o nível de Fermi. A curva é bastante suave, apresentando dois picos de ressonância; um a 1.7 eV acima do nível de Fermi e outro a 2.3 eV abaixo do nível de Fermi, aproximadamente. A curva pontilhada na DOS do grafeno indica o nível de Fermi.



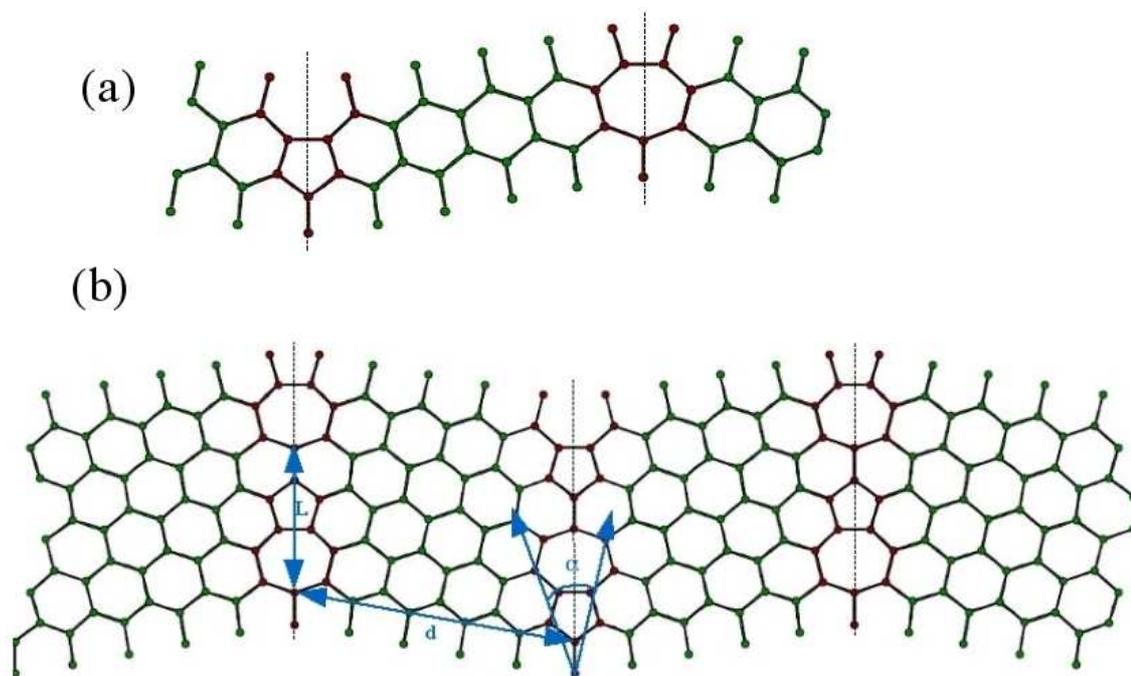
**Figura 3.4:** Densidade de Estados do Grafeno. A linha pontilhada indica o nível de Fermi

## 3.4 Fronteiras de Grão em Grafeno

### 3.4.1 Propriedades Estruturais

Com base no modelo proposto na Ref.[10], mostrado na Fig.3.1, construímos três estruturas de fronteiras de grão em grafeno: FG1, FG2 e FG3 com mesma orientação relativa entre os grãos, dada pelo ângulo  $\alpha$  e com diferentes distâncias (d) entre as fronteiras, afim de verificarmos qual deve ser a mínima distância entre as fronteiras para não termos interação significativa entre elas. Para obtermos as supercélulas, fizemos uma repetição periódica,

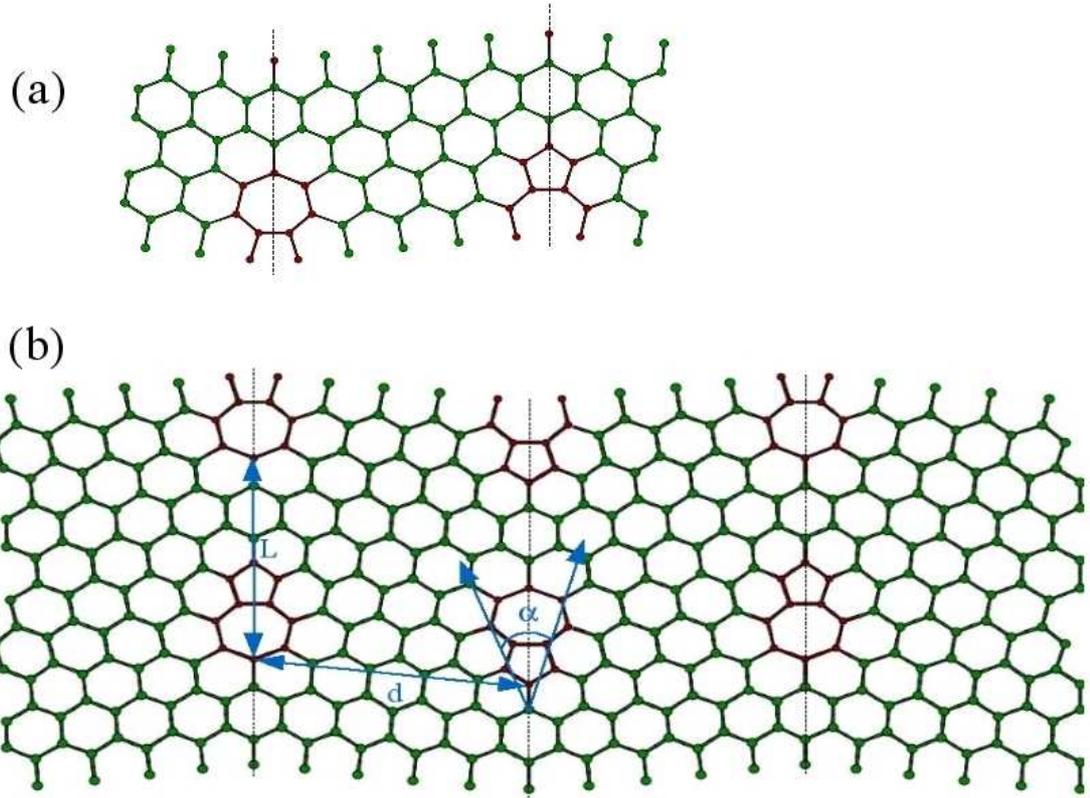
$N_a \times N_b$ , da base de dois átomos de carbono, como descrito na Sec. 3.1.



