

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Erik de Oliveira Martins

*Estudo de Propriedades Mecânicas do Grafeno por Primeiros
Princípios.*

Belo Horizonte
2014

Erik de Oliveira Martins

Estudo de Propriedades Mecânicas do Grafeno por Primeiros Princípios.

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação da UFMG, como requisito para a obtenção do título de MESTRE em Física.

Orientador: Helio Chacham

Doutor em Física - UFMG

Co-orientador: Ronaldo Junio Campos Batista

Doutor em Física - UFOP

Belo Horizonte

2014

Martins, Erik

Estudo de Propriedades Mecânicas do Grafeno por Primeiros Princípios. / Erik Martins - 2014

xx.p

1. Estrutura eletrônica 2. Mecânica Quântica 3. Física Estatística
4. Mecânica do Contínuo .. II.Título.

CDU 536.21

Erik de Oliveira Martins

Estudo de Propriedades Mecânicas do Grafeno por Primeiros Princípios.

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação da UFMG, como requisito para a obtenção do título de MESTRE em Física.

BANCA EXAMINADORA

Helio Chacham

Doutor em Física - UFMG

Daniel Cunha Elias

Doutor em Física-UFMG

Andreia Luisa da Rosa

Doutora em Física-PosDoc/UFMG

Aos meus pais e irmã

Aos amigos, pelo apoio e companheirismo.

Resumo

O objetivo deste trabalho é o estudo teórico das propriedades mecânicas de uma monocamada de grafeno, utilizando como ferramenta a teoria do funcional da densidade (DFT). Submetemos a folha de grafeno a tensões uniaxiais nas direções armchair e zigzag. Analisamos o comportamento da curva de tensão versus deformação no regime elástico. Ao analisarmos o regime linear da curva tensão versus deformação, obtivemos valores muito precisos para o módulo de Young. Apresentamos também uma primeira análise de uma grandeza muito conhecida na mecânica do contínuo, a razão de Poisson. Como um primeiro resultado, analisamos o comportamento da razão de Poisson quando essa é submetida a diferentes tensões nas direções armchair e zigzag. Mostramos que nossos cálculos estão de acordo com os experimentos, e concluímos que a teoria do funcional da densidade é uma excelente ferramenta para o estudo de propriedades mecânicas do grafeno.

Abstract

The goal of this work is a theoretical study on mechanical properties of monolayer graphene, using as tool the density functional theory (DFT). We submit the graphene sheet to uniaxial tension along armchair and zigzag directions. We analyze the behavior of the stress-strain curve in the elastic limit. We also show that in the linear regime of the stress-strain curve the obtained values are very accurate for the Young's modulus. We also present an analysis of the Poisson ratio as a function of strain in the armchair and zigzag directions. Our calculations are in good agreement with experiments, and we conclude that the density functional theory is an excellent tool for the study of mechanical properties of graphene.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus possibilitando chegar hoje a esta data tão especial, que espero não ser o fim, mas sim o início de mais uma caminhada.

Agradeço aos meus pais, Rubens e Norma, pelo carinho e confiança que tiveram comigo durante todos estes anos. A minha irmã Ellen pelo apoio. Vocês tornaram isso possível, muito obrigado.

Ao professor Helio Chacham pela sincera orientação, amizade e principalmente, pela paciência, sem a qual este trabalho não se realizaria.

Aos professores Ronaldo Junio Campos Batista e Augusto César Lobo da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pelos ensinamentos tanto acadêmicos quanto pessoais. Aos funcionários da UFMG pela ajuda e orientação durante esses dois anos de mestrado.

Aos amigos do grupo de estrutura eletrônica da UFMG pelo apoio, companherismo e ajuda ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos e colegas de Belo Horizonte, João Monlevade e Ouro Preto, o meu obrigado pelo companherismo durante esses anos.

“Não se pode ensinar tudo a alguém, pode-se apenas ajudá-lo a encontrar por si mesmo o caminho”.

Galileu Galilei

Contents

List of Figures	8
1 Introdução	10
2 Grafeno	12
2.1 Introdução	12
2.2 Geometria	14
2.3 Experimento: Medição de Propriedades Elásticas no Grafeno	15
3 Mecânica do Contínuo	18
3.1 Introdução	18
3.2 Tensor Tensão	21
3.3 O Tensor de Deformações	26
3.4 A Lei de Hooke para um sólido isotrópico	27
4 Sistemas Multieletrônicos	32
4.1 Introdução	32
4.1.1 Introdução ao Problema Eletrônico	32
4.1.2 A Aproximação de Bohr-Oppenheimer	34
4.1.3 Princípio da exclusão de Pauli	35
4.2 Teoria do Funcional da Densidade	36
4.2.1 A Formulação de Kohn-Sham	41
4.2.2 Aproximações LDA e GGA	44
4.3 Siesta	45
4.3.1 Os Pseudopotenciais	46

4.3.2	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)	49
4.3.3	O Hamiltoniano Eletrônico e a Energia Total	51
4.3.4	Cálculo Numérico do Stress	52
5	Resultados	54
6	Conclusões e Perspectivas	64
A	Monkhorst-Pack	66
A.1	Amostragem de Pontos no Espaço Recíproco	66
	Bibliography	68

List of Figures

2.1	Estrutura do grafeno 2D. http://pt.wikipedia.org/wiki/Grafeno	12
2.2	Nanoestruturas de carbono: grafeno no topo a esquerda, grafite no topo a direita, nanotubo de carbono abaixo a esquerda e fulereno abaixo a direita. <i>A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim; The Electronic Properties of Graphene [12]</i>	13
2.3	A figura a esquerda mostra a estrutura cristalográfica do grafeno com seus vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real e os vetores δ_i dos três primeiros vizinhos de um dos átomos de carbono na célula primitiva. A figura a direita mostra a primeira zona de Brillouin, com os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ, M, K, K' ; <i>A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim; The Electronic Properties of Graphene [12]</i>	14
2.4	Imagem da membrana de grafeno. (A) Imagem de uma micrografia eletrônica de um floco de grafeno sobre os diversos furos no substrato de Si. A área I mostra um buraco parcialmente coberto por grafeno, a área II mostra um buraco totalmente coberto por grafeno e a área III é uma fratura devido a indentação. (B) Imagem do modo sem contato da AFM sobre o floco de grafeno. A linha azul escura é um perfil de altura da linha tracejada. A altura do degrau a bordo da membrana é de cerca de $2.5nm$. (C) Visão esquemática da membrana de grafeno. (D) Imagem de AFM da fratura da monocamada de grafeno; <i>C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar e J. Hone; Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [5]</i>	16
3.1	Gráfico tensão deformação para o aço; <i>James F. Shackelford; Ciência dos Materiais; 6th ed, Pearson / Prentice Hall (2008) [15]</i>	19
3.2	Paralelepípedo sujeito a tração \vec{F}	19
3.3	Haste deformada por uma força de tração \vec{F} ao longo do eixo x.	21
3.4	Sólido com volume Γ submetido a tensões.	21
3.5	Sólido deformado de volume Γ	26

4.1	Mapeamento realizado pela Teoria do Funcional da Densidade entre diferentes subespaços de Hilbert.	38
5.1	Super Célula de grafeno com 8 átomos.	54
5.2	Tensão×deformação: tensões aplicadas ao longo da direção armchair da folha de grafeno.	56
5.3	Tensão×deformação: tensões aplicadas ao longo da direção zigzag da folha de grafeno.	57
5.4	Comparação das curvas tensão×deformação nas direções armchair e zigzag para a matriz \mathbf{M}_b	58
5.5	Comparação das curvas tensão×deformação nas direções armchair e zigzag para a matriz \mathbf{M}_c	58
5.6	Regime linear das tensões aplicadas ao longo das direções armchair e zigzag na monocamada de grafeno.	59
5.7	Variação da energia de Fermi versus tensão na direção armchair.	61
5.8	Variação da energia de Fermi versus tensão na direção zigzag.	61
5.9	Razão de poisson versus tensão aplicada na direção armchair.	62
5.10	Razão de poisson versus tensão aplicada na direção zigzag.	63
5.11	Razão de poisson versus tensão aplicada para as matrizes \mathbf{M}_b e \mathbf{M}_c respectivamente.	63
A.1	Distribuição de 4×4 pontos \vec{k} na primeira zona de Brillouin de uma rede quadrada. Os círculos pretos representam os pontos da rede recíproca, as cruzes representam os pontos gerados pelo método de Monkhorst-Pack.	67

1 Introdução

A obtenção experimental do grafeno feita por A.Gein e K.Novoselov [1] em 2004 foi algo que surpreendeu a comunidade de materiais. Isso se deve ao fato de ser o primeiro material bidimensional obtido experimentalmente. O trabalho feito por Gein e Novoselov, possibilitou uma nova gama de estudos, tanto para o entendimento das propriedades físicas desse material, quanto para inovações tecnológicas [2][3]. Esse trabalho foi útil também na obtenção de outros materiais bidimensionais.

A área de estrutura eletrônica se dedica no entendimento das propriedades físicas dos materiais, e hoje encontramos um grande número de trabalhos científicos discutindo as propriedades físicas do grafeno [4]. Experimentos em que se aplicam tensões em membranas de grafeno [5] nos motivaram a analisar qualitativamente e quantitativamente as propriedades mecânicas do grafeno utilizando *A Teoria do Funcional da Densidade* (DFT).

Como uma primeira iniciativa do grupo de estudar as propriedades mecânicas de nanomateriais utilizando o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, este trabalho além de mostrar que é uma ótima ferramenta para esse tipo de cálculo ao apresentarmos os resultados, serve também para orientar o leitor e pesquisadores da área sobre os cuidados necessários com relação aos critérios de convergência a serem tomados nesse tipo de cálculo. Muitas vezes esses critérios são deixados de lado por pesquisadores e alunos da área.

Começaremos nosso estudo, no capítulo 2, fazendo uma breve introdução a história do grafeno e discutimos de forma sucinta sua geometria. Apresentamos ainda neste capítulo, uma descrição do experimento realizado por *Lee et al.* [5] e os resultados obtidos por eles ao analisarem a resposta elástica uniaxial dada pela curva tensão-deformação.

Em seguida no capítulo 3, faremos uma pequena revisão bibliográfica dos conceitos básicos de Mecânica do Contínuo, que é fundamental ao estudo de propriedades mecânicas

de fluidos e sólidos. No estudo de propriedades mecânicas de materiais nanoestruturados, não podemos sempre considerá-los como arranjos periódicos de átomos, mas por vezes como um meio contínuo. Isso justifica a utilização de conceitos básicos característicos da Mecânica do Contínuo.

No capítulo 4, começamos fazendo uma introdução ao problema eletrônico usando a aproximação Born-Oppenheimer e discutindo a estatística de Fermi-Dirac. Em seguida, apresentamos a ferramenta fundamental deste estudo: A Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Apresentamos os conceitos fundamentais do formalismo da DFT e a formulação de Kohn-Sham. Nesse formalismo definimos o potencial de troca e correlação e as aproximações utilizadas na literatura para o mesmo. O formalismo da DFT é fundamental para a determinação de propriedades eletrônicas e mecânicas de materiais nanoestruturados. Apresentamos ainda a teoria de pseudopotenciais e faremos uma breve introdução do programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic with Thousand of Atoms) onde efetuamos todos os cálculos deste trabalho.

Por fim, nos capítulos 5 e 6, faremos uma discussão dos resultados obtidos e apresentaremos as perspectivas para trabalhos futuros.

2 Grafeno

2.1 Introdução

O grafeno é um material previsto há muitos anos, mas a obtenção experimental deste material veio somente em 2004 por um grupo de físicos da Universidade de Manchester [1], liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov. Em 2010, tanto Geim quanto Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel em física por seus trabalhos. O grafeno foi identificado devido ao efeito ótico que ele criou no topo de um substrato de SiO_2 , que permitiu sua observação por meio de ferramentas óticas [1]. A razão pela demora para a extração da camada de grafeno, se deve a dois fatores: (i) não se esperava que o grafeno existisse em um estado livre; (ii) a dificuldade experimental por não possuir uma ferramenta capaz de procurar filmes finos de uma camada [6]. Uma folha de grafeno é um material bidimensional constituída por átomos de carbono e este é mostrado na figura 2.1.

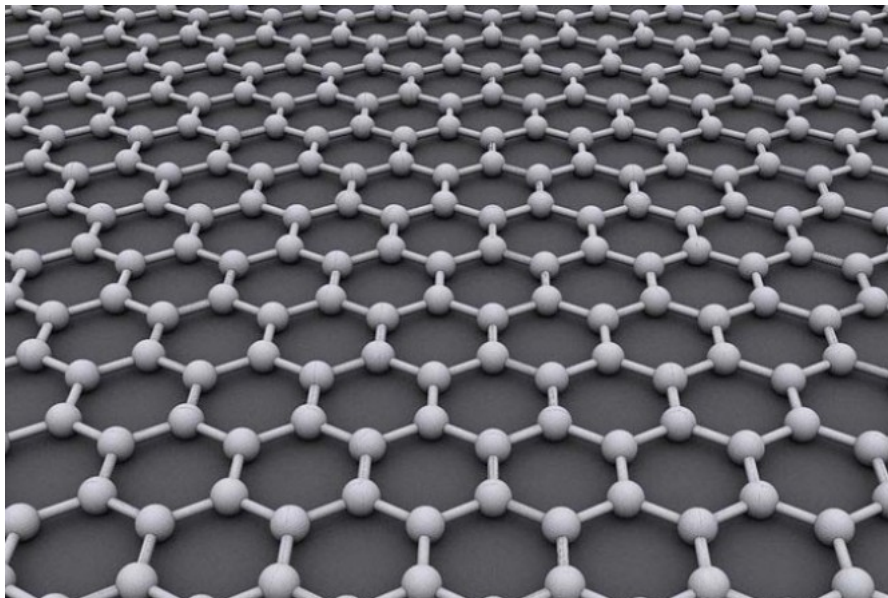


Figure 2.1: Estrutura do grafeno 2D. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Grafeno>.

O grupo de Geim e Novoselov extraíram uma monocamada de átomos de carbono do grafite usando a técnica de clivagem micromecânica [7]. Esta técnica consiste na clivagem da camada superior de um cristal de grafite, que em seguida é transferida para a superfície

de outro substrato (por exemplo SiO_2). O sucesso da técnica se deve às camadas de carbono do grafite serem ligadas fracamente por forças de Van der Waals. Assim, foram capazes de produzir grafeno com excelentes qualidades [8].

O grafeno é tido como a matéria prima de vários alótropos de carbono, como fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. O grafeno é considerado o ponto de partida para se definir essas estruturas. Fulerenos são moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente e do ponto de vista físico, possuem dimensão zero ($0D$). Eles podem ser construídos teoricamente através da introdução de pentágonos em uma folha de grafeno, o que é visto como um defeito e causa uma curvatura positiva [9]. Os nanotubos de carbono são construídos abstratamente através do enrolamento da folha de grafeno ao longo de uma dada direção, contendo apenas hexágonos, podendo ser tratados como objetos unidimensionais ($1D$) [10] [11]. O grafite consiste de folhas de grafeno empilhadas (estrutura $3D$), acopladas por forças de Van der Waals. A figura 2.2 mostram esses materiais com mais detalhes.

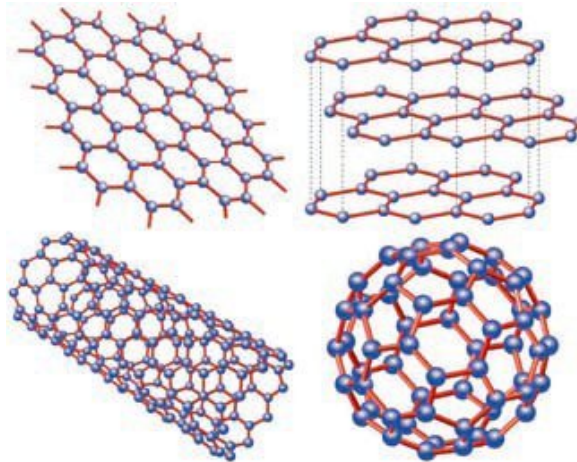


Figure 2.2: Nanoestruturas de carbono: grafeno no topo a esquerda, grafite no topo a direita, nanotubo de carbono abaixo a esquerda e fulereno abaixo a direita. *A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim; The Electronic Properties of Graphene [12].*

A diversidade estrutural do grafeno é refletida nas suas propriedades eletrônicas. A hibridização sp^2 entre um orbital s e um orbital p conduz a uma estrutura planar trigonal com a formação de ligações σ entre átomos de carbono separados por uma distância $a = 1.44\text{\AA}$. As ligações σ são responsáveis pela robustez da estrutura cristalina do grafeno,

sendo as ligações mais fortes em um sólido. O orbital p perpendicular a estrutura planar pode se ligar a orbitais equivalentes em átomos de carbono vizinhos formando ligações π .

O controle das propriedades físicas e estruturais do grafeno pode ser estendido em novas direções permitindo a criação de sistemas à base de grafeno. Um exemplo seria o grafeno com propriedades supercondutoras e magnéticas como mostrado em [13]. O entendimento e o controle das propriedades desse material podem abrir portas em várias áreas tecnológicas.

2.2 Geometria

A estrutura do grafeno é hexagonal, semelhante a um favo de mel. Os vetores da rede real podem ser escritos da forma

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a \left[\hat{i} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{j} \right] \quad \vec{a}_2 = \frac{3}{2}a \left[\hat{i} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{j} \right], \quad (2.1)$$

onde a é o parâmetro de rede de valor aproximado $a = 1,44\text{\AA}$. Os vetores da rede recíproca do grafeno são dados da forma

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \left[\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j} \right] \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \left[\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j} \right]. \quad (2.2)$$

Esses vetores são esboçados a seguir na figura 2.3.

