

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

CAMPUS DE CUITÉ

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFITE
INTERCALADO COM LÍTIO**

CUITÉ – PB

2011

JOSÉ LUCIANO DE BRITO SILVA

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA GRAFITE INTERCALADO
COM LÍTIO**

Monografia apresentada ao curso de
Licenciatura em Física da Universidade
Federal de Campina – UFCG/CES
Grande como forma de obtenção do grau
de Licenciado em Física.

Orientador: Luis Alberto Terrazos Javier

CUITÈ -PB

2011



S586e Silva, José Luciano de Brito.
Estudo da estrutura eletrônica grafite intercalado com lítio. / José Luciano de Brito Silva. - Curitiba: [s. n.], 2011.
58fl. : il. graf. color.

Orientador Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier.
Monografia do Curso de Licenciatura em Física.
Não disponível em CD.

1. Física. 2. Densidade - teoria funcional. 3. Equações de Kohn-Sham. 4. Método LAPW. 5. Grafite intercalado com lítio. 6. Códigos WIEN2K. I. Javier, Luis Alberto Terrazos. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Educação e Saúde. IV. Título

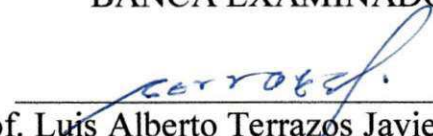
JOSÉ LUCIANO DE BRITO SILVA

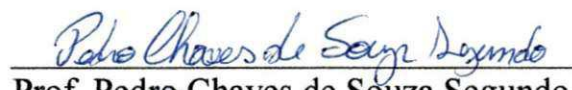
**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA GRAFITE INTERCALADO
COM LÍTIO**

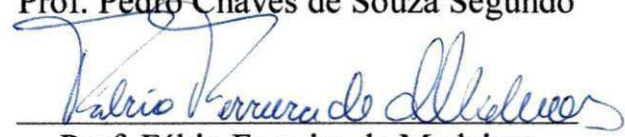
Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/CES, como forma de obtenção do grau de Licenciado em Física.

Aprovada em 05/07/11

BANCA EXAMINADORA


Prof. Luis Alberto Terrazos Javier (Orientador)


Prof. Pedro Chaves de Souza Segundo


Prof. Fábio Ferreira de Medeiros

AGRADECIMENTOS

Antes mesmo de citar nomes, venho a agradecer a todos aqueles que de algum modo acreditaram e me incentivaram durante esta formação acadêmica. Dentre muitos, gostaria de agradecer a alguns diretamente:

- meus pais, que investiram em minha educação.
- amigos e professores da UFCG - CES, que proporcionaram momentos enriquecedores, durante todo o curso de graduação.
- professor Luis Alberto Terrazos Javier pela orientação durante maior parte do curso.

"Poeira de estrelas que somos, ao buscarmos a resposta para as grandes questões é como se o universo estivesse olhando para dentro e tentando entender a si mesmo"

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foram calculadas as propriedades eletrônicas do grafite intercalado com lítio utilizando o método de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (FP-LAPW), baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e implementado nos códigos computacionais WIEN2k. Inicialmente estudamos as propriedades eletrônicas do grafite. Nos interessamos inicialmente por identificar como são as ligações entre os átomos no cristal, os resultados da densidade eletrônica apontaram para uma ligação covalente entre átomos de uma mesma camada. Os resultados da densidade de estados e da estrutura de bandas mostram que o grafite é semimetálico. Quando intercalado com lítio, os resultados dos cálculos mostram que o grafite passa a ter caráter metálico. Os resultados da estrutura de bandas mostram que o lítio aumenta a quantidade de carga eletrônica nos orbitais p_z do carbono. Observamos ainda, nos resultados da densidade eletrônica, que há transferência de carga entre átomos de lítio e carbono. Os resultados encontrados concordam com os resultados presentes na literatura.

Palavras chave: DFT, grafite, intercalação.

ABSTRACT

In this work we calculated the electronic properties of graphite intercalated with lithium using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, based on the formalism of Density Functional Theory (DFT) and implemented in computer WIEN2k codes. Initially we study the electronic properties of graphite. At the beginning we were interested in identifying how are the bonds between atoms in the crystal, the results of the electron density pointed to a covalent bond between atoms of the same layer. The results of the density of states and band structure show that graphite is semi-metallic. When intercalated with lithium, the results of calculations show that graphite is replaced by have metallic character. The band structure results show that lithium increases the amount of electronic charge in the p_z orbital of carbon. We further note, in the results of electron density, there is charge transfer between lithium and carbon atoms. The results agree with the results in the literature.

Keywords: DFT, graphite, intercalation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	09
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	11
	2.1 Modelo de Hartree-Fock.....	12
	2.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	15
	2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
	2.2.1.1 Primeiro Teorema.....	15
	2.2.1.2 Segundo Teorema.....	17
	2.3 Descrição de um sistema não interagente.....	18
	2.4 Equações de Kohn – Sham.....	19
3	O MÉTODO LAPW.....	22
	3.1 O Método APW.....	22
	3.2 Base LAPW.....	23
	3.3 APW com orbitais locais (APW + LO)	24
4	CÓDIGOS WIEN2K.....	26
	4.1 Arquivo de Entrada.....	27
	4.2 Inicialização.....	29
	4.3. Processo autoconsistente.....	31
5	SIMULANDO O GRAFITE.....	34
	5.1 Estrutura Cristalina.....	34
	5.2 Otimização.....	35
	5.3 Propriedades Eletrônicas.....	36

5.3.1	Densidade Eletrônica.....	36
5.3.2	Densidade de Estados.....	37
5.3.3	Estrutura de Bandas.....	40
6	SIMULANDO O GRAFITE INTERCALADO COM LÍTIO.....	42
6.1	Estrutura Cristalina.....	42
6.2	Propriedades Eletrônicas.....	43
6.2.1	Densidade Eletrônica.....	43
6.2.2	Densidade de Estados.....	44
6.2.3	Estrutura de Bandas.....	46
7	CONCLUSÃO.....	48
	REFERÊNCIAS.....	49
	APÊNDICES.....	51

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Há muito tempo a indagação do homem acerca da natureza o motivou a criar teorias que explicassem seu funcionamento. No mais íntimo da matéria, as teorias atômicas remontam aos tempos de Leucipo (nascido entre 490 e 460 a.c falecido 420 a.c.) e Demócrito (460-370 a.c -.370 a.c.), representantes da Escola Atomista, cuja teoria foi a que mais se aproximou dos modelos teóricos que temos atualmente.

Nos caminhos da História, a evolução das teorias atômicas passou por John Dalton com seu modelo de Bolas de Bilhar, aproximadamente em 1810. Em 1897, Joseph John Thomson descobre o elétron e sugere o Modelo Atômico de Pudim de Passas. Ernest Rutherford com seus estudos envolvendo espalhamento de partículas alfa propõe o Modelo Nuclear do Átomo. O próximo passo foi dado por Niels Bohr, que propõe o Modelo Atômico Planetário. Com os estudos de Erwin Schrödinger, Louis Victor de Broglie e Werner Heisenberg, nasce a Mecânica Quântica e com ela uma nova visão atomista mais estruturada e mais complexa. Outro passo importante foi o estabelecimento da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory – DFT*) em 1964 por Hohenberg e Kohn [1], na qual se pode estudar um sistema de partículas interagentes.

Com o advento da Mecânica Quântica, a partir da resolução da equação de Schrödinger, foi possível estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais a partir de sua estrutura cristalina. Um detalhe crucial a este ponto é que estamos lidando com sistemas que envolvem grandes quantidades de partículas e os cálculos aplicados se tornam muito difíceis de serem resolvidos exatamente. Para solucionar este problema foi criada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual descreve muito bem as propriedades de um cristal a partir da densidade eletrônica do estado fundamental. Esta teoria exige o auxílio de computadores para realizarem os cálculos, e com o avanço tecnológico e conseqüentemente a melhoria da eficiência dos computadores este tem sido um método largamente utilizado.

Podemos encontrar a DFT introduzida em vários métodos de cálculos e diferentes pacotes computacionais, como por exemplo, VASP [2], CASTEP [3], SIESTA [4], Wien2K [5]. Entre estes métodos, trabalhamos com o método de Ondas Planas Linearizadas e

Aumentadas (Linearized and Augmented Plane Waves - LAPW), inserido nos códigos computacionais WIEN2k.

Neste trabalho iremos descrever como é estruturada a DFT e o método LAPW, depois a aplicação deste método para o estudo da estrutura eletrônica do grafite e do grafite intercalado com lítio e obtenção de algumas propriedades como densidade eletrônica, densidade de estados e estrutura de bandas. Estas propriedades nos permitem caracterizar o material em questão e possivelmente apontar seu uso em aplicações práticas.

Este trabalho é organizado da seguinte forma, iniciamos, no Capítulo 2, com a descrição do método de Hartree-Fock e o formalismo DFT. No Capítulo 3, descrevemos o método LAPW. No Capítulo 4, descrevemos o funcionamento do pacote de cálculos WIEN2k. No Capítulo 5, a aplicação deste4 pacote em grafite e grafite intercalado com lítio.

Este tema foi escolhido a partir de trabalhos de iniciação científica e por se tratar de sistemas relativamente simples, representando o início de estudos mais aprofundados sobre os materiais formados a partir do carbono, como por exemplo, grafeno e nanotubos de carbono.