**Figura 3.5:** (a) Supercélula da estrutura FG1; (b) Estrutura resultante da repetição periódica desta supercélula.

A supercélula para a estrutura FG1 está mostrada na Fig. 3.5 (a). Ela contém duas FGs, sendo que uma é a “anti-FG” da outra (com orientação invertida dos pares PH), uma vez que se tentarmos repetir periodicamente, na direção do vetor  $\vec{a}_1$ , definido na Eq.3.1, uma supercélula menor, contendo apenas uma fronteira de grão, verificaremos que é impossível encaixá-las perfeitamente sem gerarmos uma “anti-FG”. As supercélulas das estruturas FG2 e FG3 são idênticas a esta mostrada na Fig. 3.5 (a), exceto na distância de separação,  $d$ , entre a FG e a anti-FG: o número de hexágonos que separa a FG da anti-FG nas supercélulas das estruturas FG1, FG2 e FG3 são quatro, cinco e seis, respectivamente. A Fig. 3.5 (b) mostra a estrutura FG1 resultante da repetição periódica de sua supercélula, o que permite observar a orientação relativa entre dois grãos, medida pelo ângulo  $\alpha$ , a FG e a correspondente anti-FG.

Duas outras estruturas, FG4 e FG5, foram também consideradas. Estas têm ângulo  $\alpha$  menor que aquele das estruturas FG1-3. O ângulo  $\alpha$  depende do período,  $L$ , em que o par pentágono-heptágono aparece ao longo da fronteira. As estruturas FG4 e FG5 diferem apenas na distância entre as fronteiras, uma vez que o número de hexágonos que separa a FG da anti-FG são quatro e cinco, respectivamente. A Fig.3.6 mostra em (a) a



**Figura 3.6:** (a) Supercélula da estrutura FG4; (b) Estrutura resultante da repetição periódica desta supercélula.

supercélula da estrutura FG4 e em (b) a estrutura resultante da repetição periódica desta supercélula. Comparando as Figs.3.5 e 3.6, observamos que o ângulo  $\alpha$  decresce à medida que o período aumenta e no limite  $L \rightarrow \infty$  recuperamos o grafeno perfeito. A tabela 3.1 mostra o número de átomos, a repetição periódica,  $N_a \times N_b$ , que dá origem à supercélula e os valores de  $\alpha$ ,  $d$  e  $L$  para todas as estruturas consideradas.

**Tabela 3.1:** Parâmetros geométricos das fronteiras de grão em grafeno e energia de formação por unidade de comprimento da fronteira.

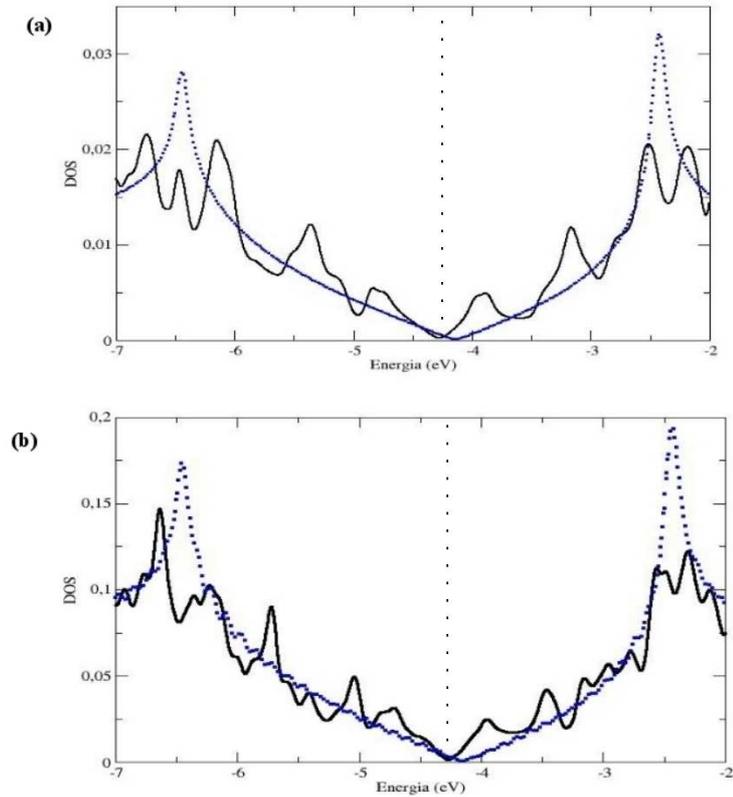
Estrutura	$N_a \times N_b$	Número de átomos	ângulo $\alpha$	$L(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$E_f^{FG}/L$ (eV/Å)
FG1	10x3	60	39.6 °	6.5	10.1	0.31
FG2	12x3	72	39.6 °	6.5	12.7	0.41
FG3	14x3	84	39.6 °	6.5	15.2	0.41
FG4	10x5	100	38.3 °	10.9	10.1	0.42
FG5	12x5	120	38.3 °	10.9	12.7	0.47

A energia de formação de uma FG em grafeno,  $E_f^{FG}$ , por unidade de comprimento da fronteira ( $L$ ), é calculada através da relação:

$$\frac{E_f^{FG}}{L} = \frac{E_N^{FG} - E_N^g}{2L}, \quad (3.4)$$

onde  $E_N^{FG}$  é a energia total de uma supercélula com N átomos, contendo duas fronteiras de grão e  $E_N^g$  é a energia total de uma folha ideal de grafeno. Os resultados são apresentados na tabela 3.1. Dividimos a energia de formação por dois, porque existem duas fronteiras por supercélula.