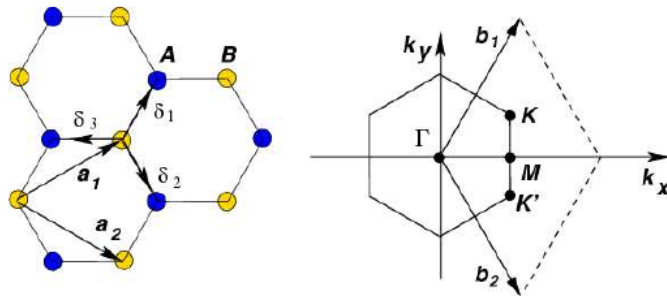


Figure 2.3: A figura a esquerda mostra a estrutura cristalográfica do grafeno com seus vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real e os vetores δ_i dos três primeiros vizinhos de um dos átomos de carbono na célula primitiva. A figura a direita mostra a primeira zona de Brillouin, com os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ, M, K, K' ; A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim; *The Electronic Properties of Graphene* [12].

É de particular interesse para física do grafeno os dois pontos K e K' não equivalentes nas bordas da zona de Brillouin do grafeno. Nestes pontos situam-se os pontos de Dirac, essenciais no estudo da dispersão eletrônica, conteúdo que não será estudado nesse trabalho pois estamos interessados por ora nas propriedades mecânicas desse material.

Apresentamos em seguida o experimento que nos motivou a estudar as propriedades mecânicas da membrana de grafeno aplicando tensões uniaxiais.

2.3 Experimento: Medição de Propriedades Elásticas no Grafeno

O grupo de pesquisadores formado por Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar e James Hone mediram as propriedades elásticas de uma monocamada de grafeno pela técnica de nanoidentação através de um microscópio de força atômica (AFM) [5].

Para esse estudo, eles utilizaram um substrato de silício (Si) com vários furos circulares com diâmetros de $1.0\mu m$ e $1.5\mu m$ ambos com profundidade de $500.0nm$ separados a uma distância de $5.0mm$. Sobre o substrato a uma fina camada de dióxido de silício (SiO_2) de aproximadamente $300.0nm$. Os flocos de grafeno foram depositados mecânicamente sobre o substrato. A microscopia ótica foi usada para encontrar flocos de monocamada de grafeno. Confirmou-se a monocamada de grafeno pela espessura dos flocos de grafeno no substrato através da técnica de Raman. Isto é mostrado na figura 2.4.

A figura 2.4A mostra varios flocos de grafeno depositados sobre o substrato de Si. O modo de não contato entre a ponta de AFM e a monocamada de grafeno é mostrado na figura 2.4B. Isso revela que o grafeno adere verticalmente à parede do orifício de 2 a $\approx 10nm$ devido a interação de van der Waals entre o grafeno e o substrato. A figura 2.4C mostra uma visão esquemática da nanoidentação da membrana de grafeno. A figura 2.4D mostra uma imagem de AFM onde mostra a fratura devido a nanoidentação.

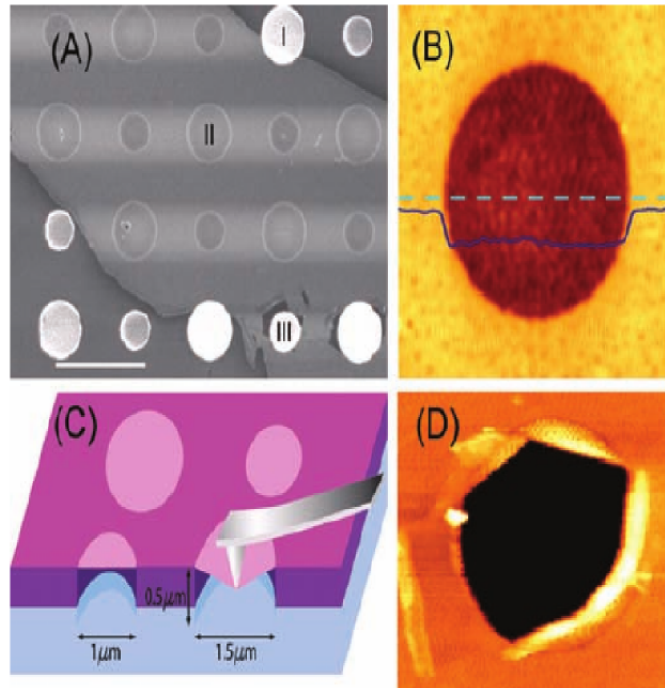


Figure 2.4: Imagem da membrana de grafeno. (A) Imagem de uma micrografia eletrônica de um floco de grafeno sobre os diversos furos no substrato de Si. A área I mostra um buraco parcialmente coberto por grafeno, a área II mostra um buraco totalmente coberto por grafeno e a área III é uma fratura devido a indentação. (B) Imagem do modo sem contato da AFM sobre o floco de grafeno. A linha azul escura é um perfil de altura da linha tracejada. A altura do degrau a bordo da membrana é de cerca de 2.5nm . (C) Visão esquemática da membrana de grafeno. (D) Imagem de AFM da fratura da monocamada de grafeno; *C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar e J. Hone; Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene* [5].

O experimento foi realizado até o limite de ruptura da membrana de grafeno. Eles obtiveram que a constante de rigidez do grafeno supera a de qualquer outro material já existente. A resposta da curva tensão-deformação do grafeno se estende até o regime não linear. Mas no limite elástico, isto é, reversível¹, a resposta elástica sobre tensões uniaxiais obtida pelo grupo de Lee foi

$$\sigma = Y\varepsilon + D\varepsilon^2, \quad (2.3)$$

onde σ é a tensão, ε a deformação, Y o módulo de Young e D um módulo de elasticidade efetivo.

¹Na realidade, ao aplicarmos tensões em materiais mesmo que essas sejam pequenas, nenhum material tende a voltar a sua configuração original. Ao retirarmos as forças aplicadas, o material vai para uma configuração próxima a da configuração inicial, então como uma boa aproximação, podemos considerar esse processo como reversível.

Os valores obtidos no experimento para os módulos de elasticidade foram $Y = (340 \pm 50)N/m$ e $D = (-690 \pm 120)N/m$. Para melhor entendimento de como essas grandezas aparecem no estudo de propriedades mecânicas de sólidos e como essas são definidas, faremos agora uma revisão dos conceitos básicos da Mecânica do Contínuo.

3 Mecânica do Contínuo

3.1 Introdução

Para o estudo das propriedades mecânicas do nosso cristal, consideraremos inicialmente esse não como um arranjo periódico de átomos, mas sim como um meio contínuo. Essa aproximação é válida em geral para ondas elásticas com um comprimento de onda maior que 10^{-6} cm, o que corresponde a frequências entre 10^{11} e 10^{12} Hz[14]. Este campo da física que estuda meios contínuos é conhecido como *Mecânica do Contínuo* e descreve a dinâmica de *fluidos e sólidos deformáveis*.

A Mecânica do Contínuo estuda o movimento e interação de sistema com uma infinidade de partículas em um limite onde supomos que para cada elemento infinitesimal de volume $d\Gamma$, há uma quantidade tão grande de partículas que podemos expressar a densidade de massa $\rho(\mathbf{x}, t)$ como uma função contínua suficientemente bem comportada dos pontos do espaço e dos instantes de tempo. O número de graus de liberdade desses sistemas com infinitas partículas é claramente infinito, e a descrição de tais sistemas se faz através de campos. No caso de $\rho(\mathbf{x}, t)$ temos um campo escalar, mas muitos outros campos são necessários para se descrever um meio contínuo. Por exemplo, no caso de uma grandeza necessária para descrever um fluido, precisamos de um campo vetorial de velocidades $\vec{v}(\mathbf{x}, t)$. No caso de um sólido deformável os pontos materiais do corpo podem ter as distâncias entre elas modificadas quando submetidas à forças externas. Necessitamos aqui de um campo de deformações, onde definiremos este como $\vec{u}(\mathbf{x}, t)$. Se as forças aplicadas causam pequenas deformações nos sólidos, obtemos uma resposta linear das tensões em função das deformações do corpo (essencialmente estamos no limite da boa e velha *Lei de Hooke*). Quando as deformações se tornam tão altas que a lei de Hooke deixa de ser satisfeita, dizemos que entramos em uma *região não linear*, onde essa região se divide em uma parte de deformação elástica e uma parte de deformação plástica do sistema.

A região elástica, teoricamente, é uma deformação temporária que é totalmente recuperada quando as forças externas são removidas. A deformação plástica é permanente,

mesmo quando retiramos as forças externas. Isso ocorre devido ao aparecimento de forças internas na tentativa de se restaurar o equilíbrio mecânico. Essas forças internas são forças de interação entre as moléculas do sólido, e uma vez que estas atingem um certo limite, resíduos dessas forças internas permanecem no material, o que torna impossível a recuperação deformada. A figura 3.1 mostra um gráfico típico *tensão versus deformação* para metais, onde σ é a tensão aplicada e ϵ a deformação. Note que é difícil especificar claramente o ponto em que a curva tensão deformação se desvia da linearidade e entra na região plástica. Em engenharia é muito comum definir o limite de escoamento como a interseção da curva de deformação como uma reta paralela a parte elástica, deslocada em 0,2% no eixo de deformação. O limite de escoamento representa a tensão necessária para gerar essa pequena quantidade (0,2%) de deformação permanente.

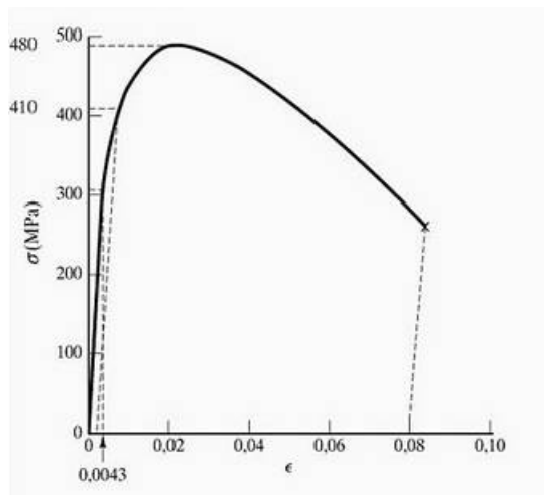


Figure 3.1: Gráfico tensão deformação para o aço; *James F. Shackelford; Ciência dos Materiais; 6th ed, Pearson / Prentice Hall (2008)* [15].

Considere um sólido deformável na forma de um paralelepípedo retangular de medidas iniciais dada pelo comprimento L , espessura d e altura h , submetidos a força de tração \vec{F} perpendicular à sua seção transversal $\Delta S = h \cdot d$ como podemos ver na figura 3.2.

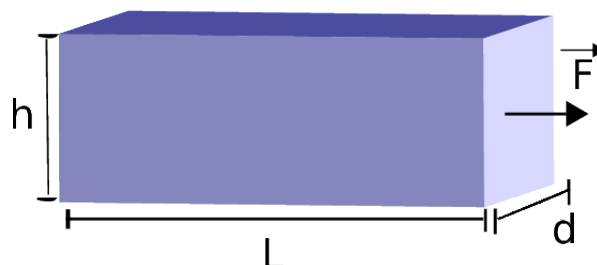


Figure 3.2: Paralelepípedo sujeito a tração \vec{F} .

A resposta típica do sistema pode ser resumida na seguinte forma:

$$\begin{aligned} L \rightarrow L' &\implies L' = L + \Delta L & \Delta L > 0 \\ d \rightarrow d' &\implies d' = d + \Delta d & \Delta d < 0 \\ h \rightarrow h' &\implies h' = h + \Delta h & \Delta h < 0 \end{aligned}$$

Definimos $\frac{\Delta L}{L}$, $\frac{\Delta d}{d}$ e $\frac{\Delta h}{h}$ como a deformação relativa em cada eixo. Definimos também a grandeza tensão como força por unidade de área da seção transversal e obtemos a relação

$$\sigma = \frac{F}{\Delta S}, \quad (3.1)$$

onde σ é a tensão no material. Note que a tensão tem a mesma dimensão de pressão que é medida em pascal ($1Pa = N/m^2$) no Sistema Internacional (SI). A lei de Hooke pode ser escrita da seguinte maneira

$$\sigma = \frac{F}{\Delta S} = Y \frac{\Delta L}{L}, \quad (3.2)$$

onde Y é a tensão por deformação relativa, conhecida como módulo de Young. Assim, o módulo de Young Y tem dimensão de pressão. Podemos definir também a razão de Poisson (ν) como a razão entre a deformação na região perpendicular à tensão aplicada (região transversal) e a deformação na região onde a tensão é aplicada (região axial)

$$\nu = \frac{\text{deformação na região transversal}}{\text{deformação na região axial}}, \quad (3.3)$$

que para o nosso paralelepípedo resulta em

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta d}{d} = -\nu \frac{\Delta L}{L}, \quad (3.4)$$

onde a razão de Poisson é uma quantidade adimensional e assume os valores entre 0 e 1/2 [16].

Consideremos inicialmente a deformação ao longo de uma haste fina na direção x de comprimento inicial L como mostra a figura 3.3. Supomos que a haste sofreu uma deformação homogênea medida pelo campo vetorial unidimensional $\vec{u}(\mathbf{x}, t)$. Assim, pela figura, vemos que

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{u(x + dx, t) - u(x, t)}{dx} = \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Portanto,

$$\sigma = Y \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (3.5)$$

No que se segue, generalizaremos essa teoria para mais dimensões.

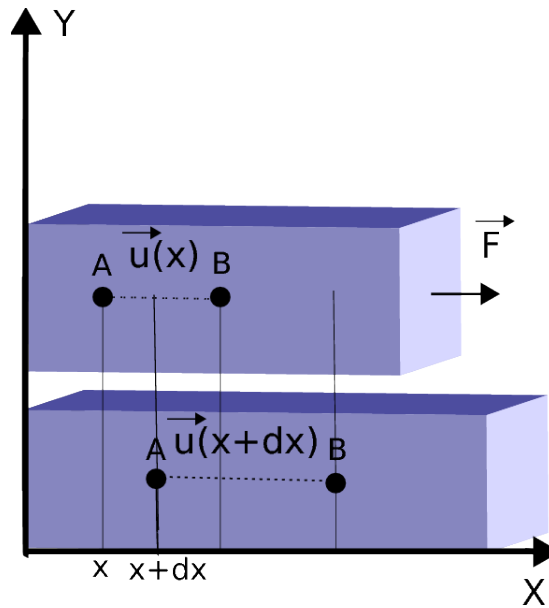


Figure 3.3: Haste deformada por uma força de tração \vec{F} ao longo do eixo x .

3.2 Tensor Tensão

Considere um sólido deformável de volume Γ . Ao se efetuar uma deformação através de forças de tração, forças internas restauradoras surgem com o objetivo de trazer o corpo de volta a sua configuração de equilíbrio. Essas forças internas atuam em seus elementos vizinhos. Como exemplo, considere um elemento infinitesimal $\delta\Gamma = dx dy dz$ contido em um sólido de volume Γ mostrado na figura 3.4.

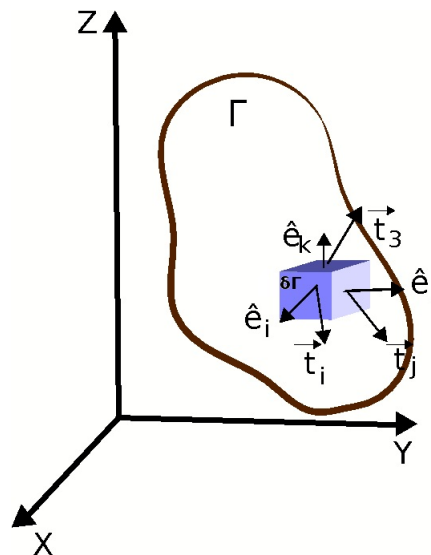


Figure 3.4: Sólido com volume Γ submetido a tensões.

A tensão \vec{t}_i é a força por unidade de área aplicada na direção \hat{e}_i . Com base em um estudo de análise vetorial, podemos escrever qualquer vetor como uma componente de um tensor de segunda ordem σ . Uma hipótese básica da mecânica do contínuo é supor a existência de um campo tensorial de 2ª ordem (tensor ou operador de tensões)[16] definido sobre o meio contínuo, tal que

$$\overleftarrow{\sigma}(\hat{e}_i) = \vec{t}_i.$$

Portanto, para qualquer elemento de área infinitesimal $d\vec{S}$ sobre a fronteira de um volume $\delta\Gamma$ no interior do corpo, temos que

$$\overleftarrow{\sigma}(d\vec{S}) = \overleftarrow{\sigma}(dS\hat{n}) = \overleftarrow{\sigma}(\hat{n})dS = \vec{t}dS = d\vec{F}$$

onde $d\vec{F}$ é efetivamente a força de tensão aplicada sobre um elemento de área $d\vec{S}$. As componentes do tensor tensão na direção do vetor normal ao plano e na direção ortogonal ao vetor normal são conhecidos respectivamente como *tensão normal* e *tensão de cisalhamento* em relação a uma determinada face do volume. As componentes σ_j^i do tensor de tensão $\overleftarrow{\sigma}$ em relação a base \hat{e}_j , podem ser escritas como

$$\overleftarrow{\sigma}(\hat{e}_j) = \vec{t}_j = \hat{e}_i\sigma_j^i. \quad (3.6)$$

Adotamos aqui a convenção da soma de Einstein onde há uma soma implícita nas três componentes ao aparecerem índices repetidos. A notação utilizada aqui é diferente das encontradas em muitos livros textos (o fato de trabalharmos com índices em cima e em baixo), mas essa tem a mesma validade, por trabalharmos sempre em um sistema de coordenadas cartesiano. Isso quer dizer que vetores contravariantes, covariantes e mistos possuem a mesma validade nesse sistema, pois se transformam da mesma forma.

Suponhamos que além das forças de tensão sobre o material, haja a ação de forças externas sobre o corpo (campo gravitacional, campo magnético, etc...). Designaremos essas forças por um campo $\vec{b}(\mathbf{x}, t)$ com dimensões de força por unidade de massa (aceleração) no meio em que possa depender da posição e do tempo. Um fato importante nessa análise é que as tensões internas do corpo não contribuem. As tensões internas nas faces comuns dos elementos infinitesimais do volume adjacetes se anulam. Assim, a força total sobre o sólido pode ser escrita como a soma das contribuições dos elementos de volume e área

$$\vec{F} = \int_{\Gamma} \rho \vec{b} d\Gamma + \int_{\partial\Gamma} \overleftarrow{\sigma}(d\vec{S}), \quad (3.7)$$

onde denotamos como $\partial\Gamma$ a fronteira do volume Γ . Mesmo que esteja em um formato diferente, a equação acima é por si só a *segunda Lei de Newton*.