A DFT, apresentada neste trabalho, proporcionou grande avanço no entendimento das propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos e por este motivo W. Kohn recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1998 [23]. Os estudos referentes aos alótropos do carbono também foram merecedores de Prêmios Nobel, devido aos avanços tecnológicos que estes prometem, como é o caso dos Fullerenos, em 1996 [24] e recentemente o grafeno em 2010 [25].

Capítulo 2

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Ao tratarmos um sólido do ponto de vista atômico, percebemos a partir da experiência, que é composto por um número muito grande de partículas, isto é, núcleos (Prótons e Nêutrons) e elétrons. Devido às suas características, tamanho e massa, é necessário um tratamento quântico para descrever tal sistema, o que é feito a partir da resolução da equação de Schrödinger (2.1),

$$\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i, \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, Ψ_i é a função de onda e E a energia. Um operador hamiltoniano tem a forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.2) \end{aligned}$$

onde os núcleos de massa M_i estão localizados em \vec{R}_i e os elétrons de massa m_e estão localizados em \vec{r}_i . O primeiro e o segundo termo da equação (2.2) representam a energia cinética para núcleos e elétrons respectivamente. Os três restantes descrevem a interação entre núcleo – elétron, elétron – elétron e núcleo – núcleo respectivamente.

Considerando que o núcleo (massa de um próton: $1,67265 \times 10^{-27}$ kg) é significativamente mais massivo que o elétron (massa de um elétron: $9,10953 \times 10^{-31}$ kg), cerca de 20000 vezes, podemos afirmar que o movimento dos núcleos é muito mais lento que o movimento dos elétrons. Assim podemos considerar que os núcleos não estejam se movimentando, esta aproximação é chamada de Aproximação de *Born-Oppenheimer*, que desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos tratando-os separadamente. O termo de energia cinética, nesse caso, referente aos núcleos torna-se zero, então, utilizando esta primeira aproximação nosso Hamiltoniano fica da forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

onde

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ext} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

sabendo que \hat{T} representa a energia cinética dos elétrons e \hat{V}_{ee} representa a energia potencial entre os elétrons, sendo que as informações desejadas estão presentes no potencial externo \hat{V}_{ext} dado por $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$. Uma maneira de descrever as soluções para o problema em discussão é através do modelo de *Hartree - Fock*, outra forma é através da Teoria do Funcional de Densidade que foi estabelecida por P. Hohenberg, W. Kohn, através de dois teoremas. A seguir estudaremos estes dois formalismos para descrever um sistema de muitas partículas.

O conceito matemático de *funcionais* é usado nesta etapa de cálculos e é apresentado formalmente no Apêndice A.

2.1 Modelo de Hartree-Fock

É praticamente impossível resolver a equação (2.1) considerando funções de onda que dependam das coordenadas dos N elétrons, mas em uma aproximação fisicamente razoável é possível assumir que a função de onda de N elétrons seja representada por um produto de N funções de onda anti-simétricas que representam um elétron individualmente $\chi_i(\vec{x}_i)$. Este produto é conhecido como o Determinante de Slater, Φ_{SD} .

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.1)$$

Em uma notação mais compacta

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1) \quad \chi_2(\vec{x}_1) \quad \dots \quad \chi_N(\vec{x}_N)\} \quad (2.1.2)$$

as funções $\chi_i(\vec{x}_i)$ são conhecidas como spin-orbitais e são compostas pela parte espacial $\phi_i(\vec{r})$ e uma função de spin $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$ que representam spin up ou down, respectivamente, tal que

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(s), \quad \sigma(s) = \alpha(s), \beta(s). \quad (2.1.3)$$

Já que definimos como será a função de onda, equação (2.1.3), tendo uma parte orbital e uma parte referente ao spin do elétron, o próximo passo é encontrar um conjunto de funções, equação (2.1.2), que forneçam a menor energia possível, ou seja, o determinante de Slater mais apropriado. Usaremos então o princípio variacional, introduzindo a restrição (2.1.4) para a energia.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}]. \quad (2.1.4)$$

Expandindo o determinante e construindo os diferentes termos nas partes do Hamiltoniano, chegamos a:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji), \quad (2.1.5)$$

onde

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.1.6)$$

é a contribuição da energia cinética e atração entre elétron-núcleo,

$$(ii | jj) = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.1.7)$$

e

$$(ij | ji) = \iint \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.1.8)$$

são as integrais de Coulomb e de troca, representando a interação entre dois elétrons.

As constantes \hbar e $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ foram tomadas como sendo iguais a 1 para simplificação dos cálculos, ou seja, estamos usando unidades naturais.

Introduzindo os Multiplicadores de Lagrange ϵ_i , obteremos as equações de Hartree – Fock

$$\hat{f}\chi_i = \epsilon_i\chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1.9)$$

com ϵ_i tendo significado físico de energia orbital e o operador \hat{f} , tem a forma:

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{HF}(i). \quad (2.1.10)$$

Os dois primeiros termos representam a energia cinética e potencial, respectivamente e o terceiro termo a atração elétron-núcleo. $V_{HF}(i)$ é conhecido como o Potencial de Hartree – Fock e tem a seguinte forma

$$V_{HF}(i) = \sum_j^N \left(\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right), \quad (2.1.11)$$

onde \hat{J}_j é o operador Coulombiano e \hat{K}_j é a contribuição de troca.

O operador Coulombiano \hat{J}_j é definido como:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2, \quad (2.1.12)$$

que representa o potencial que o elétron na posição \vec{x}_1 experimenta devido a distribuição média de carga dos outros elétrons no spin orbital χ_j . Como a operação de $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$ no spin orbital $\chi_j(\vec{x}_2)$ depende somente de valor de χ_j na posição \vec{x}_1 , dizemos que é um potencial local.

O operador \hat{K}_j é a contribuição de troca devido ao potencial V_{HF} , e tem uma interpretação não clássica sendo definido através do efeito, permitindo uma troca de variáveis, quando opera em um spin-orbital, de forma que reescrever

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1). \quad (2.1.13)$$

Note que o resultado da operação de $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ sobre $\chi_i(\vec{x}_1)$ depende dos valores de χ_i em todo o espaço, assim dizemos que este é um potencial não local.

A equação (2.1.9) é um pseudo problema de autovalores que deve ser tratado iterativamente, ou seja, tem soluções baseadas em aproximações.

Para um acompanhamento mais detalhado da dedução que compreende o processo que descreve as equações de (2.1.5) a (2.1.10) veja o apêndice B.

Maiores detalhes acerca do modelo de Hartree-Fock ver Wolfram Koch, M. C. Holthausen [19] e A. Szabo, N. S. Ostlund [20].

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Neste capítulo introduziremos os conceitos fundamentais da Teoria do Funcional da Densidade, a qual está baseada em dois teoremas, conhecidos por Teoremas de Hohenberg e Kohn. Mostraremos esses dois teoremas e provaremos sua validade. Em seguida mostramos como descrever um sistema de partículas não interagentes que foi tomado como base para o desenvolvimento das Equações de Kohn – Sham.

O desenvolvimento deste modelo permitiu grande avanço no estudo da Química Quântica e por isso W. Kohn recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1998 [23].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

2.2.1.1 Primeiro teorema

O primeiro teorema afirma que o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Para provar este teorema supomos inicialmente dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} diferentes por uma constante e dependendo da mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Assim, os dois Hamiltonianos são apresentados como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} +$

\hat{V}'_{ext} e respectivamente associados a duas funções de onda Ψ e Ψ' correspondentes às energias E_0 e E'_0 para o estado fundamental com $E_0 \neq E'_0$.

Como definimos as funções em relação à mesma densidade eletrônica, podemos usar Ψ' como uma função de teste para \hat{H} . Introduzindo o princípio variacional, temos:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.2.1)$$

ou ainda substituindo os operadores Hamiltonianos,

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.2.2)$$

que fornece:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r}. \quad (2.2.3)$$

Do mesmo modo, podemos expressar E'_0 , como:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \quad (2.2.4)$$

Finalmente somando as equações (2.2.3) e (2.2.4),

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.2.5)$$

ou seja, não podem existir dois potenciais externos que produzam a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, deste modo, esta densidade é de grande interesse e irá produzir todos os resultados que nos interessam.

Ainda neste sentido podemos expressar a energia em partes, isto é,

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.2.6)$$

com

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext} d\vec{r} \quad (2.2.7)$$

assim temos uma parte que depende do sistema e outra universalmente válida, devido a não dependência de N , R_A e Z_A . Introduziremos o Funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{KS}[\rho_0]$, e escrevemos a energia como sendo:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext} d\vec{r} + F_{KS}[\rho_0] \quad (2.2.8)$$

com

$$F_{KS}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0].$$

Pode-se afirmar que se o funcional de Hohenberg-Kohn depende de uma densidade ρ_0 terá como valor esperado $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$.

2.2.1.2 Segundo Teorema

Na descrição primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn foi afirmado que a partir da densidade eletrônica do estado fundamental obteremos nossos resultados. O segundo Teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a densidade que proporciona a energia fundamental do sistema proporciona a energia mais baixa se, e somente se, a densidade de entrada é a verdadeira densidade do estado fundamental. Este teorema é um princípio variacional e pode ser expresso da seguinte maneira:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.2.9)$$

sendo $[\tilde{\rho}]$ uma densidade de teste.

Para provar este teorema usaremos a densidade de teste, a qual define seu Hamiltoniano \tilde{H} e está associada a uma função $\tilde{\Psi}$, então usamos a função de onda de teste no verdadeiro Hamiltoniano, que nos fornece

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

Sendo este o resultado desejado.