Comparando os resultados, observamos que as estruturas FG2 e FG3 têm a mesma energia de formação, o que significa que FGs não interagem se estiverem separadas por uma distância acima de 12.7 Å. A energia de formação da FG5 é maior que da FG2, contrariando o esperado. Esperávamos um decréscimo da energia de formação com o aumento do período do par PH ao longo da fronteira. Isto porque, à medida que o período aumenta, a estrutura se aproxima do grafeno ideal. Isso indica que o comportamento de  $E_f^{FG}$  com o período não é monotônico como esperávamos inicialmente.



**Figura 3.7:** Densidade de Estados (a) da estrutura FG3 e (b) da estrutura FG5. As curvas pontilhada e sólida representam a DOS do grafeno e da fronteira de grão, respectivamente. A linha vertical pontilhada indica o nível de Fermi das FGs.

### 3.4.2 Propriedades eletrônicas

A Fig.3.7 compara a DOS do grafeno perfeito com a DOS das estruturas FG3 e FG5, que têm orientação relativa diferente entre os grãos. Observamos que a DOS permanece com densidade de estados nula no nível de Fermi, e que várias resonâncias são induzidas nas vizinhanças do nível de Fermi. A DOS da estrutura FG3 foi construída com 512 pontos-k, enquanto que a DOS da estrutura FG5 foi construída com 128 pontos-k. Isso explica a melhor qualidade da DOS da estrutura FG3. O nível de Fermi é deslocado para baixo em relação ao do grafeno.

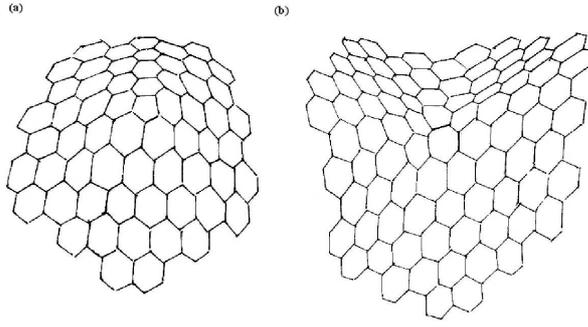
Se concentrarmos nossa atenção nos quatro primeiros picos de resonância, à direita e à esquerda do nível de Fermi, observaremos que os primeiros não sofrem modificações apreciáveis: eles aparecem a 0.4 eV acima e a 0.5 eV abaixo do nível de Fermi nas duas estruturas e têm, aproximadamente, a mesma altura. Os outros três picos são bastante modificados, indicando uma dependência dessas resonâncias com a orientação relativa entre os grãos. Os picos à direita e à esquerda do nível de Fermi, correspondentes aos picos do grafeno perfeito, são divididos e sofrem uma apreciável redução.

Afim de compreendermos a origem destes vários picos de resonância, construímos supercélulas com o defeito *Stone-Wales* isolado, uma vez que geramos a fronteira e a anti-fronteira, dissociando os dois pares PH adjacentes neste defeito. Os cálculos de energia de formação e DOS de defeitos *Stone-Wales* e pares PH separados são apresentados na próxima seção.

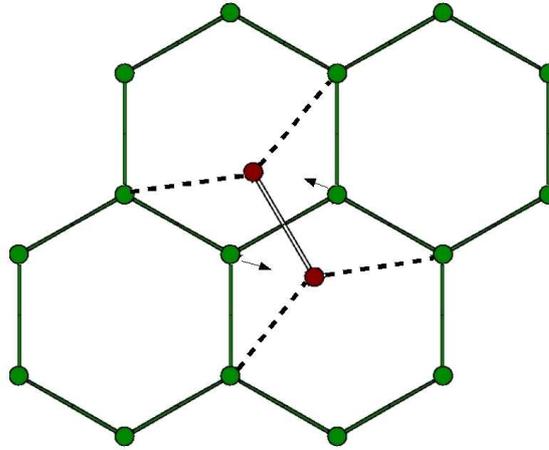
## 3.5 Defeitos Topológicos em Grafeno

Anéis de cinco e sete átomos são defeitos comuns no grafeno ou nos nanotubos de carbono porque são estáveis do ponto de vista energético [7, 8]. Estudos teóricos prévios [30, 31] indicam que a substituição de um hexágono por um pentágono ou heptágono, sem modificar a coordenação dos átomos, induz uma curvatura positiva ou negativa, respectivamente, ver Fig.3.5. Se a estrutura tem número igual de pentágonos e heptágonos ela permanece com curvatura zero. Cálculos da densidade local de estados do grafeno na presença destes defeitos mostram que o pentágono é atrativo e o heptágono é repulsivo a elétrons, enquanto que os hexágonos são neutros.

O defeito “Stone-Wales” (SW) é formado quando uma ligação C-C no grafeno é girada de 90°, como mostra a Fig.3.9, originando dois pares adjacentes de pentágono-heptágono (PH). Aqui, relaxamos duas células unitárias, uma com 72 e outra com 128 átomos, na presença de um defeito SW. A energia de formação para cada estrutura foi calculada



**Figura 3.8:** Curvatura no grafeno induzida por (a) um pentágono e (b) um heptágono isolados. [30]



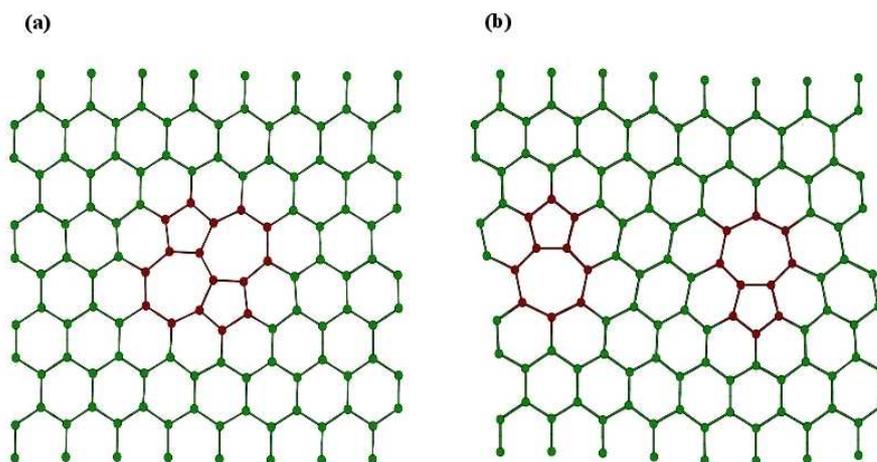
**Figura 3.9:** A rotação da ligação C-C por 90 graus dá origem ao defeito *Stone-Wales*