Uma deformação infinitesimal do corpo pode ser escrita através de um campo de velocidades $\vec{v}(\mathbf{x}, t)$, assim como um fluido. Portanto, a *densidade volumétrica* de quantidade de movimento do meio contínuo pode ser escrito como $\vec{j} = \rho\vec{v}$ de modo que a segunda Lei de Newton pode ser expressa globalmente como

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ \int_{\Gamma} \rho\vec{v}d\Gamma \right\} = \int_{\Gamma} \vec{b}\rho d\Gamma + \int_{\partial\Gamma} \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}). \quad (3.8)$$

Levando em conta que $dm = \rho d\Gamma$ não varia com o tempo, podemos escrever

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \int_{\Gamma} \frac{d\vec{v}}{dt} \rho d\Gamma = \int_{\Gamma} \vec{b}\rho d\Gamma + \int_{\partial\Gamma} \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}). \quad (3.9)$$

Multiplicando a equação escalarmente por \hat{e}_i , encontramos

$$\int_{\Gamma} \frac{dv_i}{dt} \rho d\Gamma = \int_{\Gamma} b_i \rho d\Gamma + \int_{\partial\Gamma} \hat{e}_i \cdot \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}). \quad (3.10)$$

Lembrando da definição intrínseca do transposto de um operador, vemos que

$$\overleftrightarrow{\sigma}^T(\hat{e}_i) \cdot d\vec{S} = \hat{e}_i \cdot \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}).$$

Assim, utilizando o teorema da divergência, podemos escrever

$$\int_{\Gamma} \left\{ \frac{dv_i}{dt} \rho - b_i \rho - \nabla \cdot \vec{t}_i^T \right\} d\Gamma = 0, \quad (3.11)$$

onde $\overleftrightarrow{\sigma}^T(\hat{e}_i) = \vec{t}_i^T$. Tomando o campo de acelerações dado por

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt},$$

podemos escrever uma forma local para a equação (3.11) conhecida também como *Equação de Cauchy*

$$\nabla \cdot \vec{t}_i^T = \rho(a_i - b_i). \quad (3.12)$$

Podemos calcular o torque total do sistema de maneira similar

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ \int_{\Gamma} \vec{x} \times \vec{v} \rho d\Gamma \right\} = \int_{\Gamma} \vec{x} \times \vec{b} \rho d\Gamma + \int_{\partial\Gamma} \vec{x} \times \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}), \quad (3.13)$$

que pode ser escrito como

$$\int_{\Gamma} \vec{x} \times (\vec{a} - \vec{b}) \rho d\Gamma = \int_{\partial\Gamma} \vec{x} \times \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}). \quad (3.14)$$

Tomando a i -ésima componente da equação (3.14), temos

$$\int_{\Gamma} \rho d\Gamma \left\{ \vec{x} \times (\vec{a} - \vec{b}) \right\}^i = \int_{\partial\Gamma} \left\{ \vec{x} \times \overleftrightarrow{\sigma}(d\vec{S}) \right\}^i, \quad (3.15)$$

ou seja,

$$\epsilon_{jk}^i \left\{ \int_{\Gamma} \rho d\Gamma x^j (a^k - b^k) - \int_{\partial\Gamma} x^j [\overset{\leftarrow}{\sigma} (d\vec{S})]^k \right\} = 0, \quad (3.16)$$

onde utilizamos ϵ_{jk}^i conhecido como *símbolo de Levi-Civita* para escrever o produto vetorial de bases ortonormais como $\hat{e}_j \times \hat{e}_k = \hat{e}_i \epsilon_{jk}^i$. O símbolo de Levi-Civita é definido como

$$\epsilon_{ijk}^i = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{se tivermos permutações pares nos índices } i, j, k \\ -1 & \text{se tivermos permutações ímpares nos índices } i, j, k \\ 0 & \text{caso contrário.} \end{array} \right\}$$

Antes de continuarmos, faremos mais um acréscimo importante na nossa notação. Na análise vetorial o tensor *Delta de Kronecker* contém as propriedades usuais que conhecemos, isto é $\delta_{ij} = 1$ para índices repetidos ($i = j$) e $\delta_{ij} = 0$ para índices diferentes ($i \neq j$). Esse tensor é isotrópico no sistema de coordenadas cartesianas, então não importa sua forma (covariante, contravariante, misto) mantêm as mesmas propriedades [17]. Isso é muito importante para a consistência da notação escolhida e para uma propriedade fundamental do símbolo de Levi-Civita [17]. O produto de símbolos de Levi-Civita é definido como

$$\epsilon_{ij}^k \epsilon_{lm}^j = \delta_l^k \delta_{im} - \delta_m^k \delta_{il}. \quad (3.17)$$

Este tipo de produto aparece frequentemente na análise tensorial, e este será utilizado no desenvolvimento das propriedades do nosso tensor tensão.

Analisando a k -ésima componente do elemento $\sigma(d\vec{S})$

$$[\overset{\leftarrow}{\sigma} (d\vec{S})]^k = \hat{e}_i \overset{\leftarrow}{\sigma} (d\vec{S}) \delta^{lk} = \overset{\leftarrow}{\sigma}{}^T (\hat{e}_i) \cdot d\vec{S} \delta^{lk} = \vec{t}_i^T \cdot d\vec{S} \delta^{lk},$$

a equação (3.16) pode ser reescrita da forma

$$\epsilon_{jk}^i \left\{ \int_{\Gamma} \rho d\Gamma x^j (a^k - b^k) - \delta^{lk} \int_{\partial\Gamma} x^j \vec{t}_i^T \cdot d\vec{S} \right\} = 0. \quad (3.18)$$

Escrevendo a equação local e utilizando o teorema da divergência, temos

$$\epsilon_{jk}^i \left\{ \rho x^j (a^k - b^k) - \delta^{lk} \nabla \cdot (x^j \vec{t}_i^T) \right\} = 0. \quad (3.19)$$

Utilizando a identidade vetorial

$$\nabla \cdot (f\vec{v}) = \nabla f \cdot \vec{v} + f \nabla \cdot \vec{v},$$

onde $\nabla x^j = \hat{e}_m \delta^{mj}$, tomando o segundo termo da equação (3.19) e utilizando a equação de Cauchy (3.12) concluímos que

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot (x^j \vec{t}_l^T) \delta^{lk} &= [(\nabla x^j) \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} + [x^j \nabla \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} \\
&= [\hat{e}_m \delta^{mj} \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} + [x^j \nabla \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} \\
&= [\hat{e}_m \delta^{mj} \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} + [x^j \rho(a_l - b_l)] \delta^{lk} \\
\Rightarrow \nabla \cdot (x^j \vec{t}_l^T) \delta^{lk} &= [\hat{e}_m \delta^{mj} \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} + x^j \rho(a^k - b^k). \tag{3.20}
\end{aligned}$$

Substituindo (3.20) em (3.19) temos que

$$\epsilon_{jk}^i [\hat{e}_m \delta^{mj} \cdot \vec{t}_l^T] \delta^{lk} = 0. \tag{3.21}$$

Isso implica que o tensor de tensões é simétrico, isto é

$$\overleftarrow{\sigma} = \overleftarrow{\sigma}^T. \tag{3.22}$$

Proof. Para demonstrar que esse tensor é simétrico basta utilizarmos as propriedades do símbolo de Levi-Civita. Antes vamos reescrever a equação (3.21) de uma forma mais apropriada para a demonstração. Assim,

$$\hat{e}_m \cdot \vec{t}_l^T \epsilon_{jk}^i \delta^{mj} \delta^{lk} = (\overleftarrow{\sigma}^T)_{ml} \epsilon^{iml} = 0.$$

Tomamos agora valores para os índices. Para $i = 1$ temos

$$\epsilon^{123} (\overleftarrow{\sigma}^T)_{23} + \epsilon^{132} (\overleftarrow{\sigma}^T)_{32} = 0 \implies (\overleftarrow{\sigma}^T)_{23} - (\overleftarrow{\sigma}^T)_{32} = 0 \implies (\overleftarrow{\sigma}^T)_{23} = (\overleftarrow{\sigma}^T)_{32}.$$

Aplicando o mesmo raciocínio para $i = 2$ e $i = 3$ concluímos que

$$\overleftarrow{\sigma} = \overleftarrow{\sigma}^T.$$

□

Com isso, a equação de Cauchy pode ser escrita como

$$\nabla \cdot \vec{t}_i = \frac{\partial \sigma_i^j}{\partial x^j} = \rho(a_i - b_i) \tag{3.23}$$

ou, simplesmente,

$$\nabla \cdot \overleftarrow{\sigma} = \rho(\vec{a} - \vec{b}). \tag{3.24}$$

3.3 O Tensor de Deformações

Suponha que um sólido deformável sofra uma deformação

$$\vec{x} \rightarrow \vec{x}' = \vec{x} + \vec{u}. \quad (3.25)$$

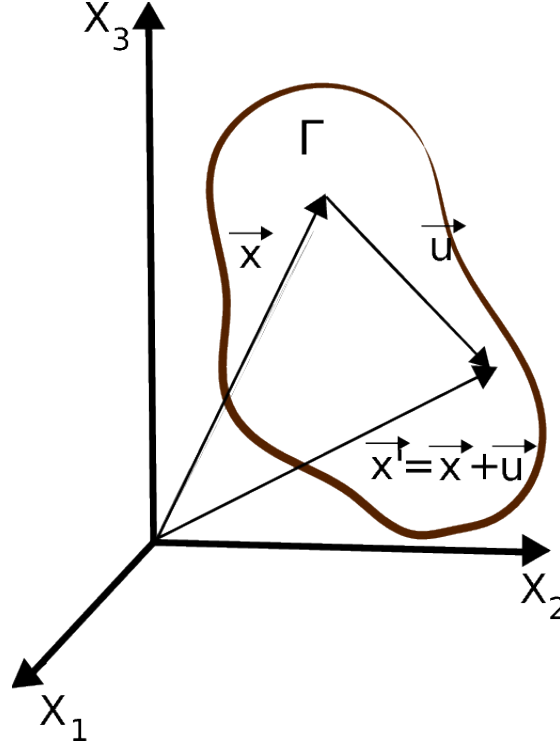


Figure 3.5: Sólido deformado de volume Γ .

O campo $\vec{u}(\mathbf{x}, t)$ é denominado de campo de deformação. Diferenciando a equação (3.25) e tomando seu quadrado, temos

$$\begin{aligned} (d\vec{x}')^2 &= (d\vec{x} + d\vec{u})^2 \\ \Rightarrow (d\vec{x}')^2 &= (d\vec{x})^2 + 2d\vec{x} \cdot d\vec{u} + (d\vec{u})^2. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Lembrando que podemos representar um vetor qualquer da forma $\vec{x} = \hat{e}_i x^i$ e tomando $du^i = \frac{\partial u^i}{\partial x^k} dx^k$, temos

$$\begin{aligned} d\vec{x}'^2 - d\vec{x}^2 &= 2(\hat{e}_i dx^i) \cdot (\hat{e}_k \frac{\partial u^k}{\partial x^j} dx^j) + (\hat{e}_i \frac{\partial u^i}{\partial x^j} dx^j) (\hat{e}_k \frac{\partial u^k}{\partial x^l} dx^l) \\ &= 2\delta_{ik} \frac{\partial u^k}{\partial x^j} dx^i dx^j + \delta_{ik} \frac{\partial u^i}{\partial x^j} \frac{\partial u^k}{\partial x^l} dx^j dx^l. \\ \Rightarrow d\vec{x}'^2 - d\vec{x}^2 &= 2 \frac{\partial u_i}{\partial x^j} dx^i dx^j + \frac{\partial u_k}{\partial x^j} \frac{\partial u^k}{\partial x^l} dx^j dx^l. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Podemos escrever a matriz $\frac{\partial u_i}{\partial x^j}$ formada por uma parte simétrica e outra antissimétrica, isto é

$$\frac{\partial u_i}{\partial x^j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x^j} - \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \right). \quad (3.28)$$

O último termo da equação acima é necessariamente nulo por ser a contração de um tensor simétrico com um antissimétrico. Dessa maneira, a equação (3.27) pode ser escrita como

$$d\vec{x}^{\prime 2} - d\vec{x}^2 = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \right) dx^i dx^j + \frac{\partial u_k}{\partial x^j} \frac{\partial u^k}{\partial x^l} dx^j dx^l. \quad (3.29)$$

Podemos escrever a equação (3.29) da forma

$$d\vec{x}^{\prime 2} - d\vec{x}^2 = 2e_{ij} dx^i dx^j \quad (3.30)$$

onde temos

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \right) + \frac{\partial u_k}{\partial x^i} \frac{\partial u^k}{\partial x^j} \right]. \quad (3.31)$$

O tensor e_{ij} é conhecido como o tensor de deformação. Para pequenas deformações, regime conhecido como a lei de Hooke generalizada, desprezamos a contribuição de $\frac{\partial u_k}{\partial x^i} \frac{\partial u^k}{\partial x^j}$ e temos que o tensor de deformações é dado somente pelo primeiro termo de (3.31). Por essa análise, podemos concluir que o tensor de deformação é claramente simétrico e de segunda ordem. Logo, este possui as mesmas propriedades que o tensor de tensões visto na seção anterior. A resposta obtida é uma relação linear entre o tensor de tensões e o tensor de deformações. Para deformações que saem do regime da lei de Hooke mas que não alcancem o regime plástico, a relação entre a deformação e a tensão passa a ser diferente, regime conhecido como *não linear* onde estes envolvem termos de segunda ordem de u . A parte não linear do regime elástico, será feita numericamente utilizando o programa SIESTA. Discutiremos esse cálculo numérico do SIESTA no próximo capítulo, onde dedicamos uma seção inteira para explicar de forma sucinta, como o programa realiza seus cálculos. Por ora, discutiremos a lei de Hooke para um sólido isotrópico.

3.4 A Lei de Hooke para um sólido isotrópico

Como dito anteriormente, não levaremos em conta a contribuição do segundo termo da equação (3.31) e assim o tensor de deformações é dado somente pela parte simétrica. A lei de Hooke para pequenas deformações nos mostra que existe uma relação linear (em cada

ponto material) entre a deformação do meio e a tensão aplicada. Podemos expressar essa relação constitutiva em sua forma mais geral como

$$\sigma_j^i = c_{jl}^{ik} e_k^l, \quad (3.32)$$

onde o tensor de quarta ordem c_{jl}^{ik} é denominado de tensor de elasticidade ou tensor de rigidez. Em princípio um tensor genérico de quarta ordem deve possuir $3^4 = 81$ componentes distintas, mas devido a simetria dos tensores tensão e deformação, temos necessariamente que

$$c_{jl}^{ik} = c_{ik}^{jl},$$

que reduz o número de componentes do tensor de elasticidade para um máximo de 36 componentes. Podemos pensar na equação (3.32) como uma versão $3D$ da equação $F = -kx$, onde k é a constante de elasticidade do material, x deslocamento e F uma força que pode ser obtida de uma energia potencial $E(x) = \frac{1}{2}kx^2$. De forma análoga, podemos supor para um meio contínuo onde vale a Lei de Hooke, uma energia potencial $E(\vec{e})$ quadrática em relação ao tensor de deformação e que o tensor tensão pode ser expresso como

$$\sigma_j^i = \frac{\partial E}{\partial e_i^j}. \quad (3.33)$$

Por outro lado, devido a equação (3.32), temos que

$$\frac{\partial \sigma_j^i}{\partial e_k^l} = c_{jl}^{ik},$$

assim, derivando parcialmente mais uma vez a equação (3.33), obtemos

$$\frac{\partial^2 E}{\partial e_k^l \partial e_i^j} = c_{lj}^{ki} = \frac{\partial^2 E}{\partial e_i^j \partial e_k^l} = c_{jl}^{ik}. \quad (3.34)$$

Essa simetria adicional por imposição da nossa hipótese energética diminui o número de coeficientes independentes do tensor de elasticidade para 21 elementos. Podemos escrever ainda

$$dE = \frac{\partial E}{\partial e_i^j} de_i^j = \sigma_j^i de_i^j = c_{jl}^{ik} e_k^l de_i^j. \quad (3.35)$$

Reescrevendo a equação acima trocando os índices, temos

$$dE = c_{lj}^{ki} e_i^j de_k^l$$

e somando as duas equações e utilizando (3.34)

$$2dE = c_{jl}^{ik} (e_k^l de_i^j + e_i^j de_k^l) = c_{jl}^{ik} d(e_k^l e_i^j)$$

de onde segue que

$$E = \frac{1}{2} c_{jl}^{ik} e_k^l e_i^j = \frac{1}{2} \sigma_j^i e_i^j = \frac{1}{2} \text{tr}(\overleftrightarrow{\sigma} \overleftrightarrow{e}). \quad (3.36)$$

Para sólidos cristalinos onde existe uma estrutura molecular periódica bem definida, as propriedades físicas de um ponto no meio dependem obviamente das diferentes direções tomadas a partir do ponto material. O tensor de elasticidade será claramente não isotrópico. No entanto é comum encontrar na natureza materiais policristalinos, isto é, um meio sólido cristalino formado por inúmeros grãos, cada um deles um cristal com orientação bem definida. Assim uma *média* sobre as propriedades dos diferentes grãos, muitas vezes podem ser considerada como um meio isotrópico [18].