2.3 Descrição de um Sistema não Interagente

Sabemos que a energia do estado fundamental de um sistema atômico ou molecular é dada por:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext} d\vec{r} \right), \quad (2.3.1)$$

onde o funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$ contém contribuições individuais da energia cinética, interação coulombiana clássica, correções de auto-interações, troca e correlação

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3.2)$$

no qual somente a interação coulombiana é calculada corretamente.

Anteriormente construímos um determinante de Slater com N funções spin orbitais, representando nossa função de onda de N elétrons, mas podemos construir um determinante fictício de N elétrons não interagentes se movendo em um potencial efetivo V_{HF} representados individualmente por uma nova função de onda. Para esta função de onda, a energia cinética pode ser descrita como:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (2.3.3)$$

com os valores de χ_i escolhidos de modo que o valor esperado de E_{HF} seja mínimo

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{SD} \rangle. \quad (2.3.4)$$

Como a função de onda acima pode ser escrita como um determinante de Slater, podemos construir um sistema de referência não interagente com um hamiltoniano no qual introduzimos um potencial local $V_S(\vec{r})$.

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}) \quad (2.3.5)$$

O operador Hamiltoniano descrito acima não contém interações do tipo elétron-elétron, portanto sua função de onda do estado fundamental pode ser escrita da forma

$$\theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.3.6)$$

E, analogamente

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (2.3.7)$$

De modo que o operador de Kohn – Sham \hat{f}^{KS} é definido como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}). \quad (2.3.8)$$

A conexão deste sistema fictício com um real é estabelecido pela escolha de $V_S(\vec{r})$ de modo que a densidade resultante da somatória do módulo quadrado das funções orbitais φ_i seja igual a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema real de elétrons interagentes:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.3.9)$$

2.4 Equações de Kohn – Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn permitem construir uma teoria de muitos corpos como função da densidade eletrônica fundamental. A energia do estado fundamental pode ser escrita como

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext} d\vec{r} \right), \quad (2.4.1)$$

com $F[\rho]$ sendo um funcional universal que contém as contribuições da energia cinética, interação coulombiana, efeitos devidos a correções de auto-interações, troca e efeitos de correlação eletrônica, sendo definido por:

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.4.2)$$

Para a determinação da energia cinética de um sistema eletrônico não interagente, T_S , Kohn-Sham tiveram a ideia de expressá-la como sendo

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.4.3)$$

Usando a mesma densidade de um sistema real, ou seja, interagente. Por outro lado $T_S \neq T$, se os sistemas têm a mesma densidade eletrônica e um é interagente enquanto o outro não. Kohn-Sham ainda usaram o funcional universal como sendo

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.4.4)$$

Introduzindo a chamada energia de troca e correlação $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, que é definida através de

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (2.4.5)$$

que é a parte residual da energia cinética somada à contribuição não-clássica, contendo todas as informações desconhecidas do sistema.

Agora, descrevendo $E[\rho]$ satisfazendo as condições (2.3.9) e (2.4.3),

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho], \quad (2.4.6)$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \\ - \sum_{i=1}^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (2.4.7)$$

e chegamos a

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.4.8),$$

com

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}[\rho] - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.4.9)$$

Neste ponto é necessário notar que o tratamento desenvolvido por Kohn – Sham resolve o problema de muitos elétrons transformando a equação de N elétrons em N equações de um elétron, de modo que as interações não triviais estão contidas em V_{eff} .

O processo de obtenção da equação (2.4.8) é análogo ao processo descrito no apêndice B.

Comparando a equação (2.4.8) com a equação (2.3.8), note que

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.3.19)$$

e V_{XC} é escrito como

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\rho}. \quad (2.3.20)$$

Capítulo 3

O MÉTODO LAPW

3.1 O Método APW

Para descrever o movimento dos elétrons em um cristal, sabemos que longe dos núcleos, blindados por camadas eletrônicas, os elétrons podem ser tratados como partículas livres, cujas soluções da equação de onda são ondas planas. Perto dos núcleos, podem ser descritos como se estivessem em um átomo livre e podem ser descritos por funções atômicas. Assim o espaço cristalino fica dividido em duas regiões, uma região esférica que compreende as proximidades do núcleo atômico, chamada de esferas *muffin tin* (S_α), conforme mostrado na figura 1, em que os átomos α e β são mostrados, e outra que corresponde ao espaço restante entre as esferas, chamada de região intersticial (I).

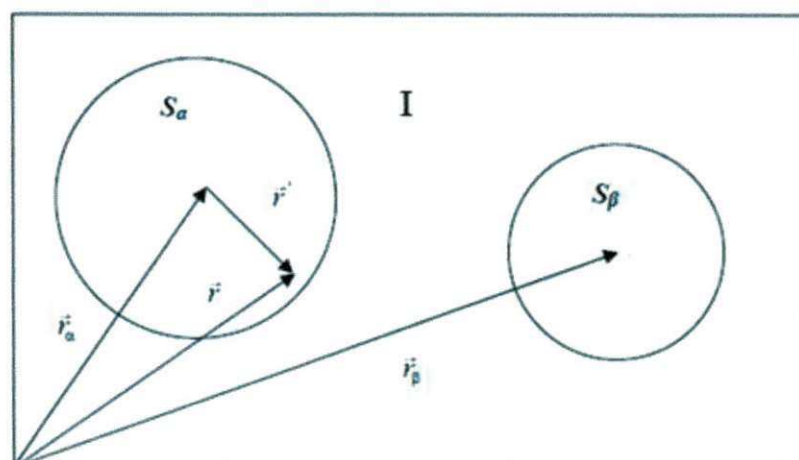


Figura 1. Representação de uma célula unitária contendo dois os átomos α e β mostrando as esferas *muffin tin* ($S_{\alpha,\beta}$) e a região intersticial (I).

Deste modo podemos expressar a função de onda de um elétron num cristal da seguinte maneira:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.1.1)$$

O primeiro termo representa a região dos elétrons livres, com a solução de uma onda plana. O termo \vec{K} é um vetor de translação da rede recíproca, \vec{k} um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e V o volume da célula unitária. A segunda parte representa os elétrons ligados aos átomos. Os ângulos θ' e φ' especificam a direção de \vec{r}' em coordenadas esféricas. Y_{lm} são harmônicos esféricos. Os coeficientes A_{lm} serão determinados adiante. Os coeficientes u_l^α são soluções da parte radial da Equação de Schroedinger para um átomo isolado.

Dada a base, queremos agora que a onda dentro e fora da esfera apresentem o mesmo valor na superfície da esfera, para isto expandimos a onda plana em harmônicos esféricos sobre a origem de um átomo α

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{K}) Y_{lm}(\theta', \varphi') \quad (3.1.2)$$

onde j_l são Funções de Bessel de ordem l . Agora é necessário que esta aproximação seja igual (continua e diferenciável) a parte esférica na equação (3.1.1), nos fornecendo

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{K}) \quad (3.1.3)$$

Note que há um número de termos infinito na equação (3.1.3), produzindo um número infinito de A_{lm} , podemos então determinar um valor máximo para l . Este valor de l_{max} é um valor considerado ideal quando $R_\alpha K_{max} = l_{max}$, determinando assim um bom valor de l_{max} para um dado K_{max} .

A equação (3.1.1) nos diz que esta é uma onda oscilante dentro da célula unitária, e quando encontra um átomo em sua trajetória, muda de algo mais simples para algo mais complexo dentro da esfera de *muffin tin* correspondente a este átomo.

Queremos agora determinar o parâmetro E , que define a parte radial da solução, sendo igual ao autovalor ε_k^n de cada autoestado ψ_k^n , o que é um problema, pois a cada valor de n teremos um valor diferente de E associado.

3.2 Base LAPW

O problema com a base APW é que deveria ser construída sobre valores desconhecidos de ε_k^n . Na tentativa de resolver esse problema procurou-se uma nova base onde não haja dependência de E . Isso é justamente o que faz o método de Ondas Planas

linearizadas e Aumentadas (LAPW). Expressando $u_l^\alpha(r', E)$ em uma expansão de Taylor e considerando somente os termos lineares, temos:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \dot{u}_l^\alpha(r', E). \quad (3.2.1)$$

O coeficiente desconhecido $(E_0 - \varepsilon_k^n)$ será tratado como B_{lm} , que juntamente com A_{lm} será determinado a partir das condições de contorno, isto é, as funções dentro e fora da esfera devem ter mesmo valor e mesma derivada na superfície da esfera. A nossa nova base fica

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.2.2)$$

Para a definição final da base devemos decidir como será a escolha de E_0 . A escolha deve ser feita de modo que E_0 esteja próximo à energia que se deseja calcular. Por exemplo, se quisermos calcular um autoestado de caráter p ($l=1$), uma escolha apropriada é escolher E_0 no centro da banda p . Este argumento pode ser feito para todos os átomos da célula unitária e para todos os valores de l . Portanto uma boa escolha de E_0 é uma energia E_l^α , um valor particular que permite o cálculo das funções de base, que agora não têm nenhum parâmetro desconhecido. A equação (3.2.2) fica

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.2.3)$$

3.3 APW com Orbitais Locais (APW + LO)

No tratamento referente aos elétrons dos átomos num cristal, são definidos como sendo elétrons de caroço os elétrons que estão dentro da esfera e não participam das ligações com outros átomos. Os elétrons de valência são os que estão fora da esfera e participam ativamente das ligações químicas. Existem ainda os estados chamados de semi-caroço, que

são os que têm baixa valência. Pode ocorrer que na aplicação desta definição se encontrem elétrons com número quântico l igual, mas com n diferentes. Temos então um dilema: qual E_0^α escolher de modo que seja satisfatório para dois estados diferentes? Este problema é solucionado adicionando à base de orbitais locais uma combinação linear de funções radiais com duas energias diferentes: $E_{1,l}^\alpha, E_{2,l}^\alpha$. Desta forma a função de onda do elétron fica:

$$\begin{aligned} \phi_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}) \\ = \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi') \quad \vec{r} \in S_\alpha \quad (3.3.1) \end{aligned}$$

Um orbital local é zero na região intersticial e em outros átomos, sendo definido apenas num determinado átomo α , para valores particulares de l e m . Os estados de semicarroço são representados pela energia $E_{2,l}^\alpha$. Os coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ e $C_{lm}^{\alpha,LO}$ são determinados pelas condições de contorno, valor e derivada igual a zero na superfície da esfera e que seja uma base normalizada.