através da relação:

$$E_f^{SW} = E_N^{SW} - E_N^g \quad (3.5)$$

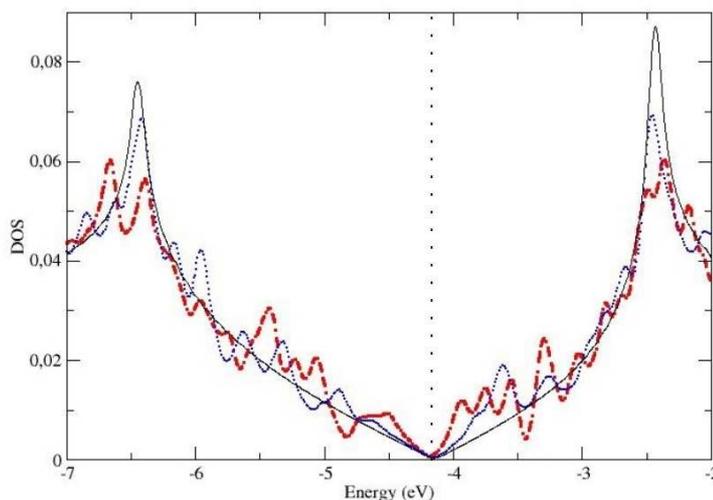
onde  $E_N^{SW}$  e  $E_N^g$  são as energias totais das supercélulas do defeito e do grafeno, com  $N$  átomos, respectivamente. Os resultados encontrados foram 4.7 eV e 4.8 eV para as células com 72 e 128 átomos, respectivamente. Como os valores são aproximadamente iguais, podemos concluir que temos um defeito SW isolado em supercélulas com as dimensões da que contém 72 átomos ou maiores. A partir da estrutura com 128 átomos, separamos os dois pares de PH e relaxamos novamente. A Fig.3.10 mostra a geometria otimizada (a) da supercélula do defeito SW com 128 átomos e (b) dos pares PH dissociados. A energia de formação dos pares dissociados é 11.6 eV. Este valor é maior que aquele do defeito SW, porque os dois pares PH são atrativos, uma vez que um é o anti-defeito do outro. Então, à medida que são separados a energia de formação aumenta significativamente.

A Fig.3.11 compara a DOS do grafeno com a DOS dos defeitos SW e pares PH dissociados. As três curvas foram obtidas com 288 pontos-k e *mesh cutoff* de 200 Ry. O nível de Fermi das três estruturas é aproximadamente o mesmo, e os primeiros picos de ressonância estão



**Figura 3.10:** (a) Defeito *Stone-Wales*; (b) dois pares pentágono-heptágono dissociados a partir do defeito "Stone-Wales"

a pelo menos 0.3 eV acima e abaixo do nível de Fermi. Concluimos que a mera presença destes defeitos é suficiente para introduzir várias ressonâncias na DOS, como observado nas FGs. Estes defeitos topológicos, assim como as FGs, não introduzem ressonâncias no nível de Fermi. As energias de ressonância dos pares PH separados são mais bem definidas e o comportamento próximo ao nível de Fermi é mais semelhante ao do grafeno. O mesmo acontece com os picos ressonantes, correspondentes aos do grafeno.



**Figura 3.11:** DOS do: grafeno perfeito (curva sólida), defeito *Stone-Wales*(curva tracejada) e dois pares pentágono-heptágono separados (curva pontilhada).

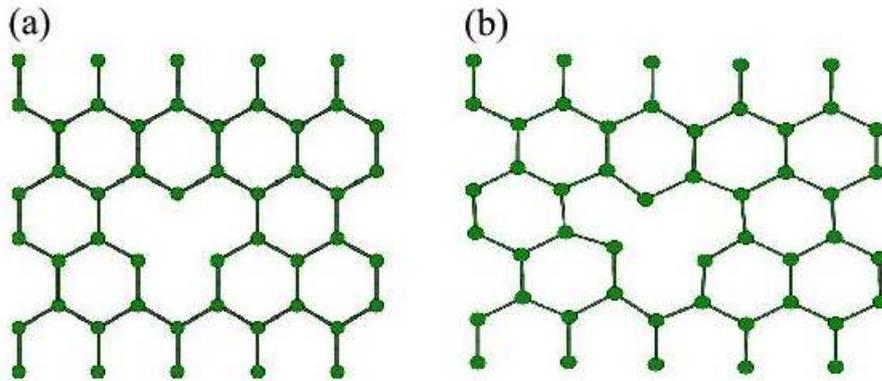
### 3.6 Vacâncias na fronteira de grão

As estruturas ideais de carbono: grafite, nanotubos e grafeno, não são magnéticas. O magnetismo observado experimentalmente nestas estruturas é explicado pela presença de defeitos e impurezas [28]. Defeitos em grafite, como vacâncias, podem ser criados intencionalmente, irradiando-se a amostra com elétrons ou íons. É de interesse ter magnetismo nestes materiais para aplicá-los em dispositivos magnéticos em nanoescala. Realizamos cálculos afim de investigar a estabilidade, a possibilidade de estados magnéticos e a densidade de estados de vacâncias em fronteiras de grão em grafeno.