É possível mostrar matematicamente que um tensor isotrópico de quarta ordem é o produto de deltas de Kronecker juntamente com todas as possíveis permutações de seus índices [16]. Logo, de forma mais geral, temos

$$c_{jl}^{ik} = \lambda \delta_j^i \delta_l^k + \mu (\delta_l^i \delta_j^k + \delta_j^k \delta_l^i) + \eta (\delta_l^i \delta_j^k - \delta_j^k \delta_l^i), \quad (3.37)$$

onde o segundo e terceiro termos da equação (3.37) são a parte simétrica e antissimétrica do tensor de elasticidade respectivamente. Entretanto, devemos lembrar da simetria da nossa análise anterior, de modo que a parte antissimétrica é nula. Assim, o nosso tensor de elasticidade depende de dois parâmetros apenas

$$c_{jl}^{ik} = \lambda \delta_j^i \delta_l^k + \mu (\delta_l^i \delta_j^k + \delta_j^k \delta_l^i), \quad (3.38)$$

onde λ e μ são conhecidos como os coeficientes de *Lamé*.

Assim para um meio isotrópico, nosso tensor fica da forma

$$\begin{aligned} \sigma_j^i &= [\lambda \delta_j^i \delta_l^k + \mu (\delta_l^i \delta_j^k + \delta_j^k \delta_l^i)] e_k^l. \\ \Rightarrow \sigma_j^i &= \lambda (\text{tr} \overleftrightarrow{e}) \delta_j^i + 2\mu e_j^i. \end{aligned} \quad (3.39)$$

É comum escrevermos o tensor de deformação \overleftrightarrow{e} como uma soma de uma parte sem traço com o restante do tensor [18], isto é

$$\overleftrightarrow{e} = [\overleftrightarrow{e} - \frac{1}{3} (\text{tr} \overleftrightarrow{e}) \hat{I}] + \frac{1}{3} (\text{tr} \overleftrightarrow{e}) \hat{I},$$

essa decomposição pode ser realizada por qualquer tensor de segunda ordem. Substituindo a equação acima em (3.38), obtemos

$$\overleftrightarrow{\sigma} = (\lambda + \frac{2}{3}\mu)(tr\overleftrightarrow{e})\hat{I} + 2\mu[\overleftrightarrow{e} - \frac{1}{3}(tr\overleftrightarrow{e})\hat{I}]. \quad (3.40)$$

Podemos definir a constante κ como

$$\kappa = \lambda + \frac{2}{3}\mu,$$

denominada de módulo de compressão. Dessa forma, a equação para a lei de Hooke para um meio isotrópico torna-se

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \kappa(tr\overleftrightarrow{e})\hat{I} + 2\mu[\overleftrightarrow{e} - \frac{1}{3}(tr\overleftrightarrow{e})\hat{I}]. \quad (3.41)$$

Conseguimos escrever o tensor tensão com suas partes de compressão hidrostática e cisalhamento separadamente, onde o coeficiente de Lamé μ é conhecido como módulo de cisalhamento. É possível escrever o tensor deformação em função do tensor tensão. Para isso tomamos

$$tr(\overleftrightarrow{\sigma}) = 3\kappa(tr\overleftrightarrow{e}),$$

e assim

$$\overleftrightarrow{e} = \frac{1}{2\mu}[\overleftrightarrow{\sigma} - \frac{1}{3}(tr\overleftrightarrow{\sigma})\hat{I} + \frac{1}{9\kappa}(tr\overleftrightarrow{\sigma})\hat{I}]. \quad (3.42)$$

Mostramos também que a energia potencial pode ser escrita como

$$E = \frac{1}{2}tr(\overleftrightarrow{\sigma}\overleftrightarrow{e}) = (\frac{1}{2}\kappa - \frac{1}{3}\mu)(tr\overleftrightarrow{e})^2 + \mu tr(\overleftrightarrow{e}^2). \quad (3.43)$$

Essas mesmas relações podem ser obtidas utilizando o formalismo da termodinâmica, onde a energia potencial E seria o equivalente a energia livre de Helmholtz, ver [18].

Como exemplo, aplicamos essa equação para uma compressão uniaxial de uma barra,

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix},$$

onde $\sigma = F/\Delta S = tr\overleftrightarrow{\sigma}$. Logo,

$$\overleftrightarrow{e} = \frac{1}{2\mu} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} + [\frac{1}{9\kappa} - \frac{1}{6\mu}]\sigma \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

que implica

$$\vec{e} = \frac{\sigma}{18\kappa\mu} \begin{pmatrix} 2\mu - 3\kappa & 0 & 0 \\ 0 & 2\mu - 3\kappa & 0 \\ 0 & 0 & 2(3\kappa + \mu) \end{pmatrix}.$$

Assim o módulo de Young Y em termos do módulo de compressão κ e de cisalhamento μ fica

$$\sigma = Y \frac{\Delta L}{L} \Rightarrow \frac{1}{Y} = \frac{e_{zz}}{\sigma} \Rightarrow Y = \frac{9\kappa\mu}{3\kappa + \mu},$$

e a razão de Poisson fica

$$\nu = -\frac{e_{xx}}{e_{zz}} = -\frac{e_{yy}}{e_{zz}} = \frac{1}{2} \left[\frac{3\kappa - 2\mu}{3\kappa + \mu} \right],$$

onde pela equação acima concluímos

$$\mu = 0 \Rightarrow \nu = \frac{1}{2};$$

$$\kappa = 0 \Rightarrow \nu = -1;$$

logo $-1 \leq \nu \leq 1/2$. Na aproximação de meios contínuos, a razão de Poisson é sempre positiva e esta assume os valores no intervalo $0 \leq \nu \leq 1/2$. Podemos escrever os módulos de compressão e cisalhamento em função de Y e ν e concluímos

$$\kappa = \frac{Y}{3(1 - 2\nu)},$$

e

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)}.$$

4 Sistemas Multieletrônicos

4.1 Introdução

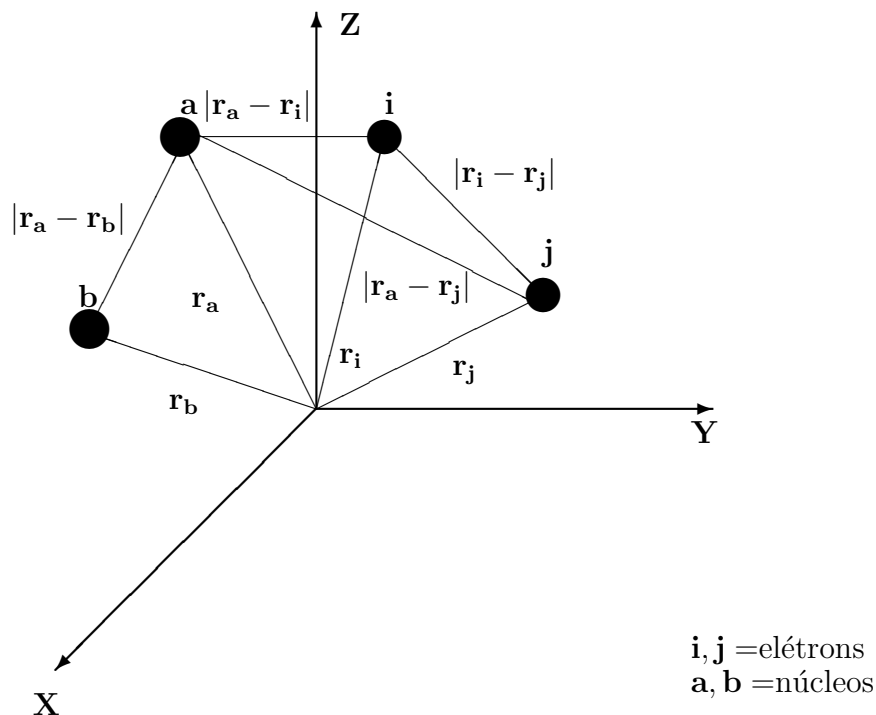
Uma vez compreendido a estrutura do grafeno e os conceitos básicos da mecânica do contínuo, podemos partir para o estudo de propriedades mecânicas do grafeno. Faremos neste capítulo uma introdução do problema multieletrônico e apresentaremos as ferramentas básicas utilizadas para esse estudo. No final do capítulo, discutiremos como o SIESTA aplica tensões ao longo de um nanomaterial e em especial, no grafeno.

4.1.1 Introdução ao Problema Eletrônico

Nosso principal interesse é encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo não relativística

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (4.1)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema de núcleos e elétrons descritos pelos vetores posições \mathbf{r}_a e \mathbf{r}_i , respectivamente.



Assim, o hamiltoniano para L núcleos e N elétrons fica da forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^L \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^L \sum_{b>a}^L \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right), \quad (4.2)$$

onde a carga do elétron é a carga elementar e e a carga do núcleo é $Q = Ze$, com Z sendo seu número atômico. Os operadores Laplaciano ∇_i^2 e ∇_a^2 envolvem diferenciações com respeito a coordenadas do i -ésimo elétron e a -ésimo núcleo. O primeiro termo da equação (4.2) é o operador energia cinética dos elétrons. O segundo termo à direita da equação (4.2) é o operador energia cinética dos núcleos e o terceiro termo a direita representa a atração Coulombiana entre elétrons e núcleos. Por fim, o quarto e quinto termo representam a repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente. A distância entre o i -ésimo elétron e o a -ésimo núcleo é $r_{ia} = |\mathbf{r}_{ia}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|$. A distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron é $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. E a distância entre o a -ésimo núcleo e o b -ésimo núcleo é $r_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}| = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$.

É muito comum na literatura [19] utilizarmos unidades que simplifiquem a forma do hamiltoniano com relação as constantes fundamentais do sistema SI, as chamadas unidades atômicas. Assim, para N elétrons e L núcleos temos

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^L \frac{1}{2M} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^L \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^L \sum_{b>a}^L \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}. \quad (4.3)$$

onde na equação acima, M é a razão da massa do núcleo pela massa do elétron e Z_a é o número atômico do núcleo a . Para ver como essas unidades surgem, consideramos a equação de Schrödinger independente do tempo para o átomo de hidrogênio. No sistema internacional (SI), temos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi = \mathbf{E} \psi, \quad (4.4)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_e é a massa do elétron e $-e$ é a carga do elétron. Para fazer essa equação ser adimensional, vamos tomar $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ e obtemos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right\} \psi' = \mathbf{E} \psi'. \quad (4.5)$$

As constantes nos termos dos operadores de energia cinética e energia potencial, podem ser fatorados devido a escolha

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \mathbf{E}_a, \quad (4.6)$$

onde \mathbf{E}_a é chamado energia de Hartre. Resolvendo (4.6) para λ encontramos

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0.$$

Assim λ é justamente o raio de Bohr denotado como a_0 , que leva a uma unidade atômica chamada Bohr. Finalmente obtemos

$$\mathbf{E}_a \left\{ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right\} \psi' = \mathbf{E} \psi',$$

e tomando $\mathbf{E}' = \mathbf{E}/\mathbf{E}_a$, obtemos a equação adimensional

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right\} \psi' = \mathbf{E}' \psi', \quad (4.7)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo em unidades atômicas. A solução dessa equação para o estado fundamental do átomo de hidrogênio fornece a energia de $-0.5 \text{Hartrees} = -13,6 \text{ eV}$.

4.1.2 A Aproximação de Bohr-Oppenheimer

Faremos uma discussão qualitativa da aproximação Bohr-Oppenheimer, um método muito importante para o nosso estudo [19]. Uma vez que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, esses se movem mais lentamente. Uma boa aproximação é considerar que os elétrons se movem em um campo fixado pelos núcleos. Com essa aproximação, o segundo termo da equação (4.3), a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado e o último termo da equação (4.3), as repulsões entre os núcleos, pode ser considerado uma constante. Como sabemos das Mecânicas Clássica e Quântica, o Hamiltoniano é invariante à soma de uma constante. Na Mecânica Clássica a soma de constante não muda as equações de movimento. Na Mecânica Quântica essa não tem efeito algum sobre o operador hamiltoniano das autofunções. Logo, a equação (4.3) para N elétrons e M cargas pontuais fica

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.8)$$

A equação (4.8) é conhecida como *Hamiltoniano Eletrônico*. A partir de agora, os termos dessa equação serão denotados como o hamiltoniano do sistema (\mathcal{H}). Isso significa que não estamos levando em conta a parte vibracional e translacional do sistema que é descrito pela parte nuclear. Assim, consideraremos somente o Hamiltoniano eletrônico e as suas respectivas autofunções. A energia total do sistema \mathcal{E}_{tot} , será dada pela soma da energia eletrônica e o termo de repulsão entre os núcleos.

4.1.3 Princípio da exclusão de Pauli

O princípio da exclusão de Pauli é um princípio da mecânica quântica formulado por Wolfgang Pauli em 1925. Ele afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Uma forma equivalente de enunciar este princípio é dizer que a função de onda do sistema é composta por elétrons idênticos e esta função deve ser antissimétrica com respeito a troca de duas partículas. Mas para utilizarmos esse princípio fundamental, precisamos acrescentar algo essencial em nosso Hamiltoniano.

O Hamiltoniano eletrônico em (4.8), depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons. Para a descrição completa de um elétron é necessário a especificação do seu spin. Faremos isso utilizando a teoria não-relativística, com a introdução de duas funções spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, correspondendo ao spin up e spin down, respectivamente. Estas são funções de rotação dada pela variável ω . Do ponto de vista operacional, necessitamos somente especificar que estas funções formam um conjunto completo e são funções ortonormais,

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = \hat{I} \quad \text{ou} \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = \hat{I}, \quad (4.9)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad \text{ou} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (4.10)$$

Neste formalismo, o elétron é descrito por três coordenadas espaciais \mathbf{r} e mais uma coordenada de spin ω . Denotaremos essas quatro coordenadas por \mathbf{x} e a função de onda para um sistema de N elétrons é escrita como $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. Fazemos o seguinte argumento adicional na função de onda: *Uma função de onda de muitos elétrons precisa ser antissimétrica com respeito a troca de coordenadas do espaço de spin de quaisquer dois elétrons.* Logo,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (4.11)$$

Este argumento é muitas vezes chamado de *Princípio de Antissimetria*. Como exemplo, podemos tomar um sistema de duas partículas idênticas e independentes dado pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2,$$

onde

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2m} \mathbf{p}_j^2 + V(\mathbf{x}_j) \quad \text{para } j=1 \text{ ou } j=2.$$

As autofunções do Hamiltoniano \mathcal{H} , correspondentes a uma energia E , podem ser escritas na forma de um produto, $\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)$ tal que

$$\mathcal{H}_1\psi_1(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_1\psi_1(\mathbf{x}_1),$$

e

$$\mathcal{H}_2\psi_2(\mathbf{x}_2) = \varepsilon_2\psi_2(\mathbf{x}_2),$$

com

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Os estados do sistema no entanto, são representados pelas combinações lineares simétrica e antissimétrica desse produto,

$$\psi_B(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) + \psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1)\}, \quad (4.12)$$

e

$$\psi_F(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1)\}. \quad (4.13)$$

Sob o ponto de vista estatístico, a primeira autofunção (4.12) corresponde as partículas chamadas bósons (fótons, fônons, mágnons e átomos de He⁴). Essas são associadas as partículas de spin inteiro e obedecem a estatística de Bose-Einstein. A segunda autofunção (4.13) corresponde as partículas chamadas férmions (elétrons, prótons, nêutrons e átomos de He³). Essas são partículas de spin semi-inteiro e obedecem a estatística de Fermi-Dirac. Note que $\psi_F = 0$ quando essas tem o mesmo número quântico, isto é $\psi_1 = \psi_2$. Portanto, no caso de férmions não pode haver duas partículas no mesmo orbital, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli. Todas evidências experimentais, apoiam essa grande classificação das partículas em bósons (funções de onda simétricas) ou férmions (funções de onda antissimétricas). Este é um postulado independente da mecânica quântica. Assim, a função de onda do sistema satisfaz a equação de Schrödinger como também é antissimétrica no sentido de (4.11).

4.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) é uma das ferramentas mais populares da mecânica quântica para o estudo de propriedades da matéria [20]. Esta é hoje em dia uma ferramenta rotineiramente utilizada por químicos e físicos, aplicada para cálculos de energia de ligação das moléculas na química e estrutura de bandas dos sólidos na física.

Para uma primeira idéia do que é a Teoria do Funcional da Densidade, vamos relembrar da equação (4.3) e alguns fundamentos da mecânica quântica. Na mecânica quântica, aprendemos que toda informação que podemos obter de um sistema está contida na função de onda ψ . Estaremos interessados em estruturas de átomos, moléculas e sólidos. Como foi dito na seção 4.1.2, os graus de liberdade dos núcleos, aparecem somente na forma do potencial externo $v(\mathbf{r})$ atuando nos elétrons dado pelo último termo da equação (4.3), assim a função de onda depende somente das coordenadas eletrônicas. Com isso, a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos pode ser reescrita da forma

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{j>i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.14)$$

onde N é o número de elétrons e $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ é a interação elétron-elétron, dada por uma interação Coulombiana da forma

$$U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}},$$

no sistema de unidades atômicas.

Assim o operador Hamiltoniano do sistema é descrito como

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (4.15)$$

onde os operadores \hat{T} , \hat{U} e \hat{V} representam o operador energia cinética, o operador energia potencial devido a interações elétron-elétron e o operador energia potencial (potencial externo) devido as interações núcleo-elétron, respectivamente. Mesmo para um sistema de partículas interagentes via interações de Coulomb, o operador energia cinética mantém a forma

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2.$$

O procedimento usual para cálculos em mecânica quântica é, dado o operador hamiltoniano, resolve-se a equação de Schrödinger para as funções de onda ψ e então calcula-se observáveis por tomar os valores esperados desses operadores nas funções de onda. Um dos observáveis calculados por esse caminho é a densidade eletrônica de partículas

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.16)$$

Muitos métodos poderosos para resolver a equação de Schrödinger tem sido desenvolvidos durante décadas na teoria de um sistema de muitos corpos. Na física por exemplo, um dos caminhos são os diagramas da teoria de perturbações, baseados nos diagramas de Feynman e funções de Green. Na química, frequentemente usa-se os métodos de interação de configuração (IC) que são baseados nas expansões dos determinantes de Slater. O problema é que esses métodos demandam um grande custo computacional, impossibilitando a aplicação de sistemas mais complexos.