Com os orbitais locais, a base LAPW é incrementada e o conjunto de base aumenta adicionando os estados p e d .

Capítulo 4

CÓDIGOS WIEN2K

Para que os cálculos descritos anteriormente possam ser efetivados, necessitamos de auxílio computacional, ou seja, necessitamos de um conjunto de programas que possa fazer cálculos sobre a estrutura eletrônica de materiais usando DFT. Neste sentido existem muitos pacotes de programas com estas características.

Usamos o WIEN2k [4], um conjunto de programas escrito em linguagem FORTRAN 90 que resolve numericamente a equação diferencial de Kohn-Sham. Algumas das propriedades que podem ser calculadas são:

- Densidade de Estados
- Densidade eletrônica, densidades de spin, fatores de estrutura de raios-X
- Energia total, forças, geometrias de equilíbrio, otimização de estruturas
- Fônons
- Gradiente de campo elétrico, campos hiperfinos
- Spin-polarizado
- Acoplamento spin-órbita
- Espectro de absorção e emissão de raios X
- Propriedades ópticas
- Superfícies de Fermi

Um cálculo onde não é necessário introduzir parâmetros iniciais para que sejam obtidos resultados é um processo do tipo *ab initio*. Neste tipo de cálculos, as propriedades são obtidas por meio de minimizações feitas de modo autoconsistente até se atingir um limite pré-determinado. Em nosso caso, introduzimos algumas informações básicas, de fontes experimentais, que adiantam o processo de minimização afim de uma maior aproximação com o sistema real em questão.

O conjunto de programas WIEN2k pode ser dividido em três etapas para execução do cálculo. Inicialmente montamos um arquivo de entrada, o segundo passo é fazer uma série de cálculos iniciais que fornecerão dados importantes para o ciclo autoconsistente, que é o terceiro passo.

4.1 Arquivo de Entrada

Para o início do cálculo é necessário um arquivo de entrada que contém informações básicas sobre a estrutura a ser calculada. Estas informações são: parâmetros de rede, espécie atômica e posição dos átomos na célula unitária.

Um exemplo de um arquivo de entrada, o qual foi usado para o cálculo das propriedades do grafite é mostrado na Figura 4.1. Faremos uma descrição completa dos dados presentes neste arquivo, para uma visão geral dos demais arquivos necessários para o processo de cálculo sugerimos uma leitura do manual do WIEN2k [6].

```

1      C
2      H  LATTICE,NONEQUIV.ATOMS:  2 194 P63/mmc
3          RELA
4      4.653507  4.653507 12.790250 90.000000 90.000000 120.000000
5      ATOM  -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.75000000
6          MULT= 2          ISPLIT= 4
7      -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.25000000
8      C 1      NPT= 781  RO=0.00001000 RMT= 1.34      Z: 6.0
9      LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
10         0.0000000 1.0000000 0.0000000
11         0.0000000 0.0000000 1.0000000
12      ATOM  -2: X=0.33333333 Y=0.66666666 Z=0.25000000
13          MULT= 2          ISPLIT= 4
14      -2: X=0.66666667 Y=0.33333334 Z=0.75000000
15      C 2      NPT= 781  RO=0.00001000 RMT= 1.34      Z: 6.0
16      LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
17         0.0000000 1.0000000 0.0000000
18         0.0000000 0.0000000 1.0000000
19      24      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
20      1 0 0 0.00000000
21      0 1 0 0.00000000
22      0 0 1 0.00000000
23          1

```

Figura 4.1. Arquivo de entrada (arquivo.struct)

Linha 1: Nome do composto: C.

Linha 2: Deve conter o tipo de rede cristalina(H), a quantidade de átomos não equivalentes na célula unitária (2) e o grupo espacial 194 p63/mmc.

Linha 3: Identificação do tipo de cálculo, deve se escolher entre relativístico (relativístico para os elétrons de caroço e escalar relativístico para os elétrons de Valencia) ou não relativístico.

Linha 4: Parâmetros de rede $a = 4,653507$, $b = 4,653507$ e $c = 12,790250$, com parâmetros em unidades de Bohr, e os ângulos entre os eixos cristalinos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$.

Linha 5: Deve conter a posição, em coordenadas fracionárias da célula cristalina, do primeiro átomo.

Linha 6: O parâmetro MULT identifica os átomos equivalentes para cada tipo de átomo deve-se informar quantas quantos átomos equivalentes ao citado na linha 5 existem na célula unitária, o parâmetro SPLIT determina o tipo de simetria para projetar a carga para cada orbital l, m e é determinado automaticamente por um programa chamado SIMMETRY.

Linha 7: Posição do segundo átomo, equivalente ao da linha 5.

Linha 8: Deve apresentar a espécie atômica, o parâmetro NTP representa o número de pontos na rede radial, R0 o primeiro ponto da rede radial. Deve ser colocado ainda o raio da esfera atômica, e número atômico.

Linha 9: Deve apresentar a matriz de rotação local que transforma as coordenadas globais em coordenadas locais para cada sítio atômico esta informação também é fornecida pelo programa SIMMETRY.

As linhas de 5 a 11 devem ser repetidas para cada átomo não equivalente.

Linha 19: deve apresentar o número operações de simetrias do grupo espacial que também é fornecido pelo programa SIMMETRY.

Linha 20 - 22: Matriz que representa uma operação de simetria.

Linha 23: Índice da matriz representada acima.

As linhas de 20 a 23 devem ser repetidas para todas as operações de simetria.

O seguinte passo é uma fase de inicialização dos cálculos. Para isto existe um script chamado `init_lapw` que auxilia o usuário a desenvolver a sequência inicial de cálculos preparatórios para o ciclo autoconsistente. O ciclo inicial é mostrado na Figura 4.2.

4.2 Inicialização

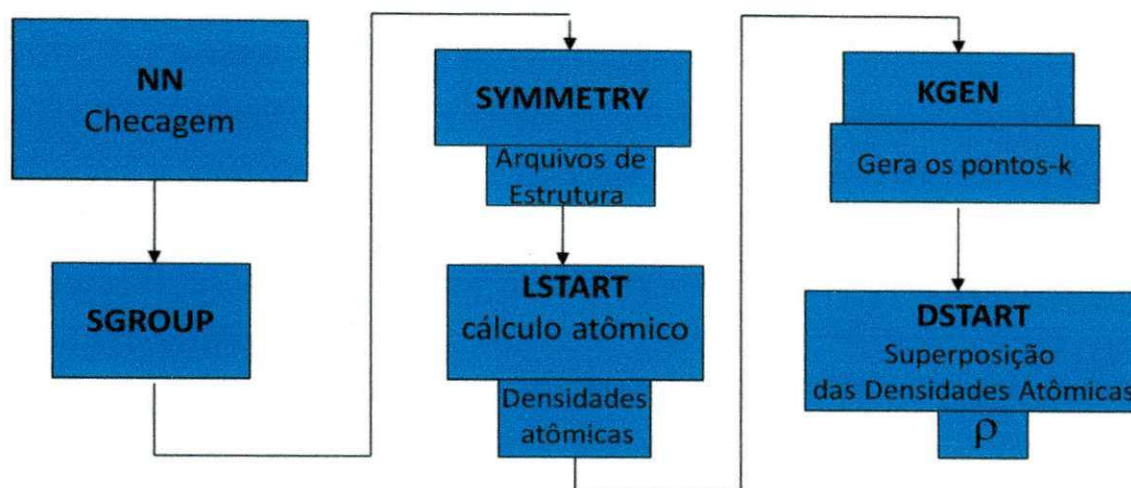


Figura 4.2. Diagrama para geração dos dados de entrada do ciclo autoconsistente

Cada programa tem uma função específica de geração de dados e/ou checagem de erros. Vejamos a função de cada um deles:

- Programa NN – Este programa calcula a distância dos vizinhos próximos de cada átomo presente no arquivo de entrada e ajuda na checagem de erros do arquivo, verificando se os átomos estão especificados corretamente e se as esferas atômicas se sobrepõem, caso exista alguma sobreposição, ou erro, uma mensagem de erro é enviada ao usuário informando o problema e um novo arquivo é gerado, ficando a cargo do usuário decidir qual usar.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputnn. Opcionais: arquivo.struct_nn.
- Programa SGROUP – Com as informações dos parâmetros de rede, tipo de rede cristalina e posições atômicas, este programa determina o grupo espacial da estrutura em questão e auxilia a encontrar a melhor configuração da célula unitária.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputsgroup, case.struct_sgroup.
- Programa SIMMETRY – Com informações das posições atômicas e tipo de rede cristalina, contidos no arquivo.struct, gera as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo pontual dos sítios atômicos e determina as matrizes de rotação locais.

- ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct
- ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputs, arquivo.struct_st. Opcionais: arquivo.in2_st.
- Programa LSTART – resolve a equação de Kohn-Sham relativisticamente para um átomo, gera uma densidade atômica que será usada posteriormente para gerar uma densidade inicial para o ciclo autoconsistente, determina como os diferentes orbitais serão tratados nos cálculos da estrutura de bandas e alguns arquivos necessários para realização do ciclo autoconsistente. O arquivo de entrada arquivo.inst contém a distribuição eletrônica da cada átomo não equivalente presente na célula unitária.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.inst.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputst, arquivo.rsp, arquivo.in0_st, arquivo.in1_st, arquivo.in2_st, arquivo.inc_st, arquivo.inm_st, arquivo.inm_restart. Opcionais: arquivo.rspup, arquivo.rspdn, arquivo.vsp_st, arquivo.vspdn_st, arquivo.sigma.
- Programa KGEN – Gera uma malha de pontos k na parte irredutível da zona de Brillouin.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputkgen, arquivo.klist, arquivo.kgen.
- Programa DSTART – Gera uma densidade eletrônica cristalina inicial (arquivo.clmsum), por superposição das densidades eletrônicas atômicas(arquivo.rsp) obtidas em LSTART, para o processo autoconsistente que será iniciado. Se for necessário desenvolver um cálculo com spin polarizado, este programa será executado separadamente para a densidade de carga com spins up e spins down.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.rsp(up), arquivo.in0, arquivo.in1, arquivo.in2. As informações sobre os valores de l, m da representação harmônica e os números de coeficientes Fourier da carga intersticial estão presentes nos arquivos .in1 e .in2
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputd, arquivo.clmsum(up), dstart.error, arquivo.in0_std.

De posse dos dados iniciais, calculados no processo de inicialização, o processo autoconsistente pode ser iniciado utilizando o script run_lapw ou runsp_lapw para cálculos com spin polarizado. Este processo consiste dos programas apresentados no diagrama da Figura 4.3.

4.3. Processo autoconsistente

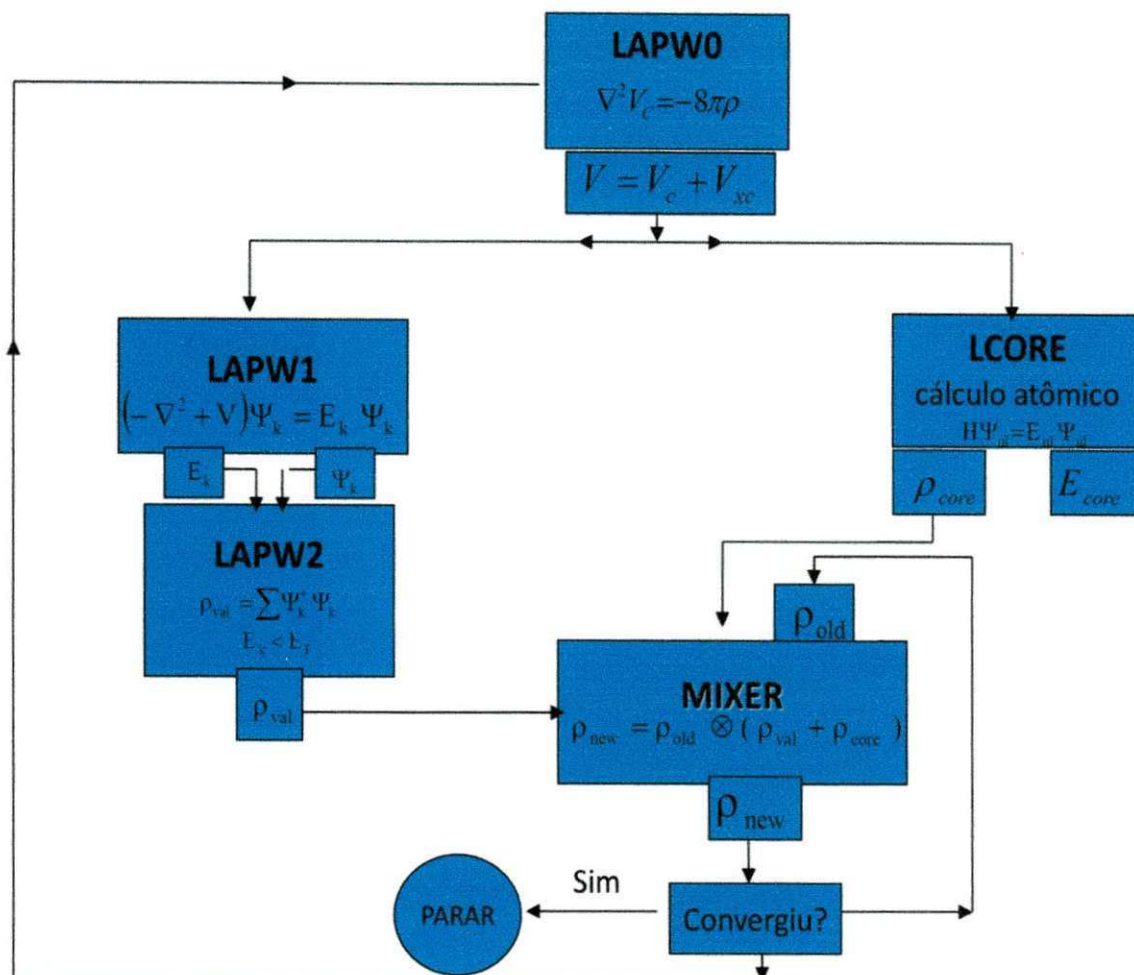


Figura 2.3. Ciclo autoconsistente

- Programa LAPW0 – Gera um potencial a partir da densidade eletrônica inicial dada por DSTART usando a equação de Poisson.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.in0, arquivo.clmsum. Opcionais: arquivo.clmup/dn, arquivo.vrespsum/up/dn, arquivo.inm.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.output0, arquivo.scf0, arquivo.vsp(up/dn). Opcionais: arquivo.vns(up/dn), arquivo.r2v, arquivo.vcoul, arquivo.vtotal.
- Programa LAPW1 – Monta o Hamiltoniano e calcula autovetores e autovalores num processo de diagonalização de matrizes. Esta parte do cálculo é a mais demorada.

- ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.inorb, arquivo.dmat, arquivo.vsp.
Opcionais: arquivo.vns, arquivo.vorb, arquivo.vector.old.
- ✚ Arquivos de saída: arquivo.output1, arquivo.scf1, arquivo.vector, arquivo.energy. Opcionais: arquivo.nsh(s), arquivo.nmat_only.
- Programa LAPW2 – Calcula a energia de Fermi e determina a nova densidade de carga eletrônica, podendo calcular ainda as cargas parciais para cada estado, o que é útil para montar o gráfico da estrutura de bandas.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.in2, arquivo.vector, arquivo.vsp, arquivo.energy. Opcionais: arquivo.kgen, arquivo.nsh, arquivo.weight, arquivo.weigh, arquivo.recprlist.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.output2, arquivo.scf2, arquivo.clmval. Opcionais: arquivo.ctl, arquivo.weight, arquivo.weigh, arquivo.help03*, arquivo.vrespval.
- Programa LCORE – Calcula os autovalores dos estados de caroço e suas correspondentes densidades de carga.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.inc, arquivo.vsp. Opcionais: arquivo.vns.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputc, arquivo.scfc, arquivo.clmcor, arquivo.error. Opcionais: arquivo.corewf.
- MIXER – Mistura a densidade eletrônica inicial e a final, produzida a partir da soma das densidades eletrônicas de caroço, semicarço e valência, para produzir uma nova densidade eletrônica a ser usada na próxima interação até obter um valor de convergência desejado.
 - ✚ Arquivos de entrada: arquivo.struct, arquivo.inm, arquivo.clmval. Opcionais: arquivo.clmsum_old, arquivo.clmsc, arquivo.clmcor, arquivo.scf, arquivo.broyd1, arquivo.broyd2.
 - ✚ Arquivos de saída: arquivo.outputm, arquivo.scfm, arquivo.clmsum, mixer.error. Opcionais: arquivo.broyd.

Para a realização do ciclo autoconsistente, o usuário introduz um critério de convergência que será tomado como referência para o término do cálculo. Neste ciclo, inicialmente tem-se uma densidade eletrônica dada por DSTART, que usada no programa LAPW2 ganha um novo valor, de acordo com a equação (4.1). Ao final, no programa MIXER este novo valor é misturado com o antigo, gerando uma nova configuração para a densidade eletrônica de caroço e valência, e será usado na próxima interação.

$$\rho_{nova}(r) = (1 - Q)\rho_{entrada}(r) + Q\rho_{saida} \quad (4.1)$$

Caso o critério de convergência seja satisfeito o cálculo para.

Com os resultados destes cálculos em mãos temos uma descrição quântica completa do cristal em estudo necessária para descrevermos suas propriedades no estado fundamental. Algumas dessas propriedades serão analisadas no capítulo 5.

Capítulo 5

SIMULANDO O GRAFITE

5.1 Estrutura Cristalina

O grafite é um cristal de origem natural cuja formação compreende apenas átomos de carbono. Há muito tempo já se conhece e se usa este material com fins práticos (desde lápis até moderadores de reatores nucleares). Atualmente os principais produtores deste material são China, Brasil, Canadá, Madagascar e Rússia [7].

Com aparência opaca, o grafite tem uma estrutura lamelar, o que o torna interessante para algumas aplicações, como a inserção de outros elementos químicos entre suas camadas, possibilitando a mudança de suas propriedades eletrônicas.