Primeiramente, investigamos a formação de uma vacância em grafeno. Construímos duas estruturas, uma com 31 e outra com 49 átomos, contendo uma vacância na camada de grafeno, afim de investigarmos qual deve ser o tamanho da supercélula para termos vacâncias isoladas. A energia de formação de uma vacância em grafeno,  $E_f^V$ , é calculada através da relação:

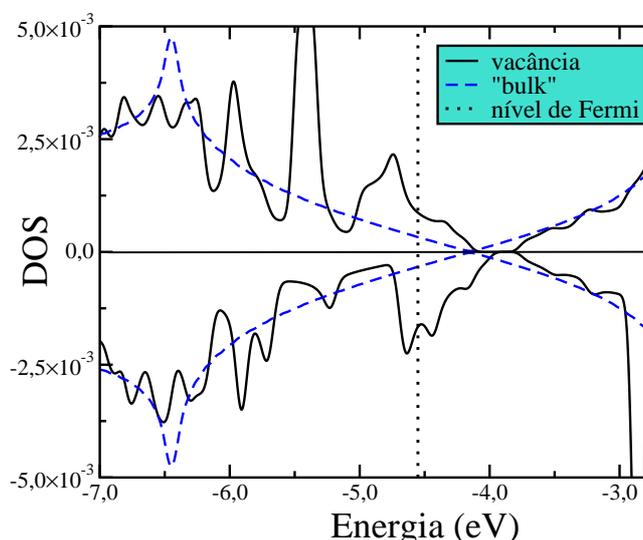
$$E_f^V = E_{N-1}^V - (E_N^g - \mu_c), \quad (3.6)$$

onde  $E_N^g$  e  $E_{N-1}^V$  são as energias totais da folha de grafeno perfeito, com N átomos, e da folha de grafeno com a vacância, respectivamente. O resultado encontrado é de 7.7 eV e 7.5 eV para as estruturas com 31 e 49 átomos, respectivamente. Como estes valores apresentam pequena diferença, podemos concluir que supercélulas com as dimensões da que contém 31 átomos ou maiores descreve bem uma vacância isolada. A tabela 3.2 mostra os resultados encontrados para a polarização de spin, energia de formação e as distâncias  $d_1$  e  $d_2$ , nas direções  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , entre as vacâncias de células vizinhas.



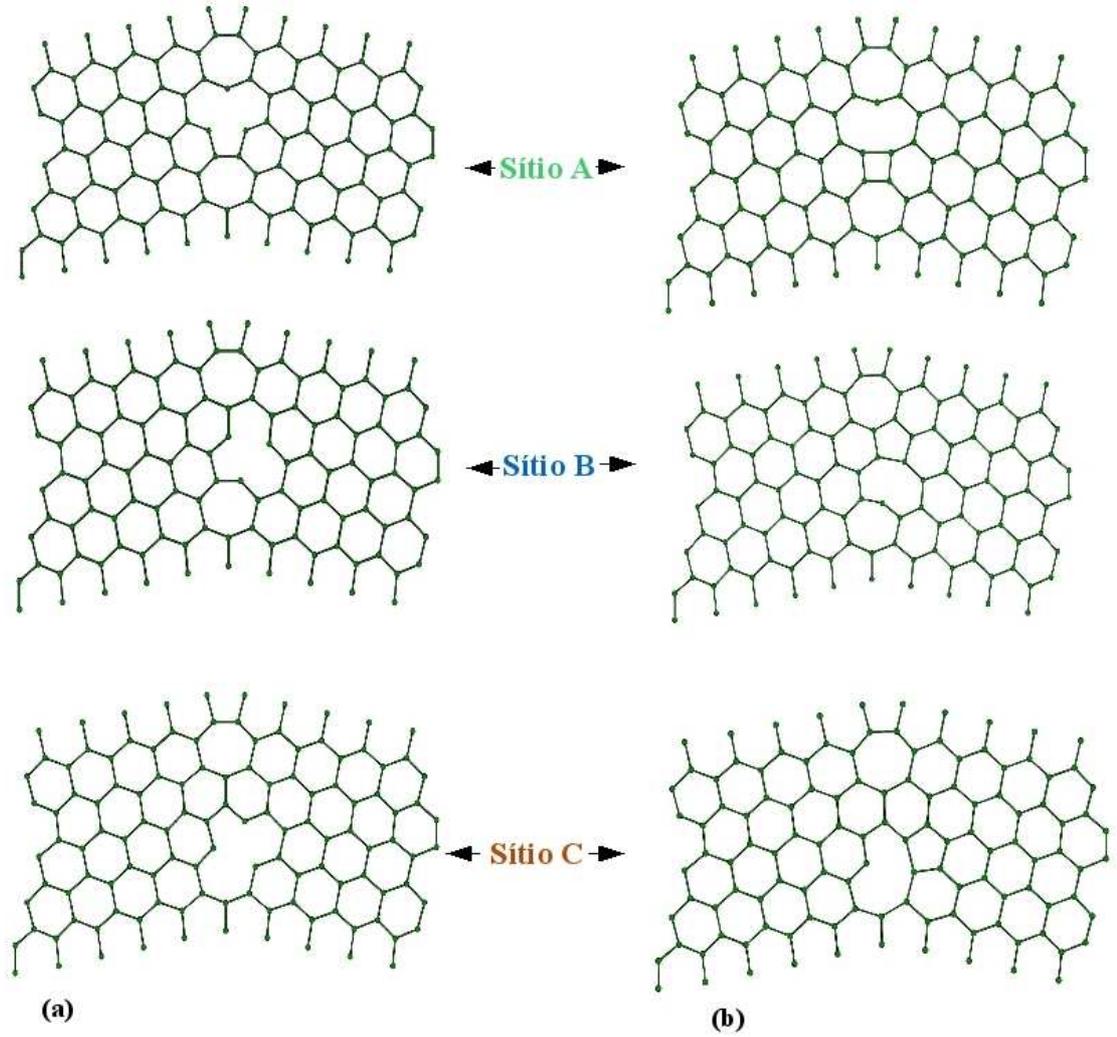
**Figura 3.12:** (a) Geometria inicial de uma vacância em grafeno e (b) a respectiva geometria otimizada.

A Fig.3.12 mostra em (a) a geometria inicial e em (b) a geometria otimizada da estrutura que contém 49 átomos. Três átomos são deixados insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ , contribuindo para o momento magnético intrínscio do defeito. Vacâncias em grafeno dão origem a estados quase-localizados no nível de Fermi [29]: como discutido anteriormente, a rede “favos de mel” do grafeno pode ser vista como duas sub-redes hexagonais de carbono A e B superpostas e quando a vacância é criada na sub-rede A, apenas os orbitais  $p_z$  dos átomos na sub-rede B contribuem para estados quase-localizados no nível de Fermi. Estes estados quase-localizados também induzem magnetismo. O momento magnético total é determinado pela soma das contribuições das localizadas ligações  $sp^2$  não saturadas no plano e pelos estados de defeitos quase-localizados no nível de Fermi.