Levando-se isto em conta, a Teoria do Funcional da Densidade oferece uma maneira alternativa e versátil para resolução de problemas de muitos corpos. A DFT reconhece sistemas de interação coulombiana diferindo somente pelos seu potencial $v(\mathbf{r})$ e fornece uma descrição lidando com os operadores universais \hat{T} e \hat{U} sendo os mesmos para todos sistemas (o nome de operadores universais é devido ao fato de eles sempre aparecerem em quaisquer sistemas quânticos interagentes). A DFT utiliza um caminho sistemático no qual mapeia um problema de muitos corpos com \hat{U} , em um problema de muitos corpos sem \hat{U} . Tudo isto é feito promovendo-se a densidade eletrônica de partícula $n(\mathbf{r})$ como variável chave para o cálculo de qualquer outro observável. Este método se tornou hoje a base dos cálculos de estrutura eletrônica na física. Muito do que conhecemos hoje sobre propriedades elétricas, magnéticas e estruturais da matéria, se deve ao formalismo da DFT. A importância dos trabalhos de *Walter Kohn* [21] (considerado o pai da DFT) e *John Pople* [22] (quem implementou a DFT na química computacional) no estudo das ciências moléculares foi reconhecido com o Prêmio Nobel em química em 1998. A figura 4.1 ilustra o mapeamento realizado pela DFT entre diferentes subespaços de Hilbert. O subespaço de Hilbert dado por H_1 é o espaço do sistema interagente (SI) e o subespaço H_2 é o espaço do sistema não interagente (SNI).

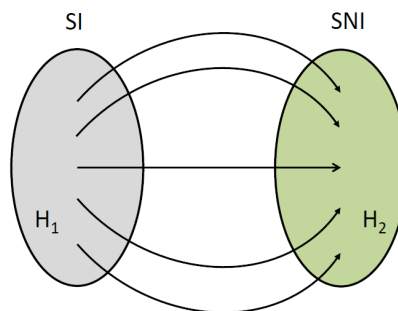


Figure 4.1: Mapeamento realizado pela Teoria do Funcional da Densidade entre diferentes subespaços de Hilbert.

O que faz a teoria do funcional da densidade tão poderosa, é o uso do teorema de *Hohenberg-Kohn* [23], que tem profundas implicações. Este teorema permite uma formulação sistemática do problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica, que se torna uma variável chave para a solução do problema. O teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o valor esperado de qualquer operador, é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Apresentamos agora o teorema de Hohenberg-Kohn.

Teorema 4.2.1. *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ agindo sobre os elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.*

Proof. Seja dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ que se diferem por mais de uma constante aditiva trivial, porém gerem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Esses potenciais produzem hamiltonianos \mathcal{H} e \mathcal{H}' distintos entre si e funções de onda ψ_0 e ψ'_0 também distintos. Partindo do princípio que o valor esperado do hamiltoniano avaliado para qualquer função de onda (que não seja exatamente a função de onda do estado fundamental) seja sempre maior que o valor da energia do estado fundamental correto, temos

$$\varepsilon_0 < \langle \psi'_0 | \mathcal{H} | \psi'_0 \rangle,$$

e

$$\varepsilon'_0 < \langle \psi_0 | \mathcal{H}' | \psi_0 \rangle,$$

onde ε_0 e ε'_0 são as energias do estado fundamental de \mathcal{H} e \mathcal{H}' respectivamente. Somando e subtraindo $v'(\mathbf{r})$ na primeira equação e $v(\mathbf{r})$ na segunda equação, temos

$$\varepsilon_0 < \langle \psi'_0 | \mathcal{H}' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | V_{ext} - V'_{ext} | \psi'_0 \rangle,$$

e

$$\varepsilon'_0 < \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V'_{ext} - V_{ext} | \psi_0 \rangle.$$

Lembrando que

$$\langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle,$$

onde implica

$$\langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle = \sum_i \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \cdots \int d^3 r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i^N \int d^3r \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \int d^3r_{i+1} \cdots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \\
&= \int d^3r v(\mathbf{r}) \sum_i^N \int d^3r_1 \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \cdots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \\
&= \int d^3r v(\mathbf{r}) N \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N). \\
&\implies \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle = \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

obtemos

$$\varepsilon_0 < \varepsilon'_0 + \int n_0(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r}, \quad (4.17)$$

e

$$\varepsilon'_0 < \varepsilon_0 + \int n_0(\mathbf{r}) \{V'_{ext} - V_{ext}\} d\mathbf{r}. \quad (4.18)$$

Somando as duas equações obtemos

$$\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 < \varepsilon_0 + \varepsilon'_0,$$

que é um absurdo. Logo potenciais diferentes não geram a mesma densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Portanto a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente o potencial externo. \square

Há um importante princípio variacional associado ao teorema de Hohenberg-Kohn [23]. Uma vez que o valor esperado de qualquer operador O é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, esse certamente se aplica a energia do estado fundamental. Escrevemos esse funcional como

$$\varepsilon[n] = \langle \psi_0[n] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0[n] \rangle, \quad (4.19)$$

onde \hat{V} é o potencial externo de um sistema com densidade eletrônica no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ e energia de estado fundamental ε_0 . Para o caso onde $n(\mathbf{r})$ é igual a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ que corresponde ao potencial externo \hat{V} , o funcional $\varepsilon_0[n]$ toma os valores de ε_0 . Uma vez que a energia do estado fundamental é unicamente determinada por $n_0(\mathbf{r})$, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [24] estabelece que

$$\varepsilon_0 < \varepsilon[n] \quad \forall n \neq n_0. \quad (4.20)$$

Notamos que esta é uma propriedade muito interessante. Isto quer dizer que a energia do estado fundamental pode ser encontrada variando a densidade para minimizar a energia,

devido ao fato de conhecermos $\varepsilon[n]$ ou termos uma boa aproximação para esse. Este resultado é conhecido por muitos autores como o segundo teorema de Hohenberg-Kohn [24][25].

Podemos reescrever o funcional energia como

$$\varepsilon[n] = F[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}), \quad (4.21)$$

onde $F[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle$ é conhecido como funcional energia livre. O funcional $F[n]$ é o mesmo funcional para a densidade $n(\mathbf{r})$ de todos os N -elétrons interagentes. Assim podemos determinar esse somente uma vez e aplica-lo para todos sistemas.

Nesse trabalho discutimos o teorema de Hohenberg-Kohn para somente estados não degenerados, mas este pode ser estendido ao caso não menos importante de estados degenerados [26]. Há também muitas outras extensões que são importantes para cálculos práticos como sistemas polarizados e sistemas de temperaturas finitas [26], mas estes não serão discutidos aqui.

4.2.1 A Formulação de Kohn-Sham

A formulação de Kohn-Sham [27] é um formalismo dentro da DFT, que facilita sua aplicação aos cálculos computacionais. A idéia desse formalismo é usar um sistema não-interagente de referência, isto é, um sistema auxiliar de forma que seu potencial externo \hat{V}_{KS} desse sistema nos dê a mesma densidade eletrônica do estado fundamental que o sistema real (sistema interagente). Uma vez que obtemos a densidade eletrônica, podemos usar a energia funcional (4.19). As equações deste formalismo precisam ser resolvidas em um processo auto-consistente. O potencial efetivo \hat{V}_{KS} irá voltar a depender da densidade eletrônica. Em termos numéricos, tipicamente assumimos uma densidade inicial que nos leva a um potencial efetivo \hat{V}_{KS} , que pode ser usado para resolver os autoestados de partículas simples. Destes uma nova densidade é obtida que nos dá um novo potencial \hat{V}_{KS} . As equações então são resolvidas novamente e esse processo se repete até atingirmos uma auto-consistência, isto é, até que o input e o output na interação estejam próximos suficientemente um do outro.

Vamos considerar um sistema não interagente de N elétrons em um potencial externo \hat{V}_{KS} . O Hamiltoniano \mathcal{H}_{KS} do sistema é dado por

$$\mathcal{H}_{KS} = \hat{T}_{KS} + \hat{V}_{KS}.$$

Aplicamos então o teorema de Hohenberg-Kohn para esse sistema. De acordo com o teorema existe uma energia funcional única da forma

$$\varepsilon_{KS}[n] = T_{KS}[n] + \int V_{KS}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (4.22)$$

Notamos aqui que $T_{KS}[n]$ é o funcional energia cinética de um sistema não interagente e é conseqüentemente diferente do funcional $T[n]$ no funcional energia livre do sistema interagente ($F[n]$) na equação (4.21).

A densidade de estado fundamental desse sistema é facilmente obtida. Essa é escrita como

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.23)$$

onde temos N estados ocupados que satisfazem a equação

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_N, \quad (4.24)$$

com N autovalores ε_i . Ao olharmos a equação de Kohn-Shan surge a pergunta: Podemos determinar um potencial $\hat{V}_{KS}(\mathbf{r})$ tal que o sistema não interagente nos dê a mesma densidade fundamental do sistema interagente com potencial externo \hat{V} ? A estratégia que usamos é encontrar a densidade utilizando um sistema quântico não interagente auxiliar e inserimos essa densidade na expressão aproximada da energia total do sistema interagente.

O primeiro passo nesse processo é reescrever a energia funcional $\varepsilon[n]$ do sistema interagente que é dado pela equação (4.21), como

$$\begin{aligned} \varepsilon[n] &= T_{KS}[n] + \left[T[n] - T_{KS}[n] + V[n] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r, \\ \implies \varepsilon[n] &= T_{KS}[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r + \varepsilon_{XC}[n], \end{aligned} \quad (4.25)$$

onde na equação (4.21) foi somado e subtraído o termo da energia cinética de Kohn-Sham do sistema não interagente e o termo da energia eletrostática de Hartree. O termo $\varepsilon_{XC}[n]$ é conhecido como energia de troca e correlação definido por

$$\varepsilon_{XC}[n] = F[n] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - T_{KS}[n]. \quad (4.26)$$

O que ganhamos ao reescrever a equação (4.21) é o desenvolvimento de uma aproximação para o funcional de troca correlação $\varepsilon_{XC}[n]$.

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade eletrônica que minimiza o funcional energia $\varepsilon_{XC}[n]$ é a densidade do estado fundamental, assim tomando a variação de (4.25) com respeito a densidade de partícula temos que

$$\frac{\delta\varepsilon[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V(\mathbf{r}) + v_{XC}[n(\mathbf{r})] = 0, \quad (4.27)$$

onde definimos formalmente o *potencial de troca e correlação* como

$$v_{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta\varepsilon_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Aplicamos agora o princípio variacional para o sistema não interagente e encontramos

$$\frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS}[n(\mathbf{r})] = 0. \quad (4.28)$$

Subtraindo a equação (4.28) da equação (4.27), obtemos

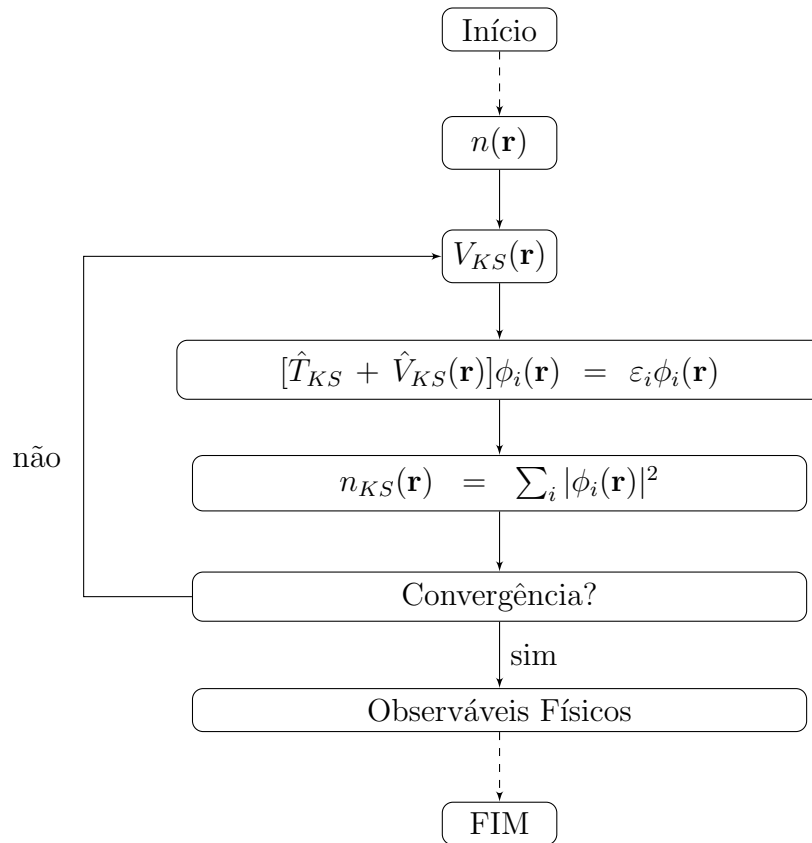
$$V_{KS}[n(\mathbf{r})] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V(\mathbf{r}) + v_{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (4.29)$$

Agora sim podemos implementar o esquema auto-consistente do método de Kohn-Sham, escolhendo uma primeira forma para a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e substituindo na equação (4.29) para encontrar V_{KS} . Em seguida resolvemos (4.24) para encontrar as autofunções $\phi_i(\mathbf{r})$ do sistema auxiliar e substituímos essas na equação (4.23) para encontrar a próxima iteração para $n(\mathbf{r})$. Quando esse procedimento for repetido um número suficiente de vezes até que nenhuma mudança significativa ocorra na densidade eletrônica, então a solução de $n(\mathbf{r})$ foi encontrada e essa satisfaz tanto o sistema não interagente quanto o sistema interagente.

Observamos que o formalismo de Kohn-Sham é um formalismo exato, primeiro porque supomos poder encontrar uma forma exata para o potencial de troca e correlação $v_{XC}(\mathbf{r})$.

Segundo, o fato de resolvermos a equação de Kohn-Sham, isto é, um sistema não interagente com potencial externo $V_{KS}(\mathbf{r})$, é de grande importância prática, pois as autofunções de um sistema não interagente são justamente determinantes de Slater de N orbitais chamados *orbitais de Kohn-Sham* com baixos autovalores ε_α . Essas equações são relativamente fáceis de se resolver mesmo para muitas centenas de elétrons, equações muito parecidas com as equações de Hartree com o acréscimo do potencial de troca e correlação.

Um resumo do método de Kohn-Sham é dado abaixo:



4.2.2 Aproximações LDA e GGA

Antes de implementarmos o formalismo de Kohn-Sham, devemos ter uma boa aproximação para o potencial de troca e correlação $v_{XC}(\mathbf{r})$. A primeira aproximação sugerida foi a *Aproximação da Densidade Local* (LDA) (em inglês Local Density Aproximation) [28]. A ideia da aproximação LDA é ignorar os aspectos não locais do potencial v_{XC} . A verdadeira forma de $v_{XC}(\mathbf{r})$ irá depender não somente da densidade local $n(\mathbf{r})$, mas também de $n(\mathbf{r}')$ nos pontos \mathbf{r}' onde, esta dependência funcional em geral não é conhecida. O formalismo LDA assume que v_{XC} depende somente da densidade local $n(\mathbf{r})$ e que a

energia de troca correlação pode ser escrita como

$$\varepsilon_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}[n]n(\mathbf{r})d^3r, \quad (4.30)$$

onde $\epsilon_{XC}[n]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo de densidade n . Na LDA, assumimos que a densidade do nosso sistema, varia muito suavemente de tal modo que a energia de troca e correlação é localmente a energia de um sistema homogêneo de densidade local. Para fim de cálculos práticos devemos determinar $\epsilon_{XC}[n]$, que embora em geral não tenha uma forma exata conhecida, nos limites de baixas e altas densidades pode ser calculado de forma analítica [26].

Em sistemas reais, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ não é homogênea e assim o formalismo LDA acaba não sendo uma boa aproximação. Uma forma de se corrigir o LDA para sistemas não homogêneos, é expressar o funcional $\varepsilon_{XC}[n]$ em termos também do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA, em inglês Generalized Gradient Approximation) [29]. A expressão funcional para essa aproximação é dada por

$$\varepsilon_{XC}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))d^3r. \quad (4.31)$$

Existem várias propostas na aproximação GGA para o funcional $\varepsilon_{XC}[n]$, entre elas as mais utilizadas são os trabalhos de Perdew-Burque-Erzenhof (PBE) [30], Lee-Yang-Parr-Becke [31], Perdew-Wang [32] e Becke [33]. Neste trabalho utilizamos a aproximação PBE.

4.3 Siesta

Os cálculos realizados nesse trabalho foram feitos utilizando o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic with Thousand of Atoms*). O SIESTA [34] é um programa implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica moléculas para átomos, moléculas e sólidos. Ele utiliza a teoria do funcional da densidade com aproximações da densidade local (LDA) ou aproximações do gradiente generalizado (GGA) para o potencial de troca e correlação.

Este código usa condições periódicas e um conjunto de bases numéricas localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos

(LCAO) de alcance finito [34]. As bases localizadas permitem ao SIESTA calcular o hamiltoniano de Kohn-Sham com custo computacional que cresce linearmente com o tamanho do sistema. Outra vantagem é o fato de que as funções de bases são nulas além de um certo raio r_c conhecido como raio de corte. Assim as propriedades avaliadas acima deste raio de corte não precisam ser calculadas, possibilitando uma grande economia de tempo e esforço computacional.

O SIESTA também faz uso da teoria de pseudopotenciais para a descrição das interações dos elétrons de valência, núcleo e elétrons do núcleo. Isso nos permite o cálculo de forças e estresses do sistema, permitindo simulações de relaxação estrutural e dinâmica molecular.

4.3.1 Os Pseudopotenciais

O sucesso da DFT ainda não foi suficiente para a resolução de sistemas *ab-initio* muito grandes, onde o custo computacional é muito alto. Com isso diversas aproximações surgiram durante o desenvolvimento da DFT afim de diminuir o custo computacional dos cálculos de estrutura eletrônica. Uma em particular e muito eficaz é a teoria de pseudopotenciais (PP) [35] [36]. Essa teoria leva em consideração o fato de que os elétrons mais internos, não participam da formação de ligações químicas e as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em outro ambiente químico. Assim, é possível realizar cálculos atômicos para sólidos e moléculas, levando em conta somente a densidade de valência a ser determinada autoconsistentemente para sistemas de interesse.