O grafite foi largamente estudado por vários pesquisadores, desde o ponto de vista teórico [8] quanto experimental [9], [10].

De um ponto de vista mais formal, o grafite consiste de um arranjo de camadas de átomos de carbono dispostos nos vértices de um hexágono, conforme a Figura 5.1, cada camada é chamada de grafeno, sobrepostas no estilo ABAB, formando um cristal com estrutura cristalina hexagonal.

Outras substâncias simples podem ter como base o carbono, como é o caso do diamante, os nanotubos [11], os fulerenos [12] e o próprio grafeno [13], quando isto acontece dizemos que estes materiais são alótropos.

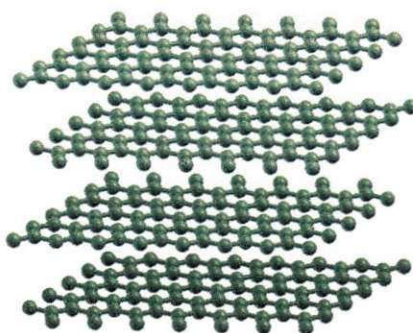


Figura 3.1. Estrutura cristalina do grafite

Para a simulação do grafite, usamos uma célula unitária convencional composta de quatro átomos, sendo estes dois a dois não equivalentes. Os parâmetros de rede inicialmente usados foram $a = 2,454 \text{ \AA}$ e $c = 6,743 \text{ \AA}$. Os parâmetros de corte usados foram $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$ e 15000 pontos k.

Com estes parâmetros iniciais, calculamos algumas propriedades do grafite, que serão discutidas em seguida.

5.2 Otimização

Na natureza as coisas procuram estar em seu estado de energia mais baixa e pensando deste modo é razoável tentar encontrar este ponto de energia mínima para o material em estudo. Neste sentido, variamos o volume da célula unitária de -5% a 5%, encontrando o valor de mínima energia em torno de -1%, em relação ao valor experimental. Com esta variação no volume, os parâmetros de rede também sofreram alterações, sendo que o valor na energia mínima foram diminuídos em 0,3% e 0,4% para c e a respectivamente. Veja na figura 2 o gráfico com a curva de otimização, o valor experimental é indicado pela seta.

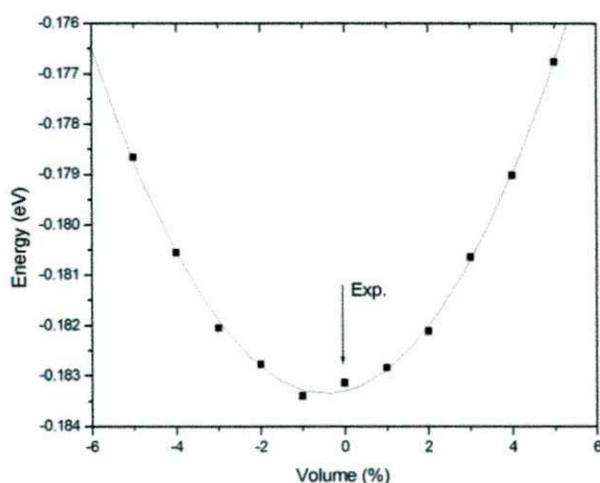


Figura 5.2. Gráfico da energia pela variação de volume.

▪ Pontos teóricos, (□) Ajuste da curva.

Com estes novos parâmetros foram feitos cálculos sobre a estrutura eletrônica do grafite.

5.3 Propriedades eletrônicas

5.3.1 Densidade Eletrônica

A estrutura eletrônica nos permite entender como são as ligações entre os átomos presentes no cristal e como estão distribuídos os elétrons em torno dos átomos.

No grafite, nos interessa comprovar que as ligações entre átomos do mesmo plano sejam covalentes e ligações entre planos são caracterizadas por forças de Van der Waals.

Para verificar a distribuição eletrônica entre átomos do mesmo plano, foram feitas imagens em um dos planos (001), isto é, na direção de um dos planos que compõem o grafite (Figura 5.3). Como as ligações covalentes são caracterizadas pelo compartilhamento de elétrons, fica fácil observá-la, visto que existe grande quantidade de elétrons permeando os átomos e não há muitos no centro de cada hexágono.

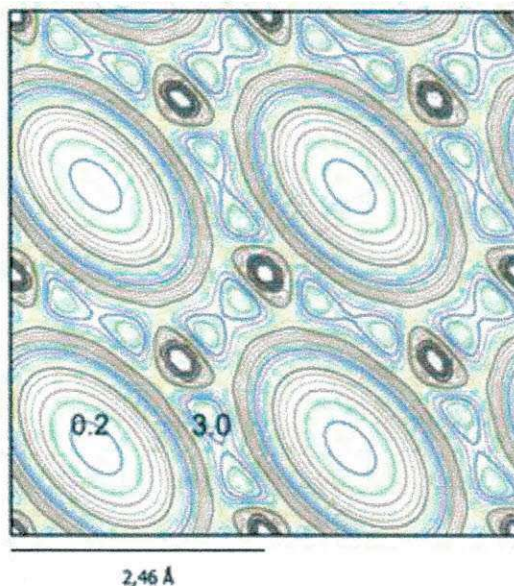


Figura 5.3. Densidade eletrônica na direção (001) para o grafite (elétrons/Å³).

Para entender como é a ligação entre as camadas foi feita uma imagem da distribuição eletrônica no plano (110), ou seja, em uma direção perpendicular aos planos de grafeno, como mostrado na figura 5.4. Note que entre os átomos a quantidade de elétrons é 3,0 elétrons/Å³, enquanto que próximo ao centro dos hexágonos essa quantidade diminui para 0,2 elétrons/Å³.

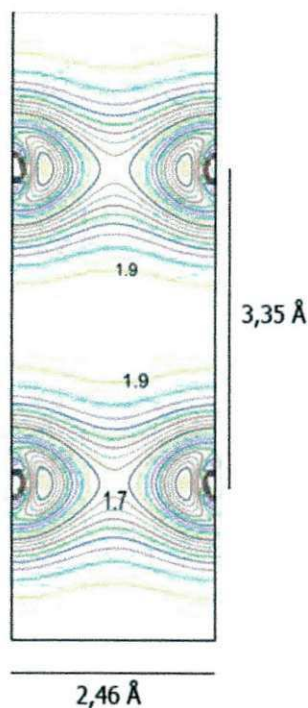


Figura 5.4. Densidade eletrônica na direção (110) para o grafite (elétrons/Å³).

Note que na Figura 5.4, a quantidade de elétrons entre as camadas é mínima, os eletros estão presentes apenas próximo às camadas atômicas, isto pode ser um indicativo de que as camadas de grafeno se unem devido à forças do tipo Van der Waals.

5.3.2 Densidade de Estados

Para conhecer como é a distribuição da energia dentro do material em estudo analisamos a densidade de estados, ou seja, o número de orbitais por intervalo de energia. Esta análise nos fornecerá características importantes como a caracterização do material quanto a sua capacidade de conduzir eletricidade. Neste contexto surge um importante conceito, a energia de Fermi (E_F), que é a energia do nível mais alto ocupado pelo sistema no estado fundamental. Vejamos, na figura 9, a densidade de estados para o grafite.

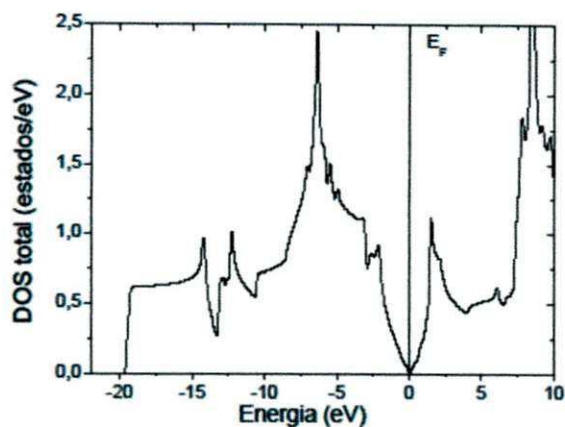


Figura 5.5. Densidade de Estados Total (DOS) para o grafite.

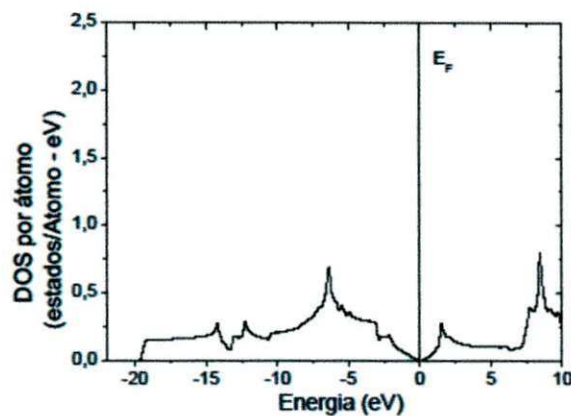


Figura 5.6. Densidade de Estados do grafite projetada no sítio de Carbono.

Nas figuras 5.5 e 5.6 devemos observar que próximo ao nível da energia de Fermi a densidade de estados é quase zero, o que nos faz concluir que o grafite tem características de um semimetal.

Na análise da densidade de estados também devemos observar como é a contribuição parcial por átomo e por caractere, veja nos gráficos abaixo as contribuições das bandas s e p.