**Figura 3.13:** Densidade de Estados de uma vacância em grafeno. As curvas acima do eixo horizontal mostram a DOS para o canal de spin majoritário, enquanto as curvas abaixo do eixo horizontal mostram a DOS para o canal de spin minoritário.

A DOS da vacância em uma supercélula com 31 átomos é mostrada na Fig.3.13. A curva foi construída com 1152 pontos-k. Observamos significativas modificações quando comparada à DOS do grafeno perfeito: o nível de Fermi é deslocado para cima, a densidade de estados à sua direita tem um comportamento semelhante ao do grafeno, mas com leves ressonâncias, enquanto que a densidade de estados à sua esquerda sofre um acréscimo, com acentuadas ressonâncias, diferindo muito do comportamento da DOS do grafeno perfeito. A curva acima do eixo horizontal para o canal majoritário (*spin up*) é antisimétrica à curva abaixo do eixo horizontal para o canal minoritário (*spin down*), o que indica polarização de *spin* diferente de zero.



**Figura 3.14:** vacâncias em fronteiras de grão: (a) configuração inicial; (b) configuração relaxada

Nesse trabalho, construímos três estruturas; A, B e C; de fronteiras de grão com vacâncias em sítios diferentes. As geometrias, inicial e otimizada, estão mostradas na Fig.3.14. As supercélulas têm 119 átomos e as FGs estão separadas por uma distância de 10.1 Å. Estas supercélulas foram construídas, fazendo-se uma repetição 10x6 da base de dois átomos de carbono, definida na Sec.3.1. Cálculos da energia total com um *grid* no espaço recíproco com 1 ponto-k e *mesh cutoff* de 250 Ry foram realizados. O cálculo resultou em uma polarização de spin e a energia de formação do complexo (FG+ vacância),  $E_f^{cx}$ , foi calculada através da relação:

$$E_f^{cx} = E_{N-1}^{cx} - (E_N^g - \mu_c). \quad (3.7)$$

onde  $E_{N-1}^{cx}$  é a energia total do complexo. Para determinarmos a energia de formação de uma vacância na FG,  $E_f^{V(FG)}$ , devemos subtrair de 3.7 a energia de formação de uma FG,

$E_f^{FG}$ , em uma supercélula de grafeno com 120 átomos e fronteiras separadas de 10.1 Å:

$$E_f^{V(FG)} = E_f^{cx} - E_f^{FG}. \quad (3.8)$$

A partir das informações contidas na tabela 3.1, obtemos:  $E_f^{FG} = 8.1 \text{ eV}$ .

Afim de obtermos a diferença entre as energias de formação de uma vacância na FG e uma vacância em grafeno,  $\Delta E_f$ , devemos subtrair de 3.8 a energia de formação de uma vacância em grafeno. Deste modo, temos:

$$\Delta E_f = E_f^{V(FG)} - E_f^V = E_f^{cx} - E_f^{FG} - E_f^V \quad (3.9)$$

Esta diferença de energia representa a energia de interação entre uma vacância e uma FG.

A tabela 3.2 mostra a distância  $d_1$  entre as vacâncias e suas imagens periódicas em células vizinhas e a distância  $d_2$  entre as vacâncias e suas imagens periódicas ao longo da fronteira, quando as supercélulas são repetidas periodicamente. Esta tabela também apresenta os resultados encontrados para  $E_f^{V(FG)}$ ,  $\Delta E_f$ , que foi calculado com base na energia de formação de uma vacância na supercélula com 49 átomos, e a polarização total de spin  $\gamma$ , em cada caso.

A energia de formação de uma vacância na FG é menor que aquela de uma vacância no grafeno. Isto porque apenas uma ligação  $sp^2$  no plano é deixada insaturada, como podemos observar na Fig.3.14, enquanto que três ligações são deixadas insaturadas na geometria de uma vacância em grafeno, como discutido anteriormente. Com estes resultados concluímos que a formação de vacâncias em FGs é mais favorável que em grafeno e experimentam uma redução de seu momento magnético em relação aquele apresentado no grafeno, devido também à saturação de duas ligações pendentes.

**Tabela 3.2:** Polarização total de spin e energia de formação de vacâncias em grafeno e em fronteiras de grão.

Vacância	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$\gamma (\mu_\beta)$	$E_f^V$ (eV)	$\Delta E_f$ (eV)
no grafeno-31 átomos	9.8	8.70	1.30	7.7	–
no grafeno-49 átomos	12.5	10.7	1.15	7.5	–
				$E_f^{V(FG)}$ (eV)	
na FG-sítio A	24.4	13.3	1.06	6.0	-1.6
na FG- sítio B	24.3	13.3	1.07	5.5	-2.0
na FG-sítio C	24.6	13.2	1.04	6.7	-0.8

## Capítulo 4

---

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham, para caracterizar defeitos estendidos e topológicos como fronteiras de grão (FG) em grafeno, formadas por uma repetição periódica de pares pentágono-heptágono (PH), defeitos *Stone-Wales* (SW), pares de PH dissociados a partir do defeito *Stone-Wales* e vacâncias. O código computacional usado foi o SIESTA com pseudopotenciais suaves de norma conservada, na forma fatorada de *Kleinman-Bylander* e funções de onda de um elétron, expressas como combinação linear de pseudo-orbitais atômicos numéricos de alcance finito.

Três estruturas de FGs, com orientação relativa entre os grãos de  $39.6^\circ$  e diferentes tamanhos de supercélulas, foram investigadas. O resultado convergido para energia de formação por unidade de comprimento da fronteira foi igual a  $0.41 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Observamos vários picos de ressonância na densidade de estados (DOS) destas FGs, em um intervalo de energia onde a curva para o grafeno perfeito é bastante suave, porém a densidade é nula no nível de Fermi, assim como no grafeno.