Nas equações de Kohn-Sham, o potencial efetivo é dado como $V_{KS}[n] = V_H[n] + V[n] + v_{XC}[n]$ sendo determinado pela densidade eletrônica e as soluções autoconsistentes são os orbitais reproduzindo essa densidade. Na aproximação pseudopotencial, os cálculos são divididos em duas regiões: a região de valência e a região composta pelos elétrons mais internos (que recebem o nome de caroço). Estabelece-se assim, um raio de corte r_c que separa essas duas regiões. Assim fazemos um cálculo auxiliar tal que para uma dada configuração atômica, onde seja estabelecido $r > r_c$, os orbitais atômicos desses pseudopotenciais sejam equivalentes aos orbitais de Kohn-Sham, isto é

$$\psi^{PP}(\mathbf{r}) = \psi^{real}(\mathbf{r}) \quad r > r_c. \quad (4.32)$$

Como consequência, as densidades eletrônicas obtidas a partir das equações de Kohn-Shan e a partir da equação dos PP são as mesmas a partir do raio de corte

$$\int |\psi^{PP}(\mathbf{r})|^2 d^3r = \int |\psi^{real}(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad r > r_c, \quad (4.33)$$

para autofunções normalizadas.

Assim subtraímos o cálculo auxiliar do cálculo de pseudopotencial na parte de valência, e obtemos a contribuição dos termos de caroço que junto com a parte de valência dada pelo potencial real, nos fornece a densidade de valência correta para esses sistemas.

Se desejarmos construir o pseudopotencial para um certo elemento, então utilizamos a equação de Kohn-Sham para este átomo. Assim para um átomo de número atômico Z temos

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_H + v_{xc}[\mathbf{r}, n(\mathbf{r})] \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}),$$

com V_H sendo o potencial de Hartree e v_{xc} o potencial de troca e correlação. Nesse caso, o potencial de Hartree é determinado pela equação de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}),$$

e o funcional de troca e correlação pode ser determinado pelas aproximações LDA e GGA. Conhecido os termos, calculamos a equação de Kohn-Shan para esse átomo com um procedimento autoconsistente. As pseudofunções são construídas de tal forma que satisfaça a equação (4.32), garantindo que as pseudofunções de onda tenham as mesmas propriedades da função real. Para $r < r_c$, altera-se a função de onda de todos os elétrons, garantindo que nessa região não tenha nós e singularidades. Outra condição é a conservação de carga dentro do núcleo para a pseudodensidade de carga e a densidade de carga real, critério conhecido como *conservação da norma*.

Em 1980, Kerker[37] propôs um método direto para construir pseudopotenciais de densidade local com o critério de conservação da norma, sugerindo que

$$\psi^{PP}(\mathbf{r}) = r^l \exp[p(r)] \quad r < r_c, \quad (4.34)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de quarta ordem dado como $p(r) = -a_0 r^4 - a_1 r^3 - a_2 r^2 - a_3$ e o critério da equação (4.32) para $r > r_c$. No trabalho de Kerker [37] ele propôs quatro

critérios para determinar os coeficientes a_0, a_1, a_2, a_3 : (i) a função de onda deve ser de norma conservada; (ii) as funções de onda reais e as pseudofunções de onda devem conter a mesma valência; (iii) a pseudofunção de onda deve ser sem nós e singularidades para $r > r_c$; (iv) as pseudofunções de onda devem ser contínuas em suas primeira e segunda derivadas em r_c .

Existe uma liberdade muito grande para se construir pseudopotenciais, pois a construção para $r < r_c$ não é única e isto pode ser explorado para a otimização na convergência de pseudopotenciais para bases de interesse. O critério para se criar um bom pseudopotencial é analisar se esse reduz o tempo de cálculo, e ao mesmo tempo reproduz as propriedades de cálculos com todos os elétrons.

A aproximação utilizada pelo SIESTA é a aproximação de Troullier e Martins [38] sugerindo uma diferente forma para $p(r)$:

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (4.35)$$

onde c_{2n} são coeficientes vinculados a conservação da norma. Além disso, Troullier e Martins exigiram a continuidade das pseudofunções de onda dos pseudopotenciais, na primeira e quarta derivada em r_c e uma curvatura zero na origem. Isso torna esses potenciais suaves e de rápida convergência.

Assim, o pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo é obtido invertendo-se as equações de Khon-Shan de forma que

$$V_n^{PP} = \epsilon_n - V_H - v_{XC} - \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_n^{PP}}{\psi_n^{PP}},$$

que é resolvido com a pseudodensidade de carga

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{nocup} |\psi^{PP}(\mathbf{r})|^2,$$

dando um valor ϵ_n e uma pseudoautofunção que esteja de acordo com a função real. O uso de pseudopotenciais permite que a pseudodensidade de carga seja expandida suavemente na região do caroço.

É comum o uso de pseudopotenciais não locais nesse tipo de cálculo pois, permitem a avaliação mais simples das integrais. A transformação mais empregada é a de Kleinman e Bylander. As interações entre elétrons de valência, núcleos e elétrons do núcleo, podem ser separadas por um potencial local não dependente do número quântico l e uma forma do pseudopotencial não local de Kleinman e Bylander [36] no espaço real dependente de l

$$\hat{V}^{PP} = \hat{V}_{local} + \hat{V}^{KB}, \quad (4.36)$$

onde nesse caso v^{KB} representa a forma não local e é definido por um projetor da forma

$$\hat{V}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} \frac{|\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}|}{\langle \chi_{lmn}^{KB} | v_{ln}^{KB} | \chi_{lmn}^{KB} \rangle}, \quad (4.37)$$

onde

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle \quad \text{com} \quad \delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r),$$

e

$$\chi_{lmn} = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm} \quad \text{com} \quad \chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r).$$

Aqui $\chi_{lmn}^{KB}(\mathbf{r})$ é a pseudofunção para o qual v_{ln}^{KB} foi calculado. Dizemos que $\chi_{lmn}^{KB}(\mathbf{r})$ são funções projeções de Kleinman Bylander [36].

4.3.2 Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

Na LCAO os estados ψ são escritos como uma combinação linear de uma dada base ϕ [34]. Encontrar uma base que represente bem um orbital molecular, pode não ser fácil. Para resolver esse problema, utilizamos a LCAO onde expandimos os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Sham em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas em cada sítio atômico. Assim, temos

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^n C_{ij} \phi_j, \quad (4.38)$$

onde C_{ij} correspondem aos coeficientes da combinação linear. Assim, utilizando ψ como uma base na equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística, temos o

$$\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (4.39)$$

onde precisamos resolver esse problema de autovalor. Multiplicando pela esquerda por ψ_i^* e integrando em todo espaço obtemos o problema matricial

$$\mathcal{H}\mathbf{C} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{C}, \quad (4.40)$$

onde \mathcal{H} é a matriz hamiltoniana com os elementos

$$H_{jk} = \int \phi_j^* H \phi_k d^3r,$$

\mathbf{S} uma matriz de sobreposição cujo seus elementos são definidos como

$$S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d^3r,$$

e \mathbf{C} a matriz dos coeficientes ($N \times N$) da forma

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & \dots & C_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & \dots & C_{NN} \end{pmatrix}.$$

A solução que fornece os coeficientes da matriz \mathbf{C} é obtida através da condição de ser linearmente independente dada pela equação

$$\det[\mathcal{H}\mathbf{C} - \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{C}] = 0, \quad (4.41)$$

que fornece os autovalores ε_i possibilitando assim encontrar os coeficientes \mathbf{C}_{jk} .

No SIESTA os orbitais atômicos são produtos de uma função radial e um harmônico esférico. Sendo assim para um átomo I localizado em \mathbf{R} temos

$$\phi_{lmn}(\mathbf{r}) = \chi_{ln}(\mathbf{r}_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.42)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}$. Em geral há vários orbitais (indexados pelo número quântico n) com a mesma dependência angular, com diferentes dependências radiais. Essas são chamadas de bases múltiplo- ζ . Há diferentes classificações para essas bases. A base single-*zeta* (SZ) possui uma única função radial para cada orbital atômico. A double- ζ (DZ) possui duas funções radiais para cada orbital e assim sucessivamente. Outra característica é o seu alcance, este que é determinado pelo raio de corte r_c discutido na teoria de pseudopotenciais. Acimas de r_c , as funções de base são nulas. Para bases estritamente localizadas, o raio de corte pode ser definido por meio da variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado.

4.3.3 O Hamiltoniano Eletrônico e a Energia Total

Incorporando então a aproximação de pseudopotencial não local, o hamiltoniano de Kohn-Shan pode ser escrito da forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{local} + \hat{V}^{KB} + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC}. \quad (4.43)$$

O SIESTA faz algumas manipulações para eliminar o longo alcance de V_{local} [34]. No SIESTA a carga elétrica é separada em duas contribuições: uma parte gerada pela densidade do átomo neutro (n_0) e a outra sofrida pela modificação sofrida do sólido ou molécula (δn_0). Assim,

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r}). \quad (4.44)$$

Devido a linearidade da equação de Poisson, o potencial de Hartree tem a forma

$$V_H(n) = V_H(n_0) + \delta V_H.$$

Definindo então o potencial do átomo neutro V_{NA} como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree formado por n_0

$$\hat{V}_{NA} = \hat{V}_{local} + \hat{V}_H,$$

o hamiltoniano da equação (4.43) pode ser reescrito da forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}^{KB} + \hat{V}_{NA} + \delta \hat{V}_H + \hat{V}_{XC}. \quad (4.45)$$

Utilizando esse hamiltoniano a energia total é dada da forma

$$\begin{aligned} E = T + V_{nl} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int V_i^{neutro}(\mathbf{r}) n_j^{neutro}(\mathbf{r}) d^3r + E_{XC} - \sum_i U_i^{local} \\ + \int V^{neutro}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned} \quad (4.46)$$

onde $n^{neutro}(\mathbf{r}) = n^{local}(\mathbf{r}) + n_0(\mathbf{r})$ sendo n^{local} a densidade fictícia que gera o pseudopotencial local.

As forças atômicas são obtidas diferenciando a energia total com respeito as coordenadas atômicas, envolvendo as derivadas dos elementos da matriz. A relaxação estrutural é obtida quando a maior componente do vetor de força em qualquer átomo for menor que a tolerância estabelecida.

4.3.4 Cálculo Numérico do Stress

O programa SIESTA define o tensor de stress da forma (3.33), isto é

$$\sigma_j^i = \frac{\partial E}{\partial e_i^j}. \quad (4.47)$$

onde i, j são os índices das coordenadas cartesianas. Para passar para as unidades de pressão normalizadas, devemos simplesmente dividir pelo volume da célula unitária e mudar o sinal. Durante a deformação, todos vetores de posição, incluindo os vetores dos átomos e da rede, mudam da forma

$$r'_i = (\delta_i^j + \epsilon_i^j)r_j. \quad (4.48)$$

A forma dos projetores (projetores de Kleinman-Bylander (4.37)), densidades atômicas e potenciais não mudam, mas sua origem são deslocadas de acordo com (4.48). Desta equação encontramos que

$$\frac{\partial r^i}{\partial \epsilon_k^j} = \delta_j^i r^k.$$

A mudança na energia total U é essencialmente devido a mudança dessas posições, e portanto o cálculo de estresse é quase perfeitamente paralelo as forças atômicas, sendo assim realizado na mesma seção dos códigos. Por exemplo,

$$\frac{\partial T_{mn}}{\partial \epsilon_k^j} = \frac{\partial T_{mn}}{r_{mn}^i} \frac{r_{mn}^i}{\epsilon_k^j} = \frac{\partial T_{mn}}{r_{mn}^j} r_{mn}^k. \quad (4.49)$$

Uma vez que $\frac{\partial T_{mn}}{r_{mn}^j}$ é avaliado para cálculo de forças, esse precisa de muito pouco esforço extra para também multiplicar esse por r_{mn}^k para o stress.

Entretanto, há três excessões para esse paralelismo. A primeira se refere a mudança do volume por pontos da rede ou em outras palavras, a transformação Jacobiana (4.48) nas integrais sobre a célula unitária. Este jacobiano é simplesmente δ_i^j e leva a contribuição no estresse [34]

$$\left[\int (V_{NA}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\delta V_H(\mathbf{r}))\delta n(\mathbf{r})d^3r + E_{XC} \right] \delta_i^j. \quad (4.50)$$

A renormalização da densidade, requer conservar a carga quando o volume muda. A segunda exceção, vem devido ao fato de deformamos a rede, temos uma mudança no fator $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ das integrais de energia eletrostática. Lidamos com essa contribuição no espaço recíproco quando calculamos o potencial de Hartree, avaliando as derivadas dos vetores do espaço recíproco com respeito a ϵ_{jl} , pois

$$K'_j = K_k(\delta_j^k - \epsilon_{jl}\delta^{lk}),$$

então

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_{lm}} \frac{1}{K^2} \delta_{lj} \delta_{mk} = \frac{2K_j K_k}{K^4}. \quad (4.51)$$

Finalmente, a terceira exceção é a contribuição especial que aparece no funcional de troca e correlação GGA, da mudança do gradiente da densidade deformada $n(\mathbf{r}) \rightarrow n(\mathbf{r}')$.

5 Resultados

Apresentamos agora os resultados numéricos da simulação. Este trabalho é uma iniciativa do nosso grupo a fim de se estudar propriedades mecânicas utilizando o formalismo da teoria do funcional da densidade, então, buscamos verificar os critérios de convergência necessários a este estudo. É importante dizer aqui que não estamos dizendo que as quantidades de pontos nesse trabalho são suficientes para se obter a convergência total desses cálculos, na verdade o número de pontos não é suficiente. A justificativa é que esse trabalho tem também como objetivo, servir de um guia para pessoas que desejam estudar propriedades mecânicas utilizando o formalismo da DFT. Seria necessário mais pontos de integração para se obter a convergência final. Isso ficará mais claro quando discutirmos o método de *Monkhorst Pack* para as integrações necessárias em nossos cálculos.

Utilizamos neste trabalho uma super célula quadrada constituída de 8 átomos como se pode ver na figura 5.1. Em nossa super célula, as direções armchair e zigzag correspondem

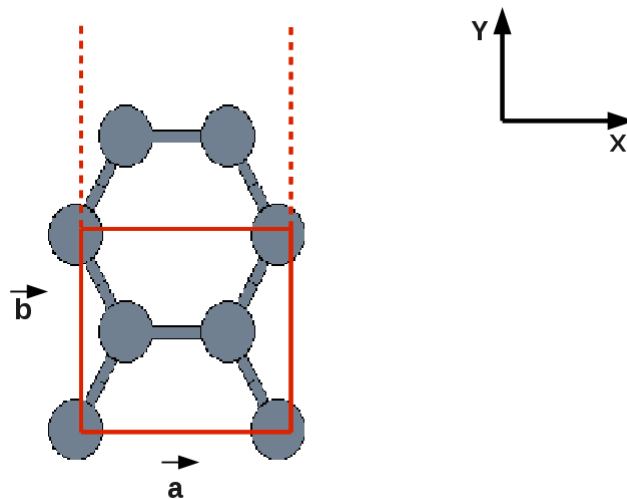


Figure 5.1: Super Célula de grafeno com 8 átomos.

aos eixos x e y , respectivamente representado na figura 5.1. Utilizamos nos cálculos bases do tipo double- ζ e a aproximação GGA proposta por Perdew-Burque-Erzenhof (PBE) para o funcional de troca e correlação. Para se obter com precisão as integrações na zona de Brillouin levando-se em conta os deslocamentos da célula ao sofrer a tensão, utilizamos o método de *Monkhorst Pack* [39][40].

O método de Monkhorst-Pack é utilizado para cálculos de algumas grandezas físicas na estrutura eletrônica como exemplos, energia, contagem de elétrons em bandas e densidade eletrônica. Este método leva em conta uma super-célula, cuja rede recíproca é utilizada nas integrações com valores de grid da forma

$$K_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^D \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{k}_i, \quad (5.1)$$

onde D é a dimensão do cristal, N_i o número de pontos distribuídos na primeira zona de Brillouin, n_i cada ponto do espaço e \vec{k}_i os vetores de rede do espaço recíproco. Uma discussão mais detalhada do método é descrita no apêndice deste trabalho.

No SIESTA a representação do grid de Monkhorst-Pack para um cristal tridimensional é dado pela matriz \mathbf{M} e um vetor deslocamento \mathbf{d} definidos como:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix},$$

e

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix}.$$

A super-célula do método é definida como um romboedro cujas arestas são os vetores coluna da matriz \mathbf{M} , na base dos vetores unitários da célula utilizada no cálculo. Neste trabalho utilizamos \mathbf{d} como um vetor nulo. Adotarei a notação do programa daqui em diante, então ao trabalharmos com três valores de grid diferentes para a análise de convergência, utilizaremos três matrizes diferentes \mathbf{M} . Utilizaremos o mesmo vetor \mathbf{d} em todas as diferentes matrizes \mathbf{M} .

Utilizamos três valores diferentes para o número de pontos do método, isto é, $N_i = 3$, $N_i = 6$ e $N_i = 9$. Na notação do SIESTA é o mesmo que utilizar as matrizes,

$$\mathbf{M}_a = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_b = \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_c = \begin{pmatrix} 9 & 0 & 0 \\ 0 & 9 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

onde \mathbf{M}_a corresponde ao valor de $N_i = 3$, \mathbf{M}_b corresponde ao valor de $N_i = 6$ e \mathbf{M}_c corresponde ao valor $N_i = 9$.

Como primeiro resultado, submetemos a nossa folha de grafeno a diferentes tensões de cisalhamento nas direções dos eixos x e y correspondendo às direções armchair e zigzag, respectivamente. Analisamos o comportamento da curva tensão versus deformação ao longo dos respectivos eixos, sem que a monocamada de grafeno alcance o regime plástico. Nesta análise, utilizamos diferentes valores de grid e os resultados são mostrados nas figuras 5.2 e 5.3.