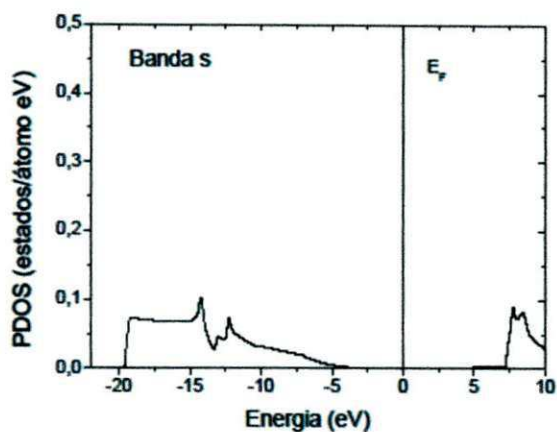


Figura 5.7. Densidade de Estados do grafite projetada no sítio de Carbono - caractere s.

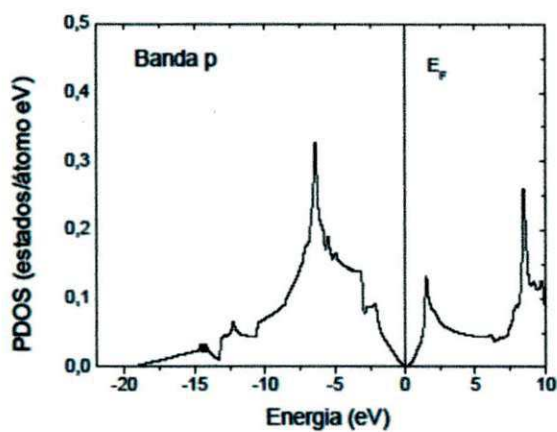


Figura 5.8. Densidade de Estados do grafite projetada no sítio de Carbono - caractere p.

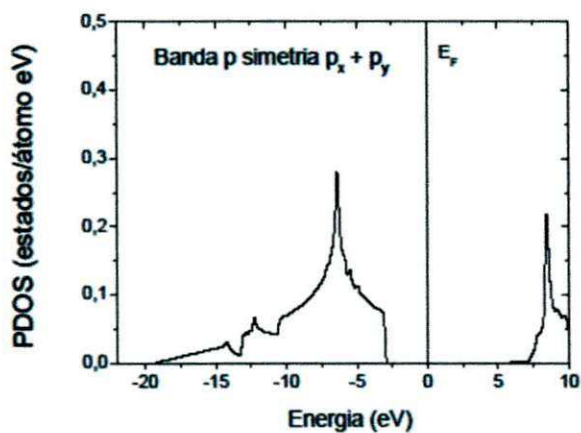


Figura 5.9. Densidade de Estados do grafite projetada no sítio de Carbono - caractere $p_x + p_y$.

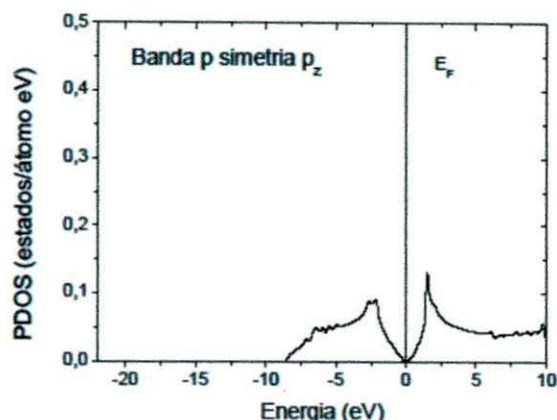


Figura 5.10. Densidade de Estados do grafite projetada no sítio de Carbono - caractere p_z .

Observando os gráficos da Figura 5.7, notamos que as contribuições da banda s são em energias mais negativas, enquanto próximo ao nível de Fermi a maior contribuição é da banda p, como pode ser visto na Figura 5.8, mais especificamente do caractere p_z , Figura 5.10. Esta contribuição do caractere p_z na faixa da energia de Fermi sugere que a condução eletrônica entre as camadas do grafite deve-se aos orbitais p_z .

5.3.3 Estrutura de Bandas

Em um átomo tratado isoladamente as energias permitidas aos elétrons podem ser representadas por níveis discretos. Entretanto, quando tratamos um conjunto de átomos passamos a dar mais possibilidades de energias de ocupação para os elétrons, assim formam-se as bandas e energia, que assim como a Densidade de Estados podem expressar o comportamento elétrico do material.

A observação das bandas de energia é feita ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (unidade mínima do cristal no espaço recíproco), veja na Figura 5.11 o esquema.

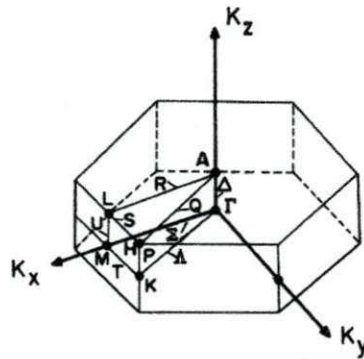


Figura 5.11. Primeira zona de Brillouin para uma rede cristalina hexagonal.

As bandas de energia foram observadas ao longo das direções K - G, G - M, M - K e G - A, e a estrutura de bandas é apresentada abaixo.

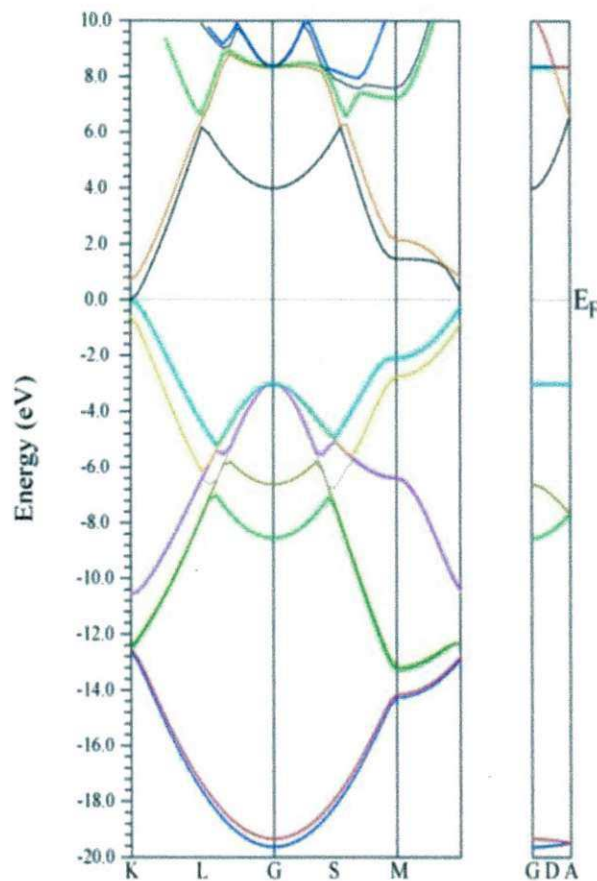


Figura 4. Estrutura de Bandas do Grafite ao longo do caminho K-G-M-K, GDA.

Capítulo 6

SIMULANDO O GRAFITE INTERCALADO COM LÍCIO

6.1 Estrutura Cristalina

Como o grafite apresenta uma estrutura que pode ser descrita como o arranjo de camadas sobrepostas, pode-se inserir diferentes espécies atômicas entre estas. Neste Capítulo vemos como o grafite altera sua configuração estrutural e eletrônica quando é inserido Lítio entre as camadas de grafeno que formam o grafite. Na literatura existem diversos estudos relativos à inserção de Lítio nos alótropos do carbono [16], [17], [18].

A inserção de Lítio no grafite é interessante devido a possibilidade de fabricação de baterias usando este composto [14], [15].

Uma das mudanças estruturais no grafite é o empilhamento das camadas alternando-se para o estilo AAAA, isto facilita a acomodação dos átomos de Li entre duas camadas adjacentes localizados nos centros dos hexágonos. Aqui, colocamos uma supercélula com 32 átomos de C e 4 átomos de Li, de modo que temos uma proporção de LiC_8 . Os átomos de Carbono e Lítio estão arranjados na sequência $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$, sendo α , β , γ e δ as posições dos átomos intercalantes respectivamente em diferentes camadas, conforme mostrado na Figura 6.1.

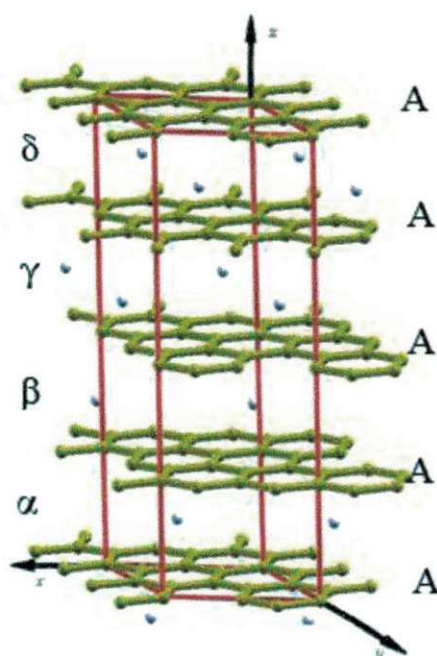


Figura 6.1. Estrutura cristalina do grafite intercalado com Lítio.

É importante comentar que quando o Li é inserido no grafite a distância entre as camadas sofre um aumento de cerca de 10% em relação a distância entre camadas no grafite.

6.2 Propriedades eletrônicas

6.2.1 Densidade Eletrônica

Queremos analisar como a ligação entre os átomos de carbono e átomos de Lítio ocorrem, O gráfico da densidade eletrônica de valência, que é mostrada na Figura 6.2.