Com o intuito de verificar como a orientação relativa entre os grãos interfere na energia de formação e na DOS, construímos duas outras estruturas com um ângulo de orientação relativa entre os grãos de  $38.3^\circ$ . Com esta orientação, o período da FG é maior e observamos que a energia por período também é maior, indicando um comportamento não monotônico dessa grandeza, uma vez que para períodos suficientemente grandes, devemos nos aproximar do limite do *bulk*.

Ao compararmos a DOS destas FGs com a DOS das FGs com orientação relativa entre os grãos de  $39.6^\circ$ , observamos que os primeiros picos de ressonância, um à esquerda e outro à direita do nível de Fermi, não sofrem modificações apreciáveis, mas que os demais picos de ressonâncias são bastante modificados, indicando uma dependência dessas ressonâncias com a orientação relativa entre os grãos.

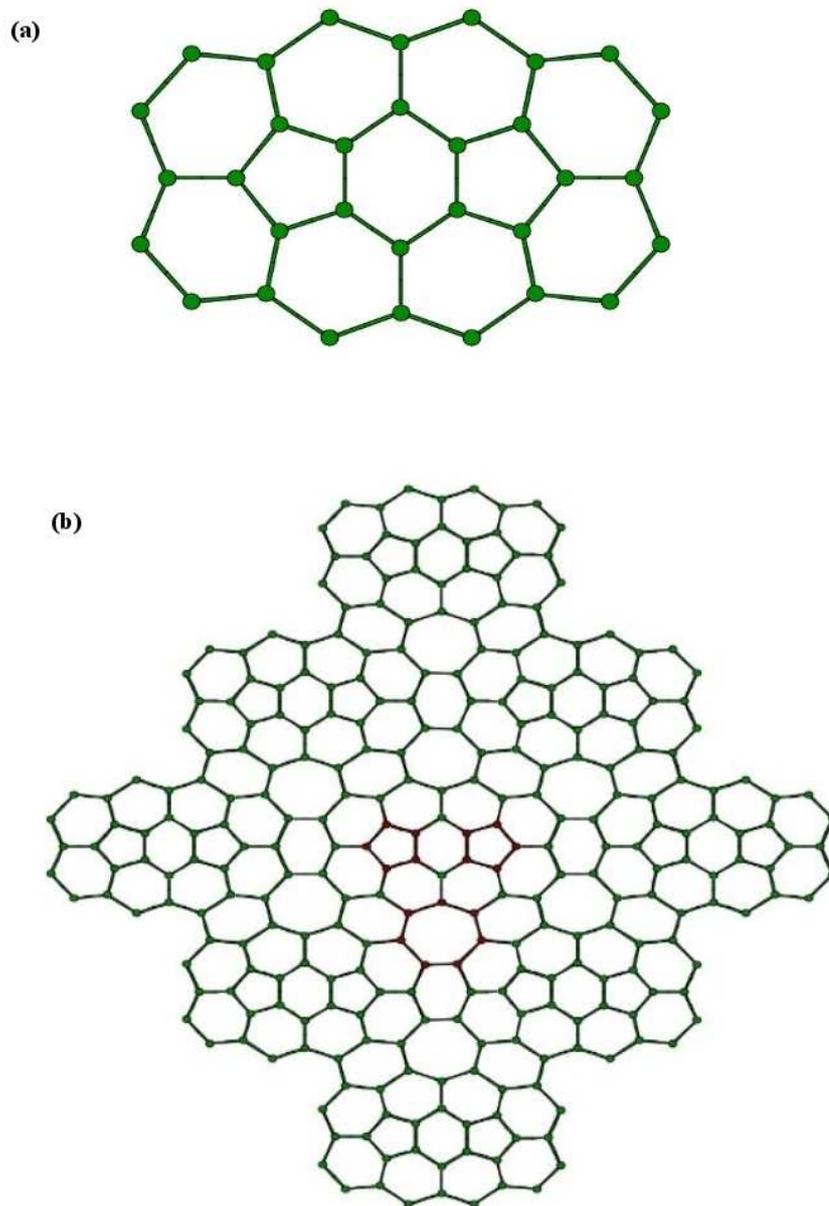
Afim de entendermos a origem dessas ressonâncias na DOS das FGs, construímos duas estruturas de defeitos *Stone-Wales*, uma com 72 e outra com 128 átomos. Este defeito apresenta energia de formação de 4.7 eV. Partindo da supercélula maior, com 128 átomos, separamos os dois pares PH, introduzindo três hexágonos entre eles. Esta nova estrutura, apresenta energia de formação de 11.6 eV. Este aumento da energia de formação era

esperado, pois os dois pares se atraem, uma vez que um é o anti-defeito do outro. Concluimos que a mera presença destes defeitos é suficiente para introduzir várias resonâncias na DOS, como observado nas FGs. Estes defeitos topológicos, assim como as FGs, não introduzem resonâncias no nível de Fermi. As energias de ressonância dos pares PH separados são mais bem definidas e o comportamento próximo ao nível de Fermi é mais semelhante ao do grafeno.