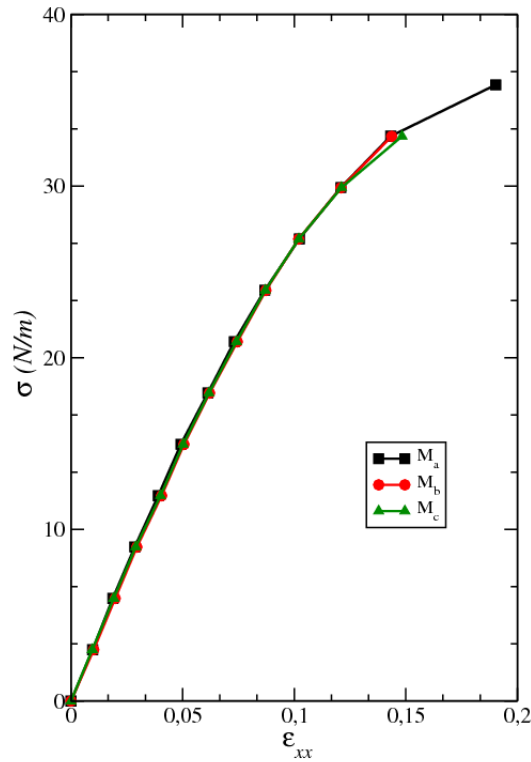


Figure 5.2: Tensão×deformação: tensões aplicadas ao longo da direção armchair da folha de grafeno.

Notamos que as curvas de tensão versus deformação possuem uma parte linear e outra não linear nos eixos x e y. Como vimos no capítulo 3, a parte linear da curva de tensão versus deformação nos dá a constante de rigidez do material ou módulo de Young (Y). À medida em que aumentamos a tensão, nos afastamos do regime de pequenas deformações, isto é, do regime linear. O caráter não linear se torna cada vez mais evidente a medida que aumentamos a tensão na monocamada de grafeno.

Observamos um problema de convergência numérica ao aplicarmos a tensão na direção zigzag para um valor de grid pequeno. A curva associada ao valor de grid da matriz

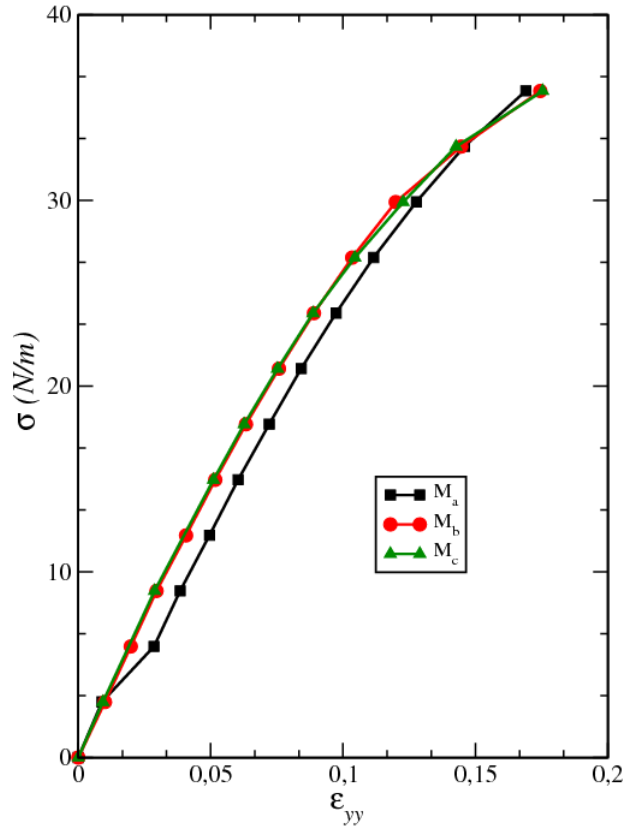


Figure 5.3: Tensão×deformação: tensões aplicadas ao longo da direção zigzag da folha de grafeno.

M_a , apresentou um comportamento anômalo no regime linear. Esse comportamento caracterizou uma propagação de erro ao longo de toda curva. Esse erro acontece devido ao fato do número de pontos utilizados no método de Monkhorst Pack não ser suficiente para a convergência numérica de tal propriedade. Notamos que para maiores valores de grid, alcançamos a convergência numérica e isso é observado para os valores correspondentes as matrizes M_b e M_c . Nota-se que esse comportamento anômalo não aparece para a mesma matriz M_a na direção armchair.

Notamos que para as matrizes M_b e M_c , o resultado do comportamento tensão versus deformação é bem convergido como se pode observar nas figuras 5.2 e 5.3. Assim, podemos estudar as propriedades mecânicas baseados nesses dois valores. Baseado nesses valores de grid, pudemos comparar as curvas tensão versus deformação nas direções armchair e zigzag com o resultado experimental [5]. Mostramos esta comparação nas figuras 5.4 e 5.5 para as matrizes M_b e M_c respectivamente. Notamos que as respostas das curvas de

tensão versus deformação estão totalmente de acordo com o resultado experimental. Nota-se também que as curvas correspondentes em cada eixo são quase idênticas, e podemos considerar o grafeno em uma primeira aproximação, como um sólido isotrópico. Isto está de acordo com o limite do contínuo.

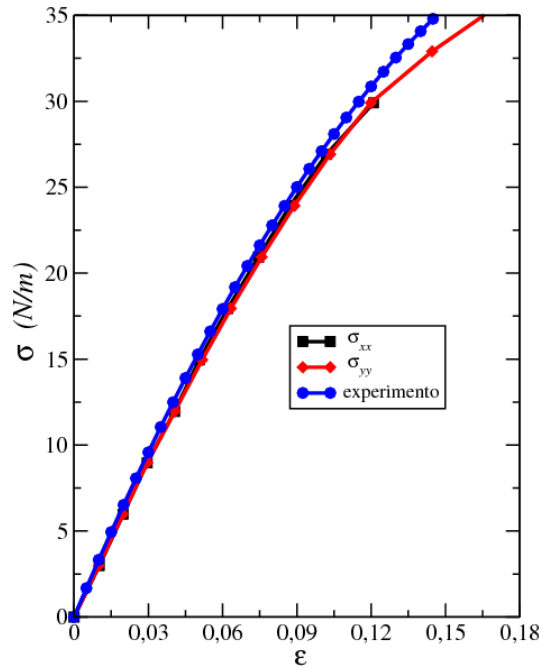


Figure 5.4: Comparação das curvas tensão×deformação nas direções armchair e zigzag para a matriz M_b .

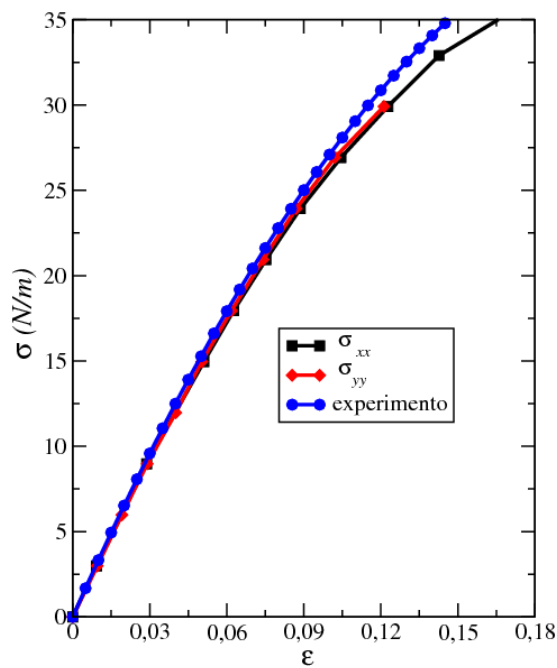


Figure 5.5: Comparação das curvas tensão×deformação nas direções armchair e zigzag para a matriz M_c .

Se analisarmos a região linear das figuras 5.2 e 5.3 comparando com o experimento de Lee, podemos como uma primeira avaliação estimar os valores para o módulo de Young da monocamada de grafeno nas direções armchair e zigzag através de uma regressão linear. Com essa aproximação, tomamos nossa região linear até a tensão de 10N/m como mostrado na figura 5.6.

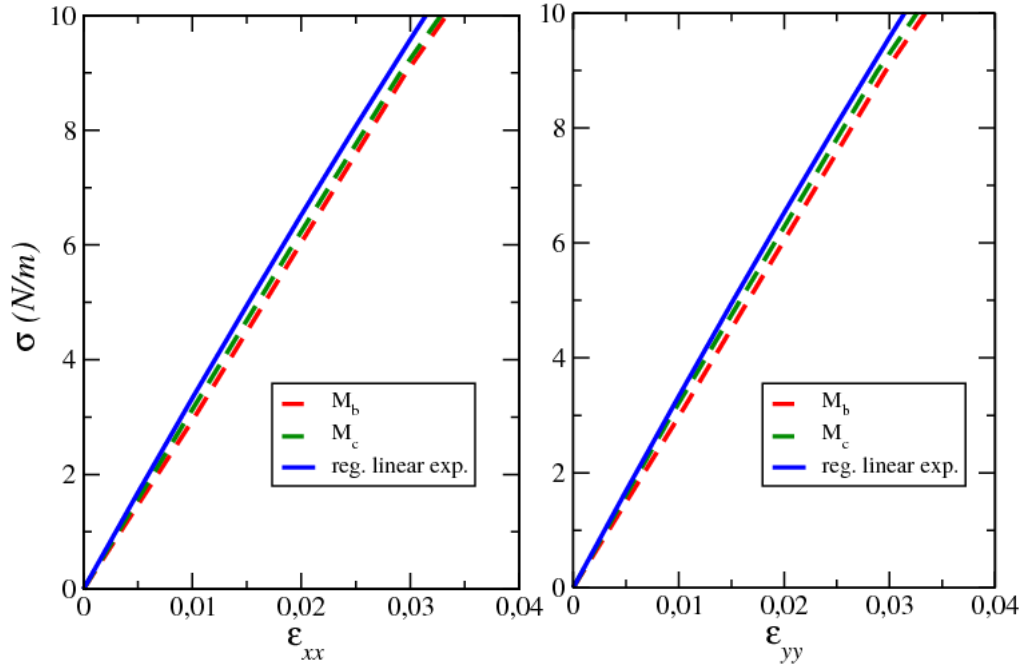


Figure 5.6: Regime linear das tensões aplicadas ao longo das direções armchair e zigzag na monocamada de grafeno.

Obtemos, como resultado da regressão linear, os seguintes valores de módulos de Young (Y) mostrados na tabela abaixo.

Resultado da Regressão Linear		
Tensão	Matriz \mathbf{M}	Módulo de Young (N/m)
σ_{xx}	\mathbf{M}_b	297.32 ± 0.11
σ_{yy}	\mathbf{M}_b	296.25 ± 0.11
σ_{xx}	\mathbf{M}_c	299.79 ± 0.13
σ_{yy}	\mathbf{M}_c	310.86 ± 0.10

Observamos que todos diferentes valores do módulo de Young obtidos da regressão linear estão consistentes com o valor experimental [5] de $(340.00 \pm 50.00)\text{N/m}$. Isso mostra que a teoria do funcional da densidade é uma boa ferramenta para o estudo de propriedades

mecânicas do grafeno para este tipo de aproximação. Obtivemos valores contidos nos erros experimentais.

Na tentativa de buscar os módulos de elasticidade de Young e o efetivo descritos no experimento de Lee (2.3), fizemos uma regressão de segunda ordem para estimar esse valores para os dados convergidos nas direções armchair e zigzag. Esses valores estão representados na tabela abaixo.

Resultado da Regressão de Segunda Ordem			
Tensão	Matriz \mathbf{M}	Módulo de Young (N/m)	Módulo de El. Efetivo
σ_{xx}	\mathbf{M}_b	228.7	-508.4
σ_{yy}	\mathbf{M}_b	225.7	-494.9
σ_{xx}	\mathbf{M}_c	232.1	-547.7
σ_{yy}	\mathbf{M}_c	224.0	-493.0

Notamos que os valores obtidos não estão contidos dentro dos erros experimentais. Uma possível justificativa, seria o fato dos números de pontos para as integrações no método de Monkhorst Pack não serem suficientes para a convergência do cálculo. É preciso realizar mais testes numéricos para a obtenção e análise desses valores. Logo com essa quantidade de números de pontos, não foi possível adquirir valores consistentes com o experimento de Lee para os módulos de Young e elasticidade efetivo.

Ainda no regime linear, analisamos como a energia de Fermi varia com as tensões nas direções armchair e zigzag, como mostram as figuras 5.7 e 5.8. A variação da energia de Fermi corresponde a variações na função trabalho no caso de um material bidimensional, o que é o caso. Vemos que a medida que aumentamos a tensão, mais difícil se torna a retirada de elétrons do material. Essa relação é linear como se pode ver nas figuras 5.7 e 5.8. Notamos também que o tamanho da matriz \mathbf{M}_a não compromete o cálculo da variação da energia de Fermi em nenhuma das direções da folha de grafeno. Notamos também que para o valor mais convergido, isto é, a matriz \mathbf{M}_c , o último ponto ficou deslocado, mas nos afastamos do comportamento linear (10 N/m). Isso sugere uma possível questão de convergência em altas tensões aplicadas ou também a hipótese de quebra de simetria do material. Para a justificação da quebra de simetria, seria necessário fazer o estudo de estrutura eletrônica com tensões aplicadas, o que deve ser a continuidade deste trabalho.

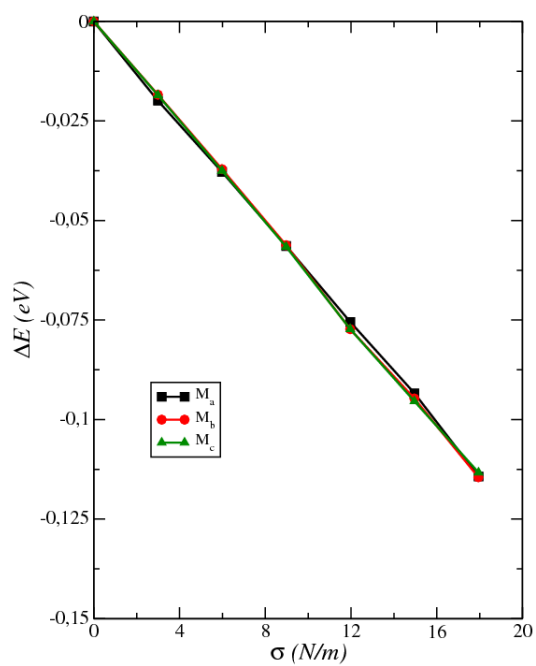


Figure 5.7: Variação da energia de Fermi versus tensão na direção armchair.

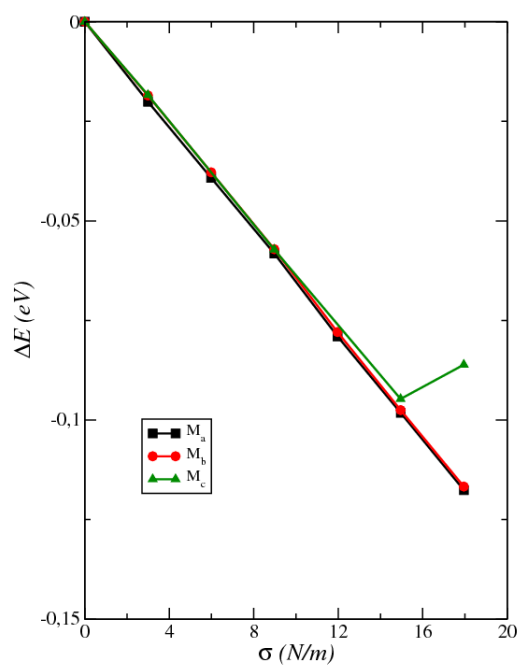


Figure 5.8: Variação da energia de Fermi versus tensão na direção zigzag.

Por fim, observamos como a razão de Poisson (ν) varia de acordo com a tensão aplicada para cada matriz utilizada, mostramos isso nas figuras 5.9 e 5.10. Como pode ser observado, resultados para a matriz \mathbf{M}_a também não estão convergidos. Isto mostra a influência do método de Monkhorst Pack na convergência dos estudos de propriedades mecânicas. Para o grid mais convergido, também observamos um ponto fora da curva na direção armchair. Uma primeira justificava para esse caso é o fato de estarmos no regime de altas tensões. Mas também pode ser apenas um simples problema de convergência, logo é necessário a realização de mais testes numéricos para concluir ou descartar esta hipótese. Em seguida, observamos a razão de Poisson ν para os valores de grid convergidos e notamos um comportamento similar mesmo para eixos diferentes, figura 5.11.

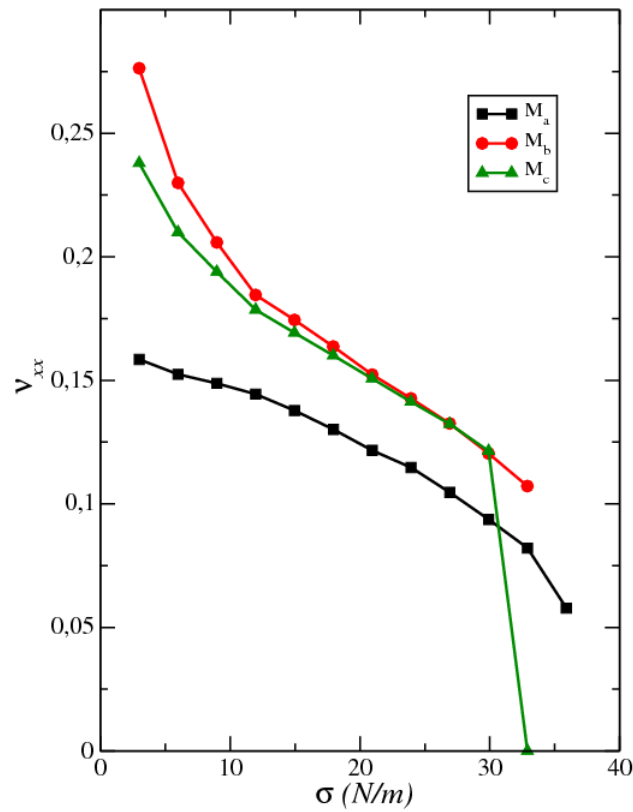


Figure 5.9: Razão de poisson versus tensão aplicada na direção armchair.

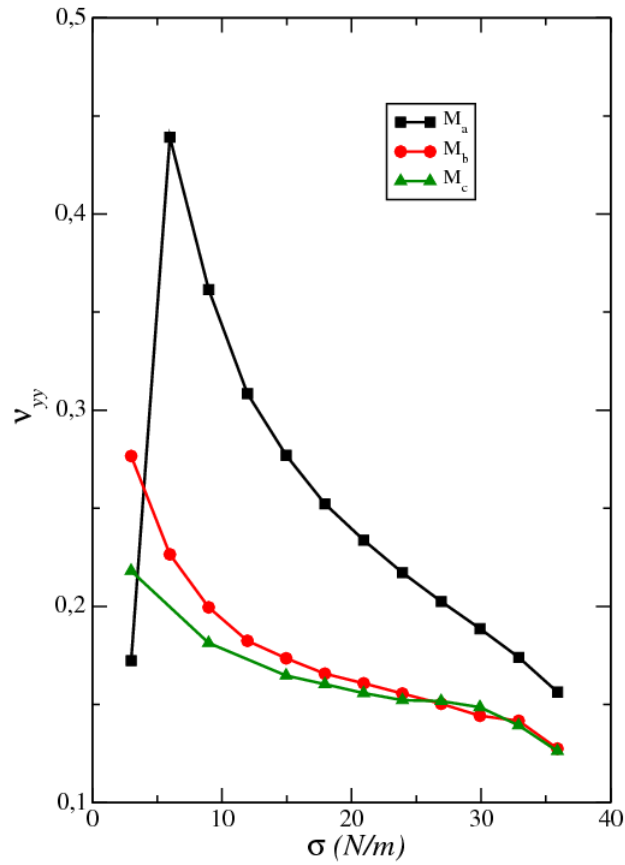


Figure 5.10: Razão de poisson versus tensão aplicada na direção zigzag.

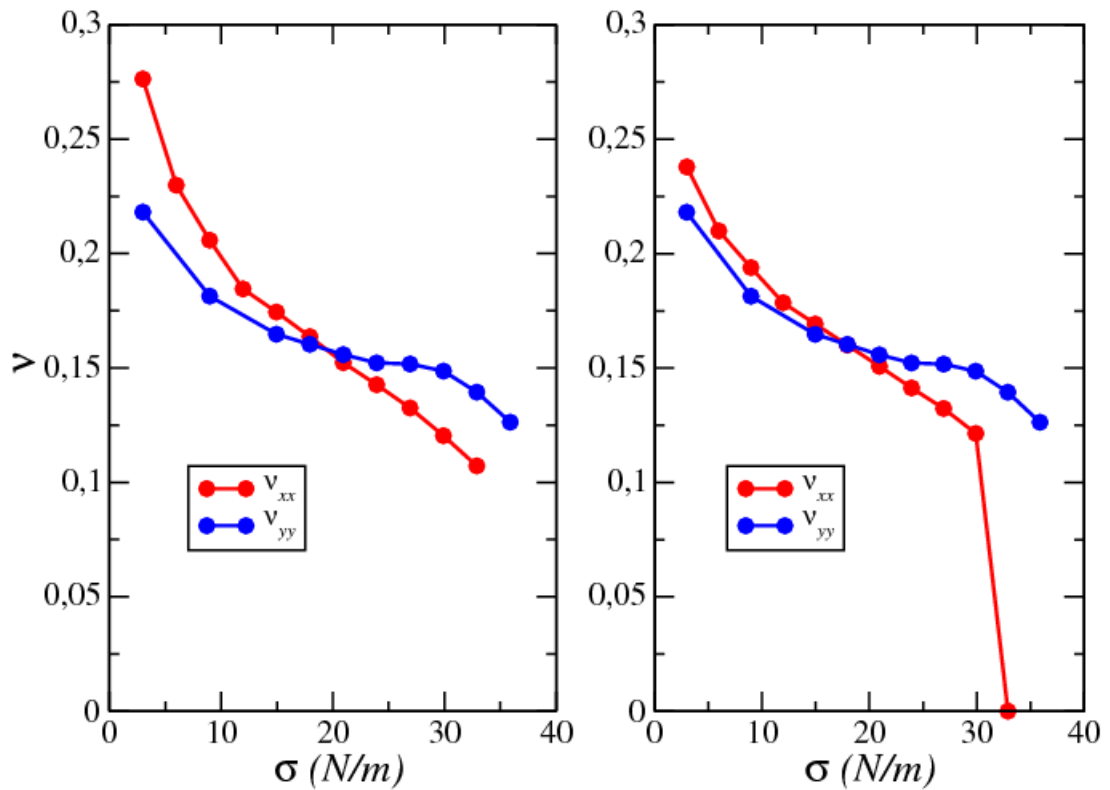


Figure 5.11: Razão de poisson versus tensão aplicada para as matrizes M_b e M_c respectivamente.

6 Conclusões e Perspectivas

Como podemos observar através dos resultados, a teoria do funcional da densidade é uma boa ferramenta para o estudo de propriedades mecânicas da monocamada de grafeno. Obtivemos o comportamento da curva de tensão por deformação muito próximo do valor experimental encontrado na literatura. Percebemos que a medida em que aumentamos o número de pontos de integração, isto é, os valores do grid, chegamos mais próximo ao comportamento experimental para folha de grafeno. Notamos que é necessário tensões da ordem de grandeza de gigapascal (GPa) para que a folha de grafeno sofresse deformações. Isso mostra a dureza da folha de grafeno. A quantidade de pontos para se estabelecer a convergência absoluta não é dada nesse trabalho. Este trabalho é um primeiro estudo sobre propriedades mecânicas do grafeno do nosso grupo e focamos bastante nos cuidados a se ter ao realizar esse tipo de estudo. Também é conhecimento da área que esses números de pontos do método de Monkhorst Pack varia de material para material, temos uma certa liberdade com relação a isso.

Com o objetivo de determinar os módulos de elasticidade do material, utilizamos duas técnicas diferentes para a determinação dessas propriedades. Através de uma regressão linear, calculamos com uma boa precisão, valores para o módulo de Young do grafeno e estes estão de acordo com os experimentos já realizados por Lee e colaboradores. Essa técnica não permite a determinação do módulo de elasticidade efetivo do material. Notamos que mesmo que os valores de grid não sejam suficientes para a convergência absoluta do cálculo (grids baixos mas todos convergidos), esta técnica permite uma primeira estimativa para o valor do módulo de elasticidade do material. Na tentativa de estabelecer os dois módulos de elasticidade efetivos do material, usamos os valores de grids convergidos no trabalho e fizemos uma regressão quadrática. Como vimos pela tabela do capítulo de resultados, os valores para os módulos de elasticidade não foram compatíveis com o experimento do grupo de Lee. Isso pode ser justificado por não se ter obtido pela convergência absoluta dos cálculos, mas é necessário mais testes numéricos para uma melhor conclusão. Logo a análise da regressão linear de segunda ordem fica inconclusiva sem mais testes numéricos.

Próximo ao regime linear, analisamos a variação da energia de fermi com relação a tensão. Notamos que a resposta da variação da energia de fermi varia linearmente com a tensão. Observamos que mesmo para valores baixos como observamos para a matriz \mathbf{M}_a , obtivemos valores convergidos. A variação da energia de Fermi corresponde a variações na função trabalho no caso de um material bidimensional. O resultado mostrou que é mais difícil a retirada de um elétron da folha de grafeno tensionada do que na folha de grafeno relaxada.

Apresentamos também o cálculo da razão de Poisson. Analisamos o comportamento da razão de Poisson do grafeno quando este é submetido a diferentes tensões nas direções armchair e zigzag. Os valores encontrados para a razão de Poisson do grafeno estão de acordo com o estudo da mecânica do contínuo, pois observamos que os valores estão todos contidos no intervalo de $0 \leq \nu \leq 0.5$. Notamos que valores baixos de grid na direção zigzag não levam a convergência do resultado.

Observou-se que baixos valores do grid no método de Monkhorst Pack afetam brusca-mente o estudo de propriedades mecânicas do grafeno. Notamos uma inconsistência no comportamento característico (tensão versus deformação) e em grandezas físicas (razão de Poisson). Mas não notamos diferença ao analisarmos a variação da energia de Fermi com a tensão uma propriedade eletrônica do material. Logo no estudo de propriedades mecânicas é necessário um cuidado no critério de convergência numérico, para a determinação dos módulos de elasticidades e da razão de poisson.

Como perspectivas futuras pretendemos estudar a parte eletrônica, que só não foi feita devido a falta de tempo. Também como continuidade do trabalho, podemos analisar o comportamento da razão de poisson da monocamada de grafeno sobre efeitos de dopagem.

A Monkhorst-Pack

A.1 Amostragem de Pontos no Espaço Recíproco

A avaliação de algumas quantidades do cálculo realizado como energia e densidade eletrônica são calculadas no espaço recíproco com o objetivo de otimizar o tempo computacional. Os cálculos dessas quantidades são realizados na primeira zona de Brillouin (ZB) e são aproximados por somas sobre alguns pontos da ZB. Esses pontos podem ser pensados como novos pesos de integrações próximos aos pontos de simetria na ZB e quanto maior a quantidade de pontos, mais próximo o resultado da soma estará da integral.

Existem alguns fatores que possibilitam a redução do número de pontos:

- O tamanho da célula unitária: quanto maior for o tamanho da célula no espaço real, menor será no espaço recíproco. Em sistemas de células grandes poucos pontos são necessários para os cálculos;
- A simetria da zona de Brillouin: definimos a zona de Brillouin irredutível (ZBI) como a menor porção da zona de Brillouin de forma que seja suficiente para reproduzir a zona inteira através de operações de simetria;
- Pontos especiais: existem pontos dentro da primeira ZB que permitem uma maior eficiência na avaliação dessas propriedades físicas. Mas é importante evitar os pontos de altas simetrias tais como Γ , M , K e K' .

A maneira mais utilizada para se gerar uma amostragem de pontos que descreva a zona de Brillouin de maneira adequada, é através do método proposto por Monkhorst e Pack [39]. Para um cristal tridimensional, a equação adequada para gerar a amostragem de pontos é

$$\mathbf{K}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{k}_i, \quad (\text{A.1})$$

onde \vec{k}_i são os vetores de rede do espaço recíproco, N_i o número de pontos distribuídos na direção i e $n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i$.

Algumas das vantagens de utilizar esse método são:

- Um conjunto uniforme de pontos gerados por uma equação de rede bem simples;
- Pode ser aplicado para qualquer sistema;
- Evita os pontos de alta simetria.

A título de ilustração do método de Monkhorst-Pack, tomemos como exemplo uma rede bidimensional quadrada com parâmetro de rede a . Os vetores de rede da minha célula quadrada no espaço recíproco são:

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{i} \quad \text{e} \quad \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{j}. \quad (\text{A.2})$$

Gerando uma amostragem de pontos 4×4 , isto é, $N_1 = N_2 = 4$, temos

$$\mathbf{K}_{n_1, n_2} = \left(\frac{2n_1 - 4 - 1}{2.4}\right)\vec{k}_1 + \left(\frac{2n_2 - 4 - 1}{2.4}\right)\vec{k}_2 = \frac{2\pi}{8a}[(2n_1 - 5)\hat{i} + (2n_2 - 5)\hat{j}]. \quad (\text{A.3})$$

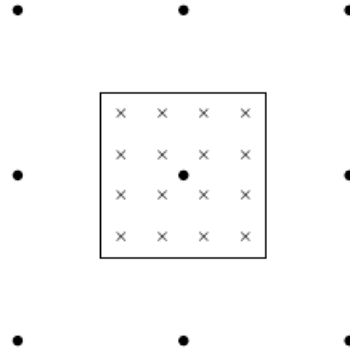


Figure A.1: Distribuição de 4×4 pontos \vec{k} na primeira zona de Brillouin de uma rede quadrada. Os círculos pretos representam os pontos da rede recíproca, as cruzes representam os pontos gerados pelo método de Monkhorst-Pack.

Podemos notar que os pontos de alta simetria foram evitados. Percebemos também que em nossa rede quadrada todos os 16 pontos gerados estão contidos dentro do interior da zona de Brillouin. Mas isso é particular da geometria da célula quadrada. Em uma outra geometria, não necessariamente a quantidade de pontos gerados estará dentro da primeira zona de Brillouin. Isso vai depender da quantidade de pontos gerados e da geometria específica. Como exemplo, podemos citar que em uma rede bidimensional hexagonal também gerada por uma amostragem 4×4 , 14 pontos estão dentro de sua primeira zona de Brillouin e 2 estão fora da primeira zona de Brillouin.

Bibliography

- [1] *K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov*; Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films; *Science* **306**, 360 (2004).
- [2] *S. Han, A. V. Garcia, S. Oida, K. A. Jenkins and W. Haensch*; Graphene Radio Frequency Receiver Integrated Circuit; *Nature Communications*, **5**, 3086 (2014).
- [3] *K. Chung, C. Lee and G. Yi*; Transferable GaN Layers Grown on ZnO-Coated Graphene Layers for Optoelectronic Devices; *Science*, **330**, 6004 (2010).
- [4] *N. N. Klimov, S. Jung, S. Zhu, T. Li, C. A. Wright, S. D. Solares, D. B. Newell, N. B. Zhitenev and J. A. Stroscio*; Electromechanical Properties of Graphene Drumheads; *Science*, **336**, 6088 (2012).
- [5] *C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone*; Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene; *Science*; **321**, 5887 (2008).
- [6] *A. K. Geim and A. H. MacDonald*; Graphene: Exploring Carbon Flatland; *Phys. Today*, **60**, 35 (2007).
- [7] *K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim*; Two-Dimensional Atomic Crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 10451 (2005).
- [8] *M. I. Katsnelson*; Graphene: Carbon in Two Dimensions; *Materialstoday*, **10** 20 (2007).
- [9] *W. Andreoni*; The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials; Springer, **23**, 448 (2000).
- [10] *D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Fal'ko*; Visibility of Graphene Flakes on a Dielectric Substrate; *Appl. Phys. Lett*; **91**, 63125 (2007).

-
- [11] *P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim*; Making graphene visible; *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
- [12] *A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim* The Electronic Properties of Graphene; *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [13] *B. Uchoa and A. H. Castro Neto*; Superconducting States of Pure and Doped Graphene; *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146801 (2007).
- [14] *C. Kittel*; *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley and Sons Inc, (2006).
- [15] *James F. Shackelford*; *Ciência dos Materiais*; 6th ed, Pearson / Prentice Hall (2008).
- [16] *G. T. Mase and G. E. Mase*; *Continuum Mechanics for Engineers*; 2th ed, CRC Press (1999).
- [17] *George Arfken and Hans Weber*; *Mathematical Methods for Physics*; 6th ed, Elsevier (2005).
- [18] *L. D. Landau, E. M. Lifshitz*; *Theory of Elasticity*; 2th ed, Pergamum Press, (1970).
- [19] *A. Szabo and N. S. Ostlund*; *Modern Quantum Chemistry*; 1th ed, Dover Publications Inc (1996).
- [20] *E. H. Lieb*; *Density Functional Methods in Physics*; *Springer Lecture Notes in Physics* **620**, (2003).
- [21] *W. Kohn*; *Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals*; *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [22] *John A. Pople*; *Quantum Chemical Models*; *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1267 (2003).
- [23] *P. Hohenberg and W. Kohn*; *Inhomogeneous Electron Gas*; *Phys. Rev. B*; **131**, 864 (1964).
- [24] *J. D. M. Vianna, A. Fazzio and S. Canuto*; *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*; 1th ed, Livraria da Física, (2004).
- [25] *K. Capelle*; *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*; *Brazilian Journal of Physics*; **36**, 4A (2008).

- [26] *P. L. Taylor and O. Heinonen*; A Quantum Approach Condensed Matter Physics; 1th ed, Cambridge University Press, (2002).
- [27] *W. Kohn and L. J. Sham*; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; Phys. Rev.A; **140**, 1133 (1965).
- [28] *O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist*; Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism; Phys. Rev.B; **13**, 4272 (1976).
- [29] *W. Kohn and L. J. Sham*; Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation; Phys. Rev.B; **33**, 8800 (1986).
- [30] *J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof*; Generalized Gradient Approximation Made Simple; Phys. Rev. Lett; **77**, 3865 (1996).
- [31] *C. Lee, W. Yang and R. G. Parr*; Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy formula into a Functional of the Electron Density; Phys. Rev. B; **37**, 2 (1988).
- [32] *J. P. Perdew and Y. Wang*; Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy; Phys. Rev. B; **45**, 13244 (1992).
- [33] *A. D. Becke*; Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior; Phys. Rev. A; **38**, 3098 (1988).
- [34] *J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal*; The SIESTA Method for ab-initio Order-N Materials; J. Phys: Condens. Matter; **26**, 4199 (2002).
- [35] *G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter*; Pseudopotentials That Work: From H to Pu; Phys. Rev. B; **14**, 2745 (1992).
- [36] *L. Kleinman and D. M. Bylander*; Efficacious Form for Model Pseudopotentials; Phys. Rev. Lett; **48**, 1425 (1982).
- [37] *G. P. Kerker*; Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid State Applications; J. Phys. C: Solid State Phys; **13**, L189 (1980).
- [38] *N. Troullier and J. L. Martins*; Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations; Phys. Rev. B; **43**, 1993 (1991).

-
- [39] *H. J. Monkhorst and J. D. Pack*; On Special Points for Brillouin Zone Integrations; Phys. Rev. B; **13**, 5188 (1976).
- [40] *J. Moreno and J. M. Soler*; Optimal Meshes for Integrals in Real and Reciprocal-Space Unit Cells; Phys. Rev. B; **45**, 13891 (1992).