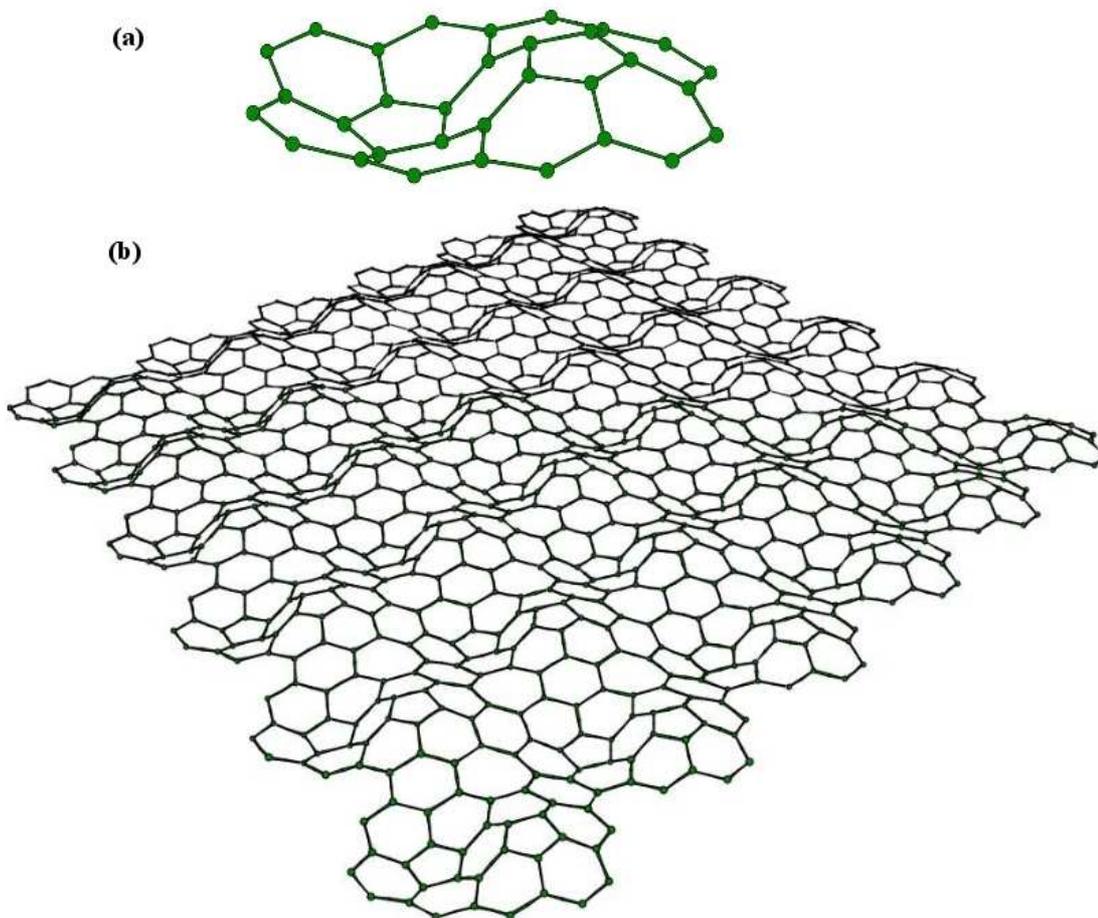
No estudo de vacâncias, encontramos que a energia de formação de uma vacância em grafeno, é de 7.7 eV. A estrutura eletrônica deste defeito apresenta alterações significativas, quando comparada com a do grafeno perfeito. A energia de formação de uma vacância na FG foi calculada em três sítios diferentes, encontrando-se valores entre 5.6 e 6.7 eV. Portanto, a energia de formação de uma vacância na FG é, em média, 1.6 eV menor que aquela de uma vacância em grafeno, indicando que vacâncias são atraídas pelas FGs.

Futuramente, investigaremos a formação de vacâncias em outros sítios no núcleo e nas vizinhanças da FG. Pretendemos também estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas contendo pentágonos e heptágonos isolados na folha de grafeno. Quando isolados, esses defeitos topológicos, podem gerar curvaturas locais na folha de grafeno, e a influência desses campos de curvatura nas propriedades eletrônicas, mecânicas e magnéticas desse material são assunto de grande interesse atual. A influência desses defeitos nas propriedades de fitas de grafeno será também tema que investigaremos na continuidade desse projeto.

Os primeiros passos já foram dados nesse sentido: as figuras 4.1 e 4.2 mostram as supercélulas que já foram construídas, contendo pentágonos e heptágonos isolados, e as estruturas resultantes obtidas ao repetí-las periodicamente.



**Figura 4.1:** (a) Célula unitária plana otimizada de pentágonos e heptágonos separados na camada de grafeno e (b) a estrutura resultante de sua repetição periódica.



**Figura 4.2:** (a) Célula unitária corrugada otimizada de pentágonos e heptágonos separados na camada de grafeno e (b) a estrutura resultante de sua repetição periódica.

# Referências

---

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature*, **56**, 354 (1991).
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [4] R. B. Capaz e H. Chacham, *Nanotubos e a nova era do carbono*, *Ciência Hoje*, **33**, 21-27 (2003).
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, **06**, 183-191 (2007).
- [6] K. S. Novoselov et al., *Nature*, **438**, 197-200 (2005).
- [7] P. M. Ajayan, V. Ravikumar, and J. C. Charlier, *Phys.Rev.Lett*, **81**, 1437-1440 (1998).
- [8] A. Hashimoto et al., *Nature*, **430**, 870-873 (2004).
- [9] K. Capelle, *A Birds-Eye View of Density-Functional Theory*, *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 1318-1343 (2006)
- [10] P. Simonis et al., *Surface Science*, **511**, 319-322 (2002).
- [11] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, University of California, Los Angeles.
- [12] G. Bayam, *Lectures on Quantum Mechanics*,
- [13] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [14] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys.Rev.*, **136**, 864-871 (1964).
- [15] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [16] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951)

- [17] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [18] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20] D. Ceperley, *Phys.Rev.B*, **18**, 3126 (1978).
- [21] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [22] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [23] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [24] P. ordejon, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys.Rev.B*, **53**, R10441 (1996); D. Sánchez, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.*, **65**, 453 (1997); J. M. Soler et al., *J. Phys.: Condens Matter*, **14**, 2745 (2002).
- [25] E. Artacho et al., *User's Guide SIESTA 2.0*, [www.uam.es/siesta](http://www.uam.es/siesta) (2006).
- [26] M. C. Payne, et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Reviews of Modern Physics*, **64**,1045-1097, (1992).
- [27] D. Grimm, *Junções e anéis tipo Y de nanotubos de carbono*, dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense (2003).
- [28] P. Lehtinem et al., *phys.Rev.Lett*, **93**, 187202 (2004).
- [29] O. Yazyev and L. Helm, of *Physics: Conference Series*, **61**, 1294-1298 (2007).
- [30] R. Tamura and M. Tsukada, *Phys.Rev.B*, **49**, 7697 (1994).
- [31] A. Cortijo and M. A. H. Vozmediano, *cond-mat603717* (2007).