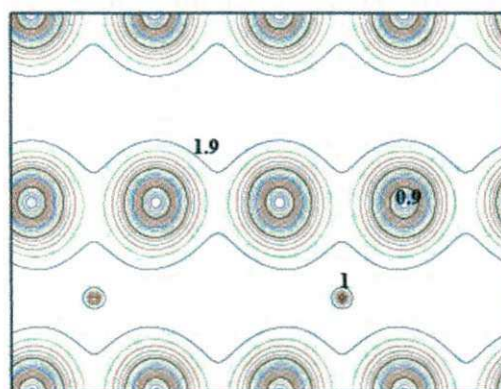


Figura 6.2. Densidade Eletrônica de valência na direção (001) ($e/\text{Å}^3$)

Neste gráfico, podemos perceber que distribuição de elétrons nas camadas, entre átomos de carbono, ainda é semelhante ao que foi visto para o grafite, entretanto temos outro comportamento em relação aos átomos de Li entre as camadas. Observe que existem espaços com densidade eletrônica próxima a zero entre átomos de C e Li, sugerindo uma ligação iônica entre estes.

Para entendermos como está sendo a distribuição dos elétrons do átomo intercalante, fazemos a diferença de densidades, calculada a partir da diferença entre a densidade cristalina e a densidade atômica, conforme Figura 6.3.

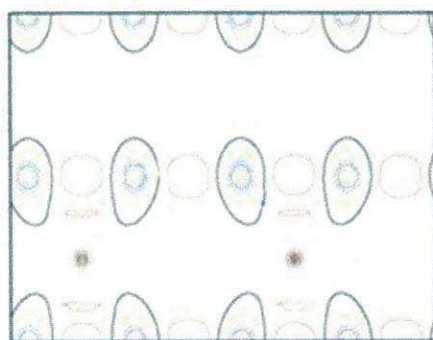


Figura 6.3. Diferença de densidades eletrônicas na direção (001)($e/\text{Å}^3$).

Neste gráfico notamos um efeito de distorção da densidade na direção dos átomos de Lítio, evidenciando uma polarização que também sugere uma transferência de carga.

6.2.2 Densidade de Estados

Como dito anteriormente a densidade de estados nos dirá o comportamento eletrônico do material em questão. O grafite intercalado com Li muda seu comportamento semimetálico para metálico, ou seja, ao nível de Fermi aparecem mais estados populados, como pode ser visto no gráfico na Figura 6.4.

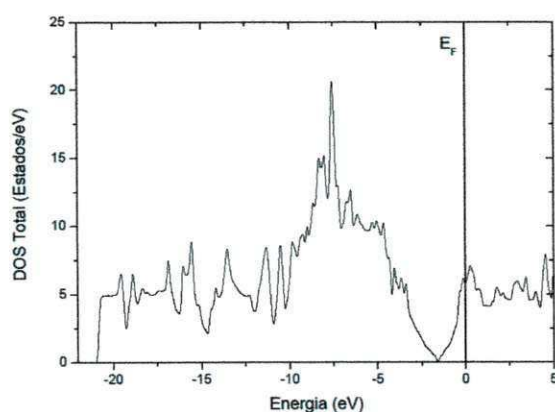


Figura 6.4. Densidade de Estados Total (DOS) para o grafite intercalado com Li.

Um ponto a ser observado é de onde surge essa contribuição de energia que desloca a energia de Fermi para um nível mais alto. Vejamos então as contribuições parciais por átomos, conforme a Figura 6.5.

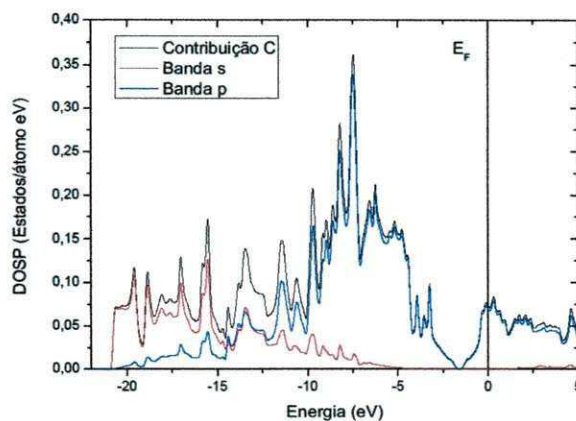


Figura 6.5. Densidade de Estados projetada no sítio de Carbono com ênfase nas bandas s (em vermelho) e p (em azul).

Nos átomos de carbono, a contribuição da banda s (em vermelho) é em energia mais negativas, próximo a energia de Fermi esta contribuição é devida a banda p (em azul), como pode ser visto acima. Esta contribuição da banda p na energia de Fermi sugere que os orbitais que estão localizados perpendicularmente as camadas estão sendo preenchidos por elétrons provenientes dos átomos de Li.

Vejamos como é a contribuição dos átomos de Li na Figura 6.6.

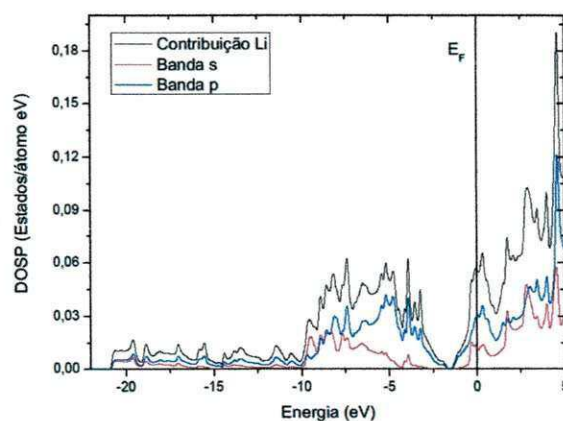


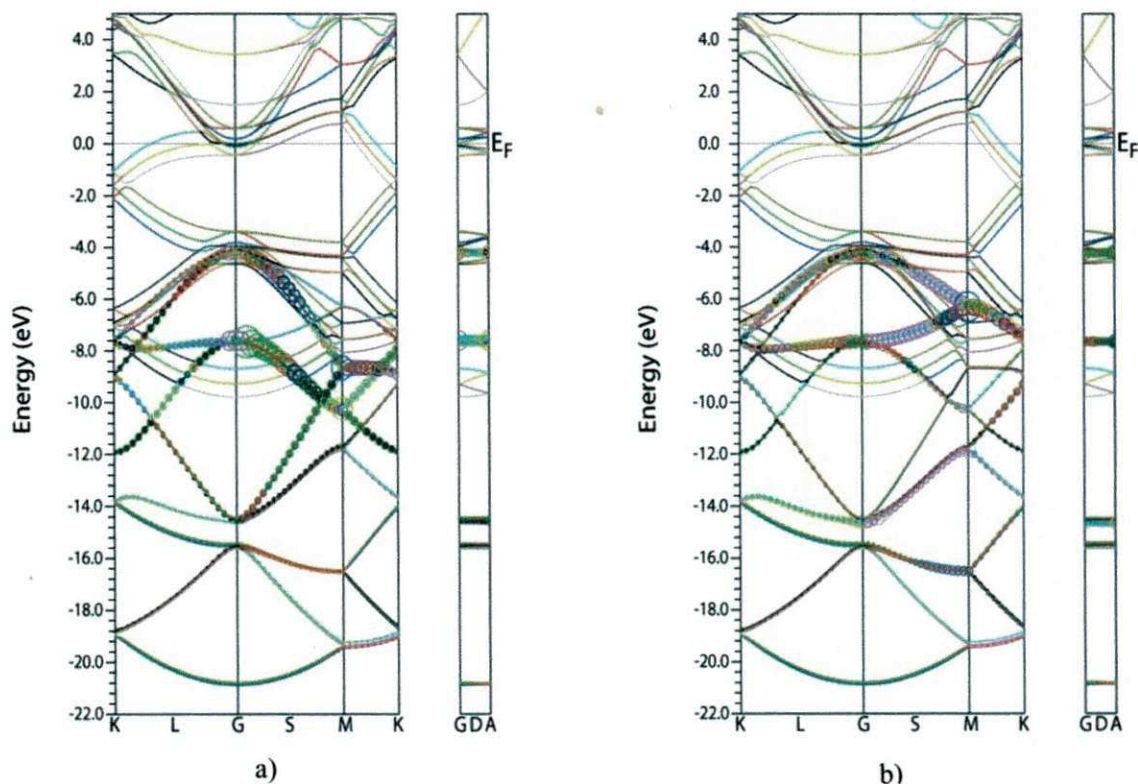
Figura 6.6. Densidade de Estados projetada no átomo de Lítio com ênfase nas bandas s (em vermelho) e p (em azul).

Para os átomos de Li as bandas s e p contribuem ao nível de Fermi, sendo maior contribuição da banda p.

6.2.3 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas para o composto estudado é mostrada na Figura 6.7. Nas figuras 6.7 a), 6.7 b), e 6.7 c), apresentamos a estrutura de bandas por caractere para as contribuições p_x , p_y e p_z respectivamente, onde podemos observar que as contribuições p_x e p_y estão um pouco abaixo da energia de Fermi e a contribuição p_z está atravessando essa faixa de energia. A contribuição por átomo de lítio é mostrada na Figura 22 d), onde a contribuição é no mesmo intervalo de energia que é apresentada na contribuição p_z do carbono.

As direções em que as bandas de energia foram observadas são as mesmas descritas no Capítulo 5 para o grafite, ou seja, ao longo das direções K – G, G – M, M - K e G – A.



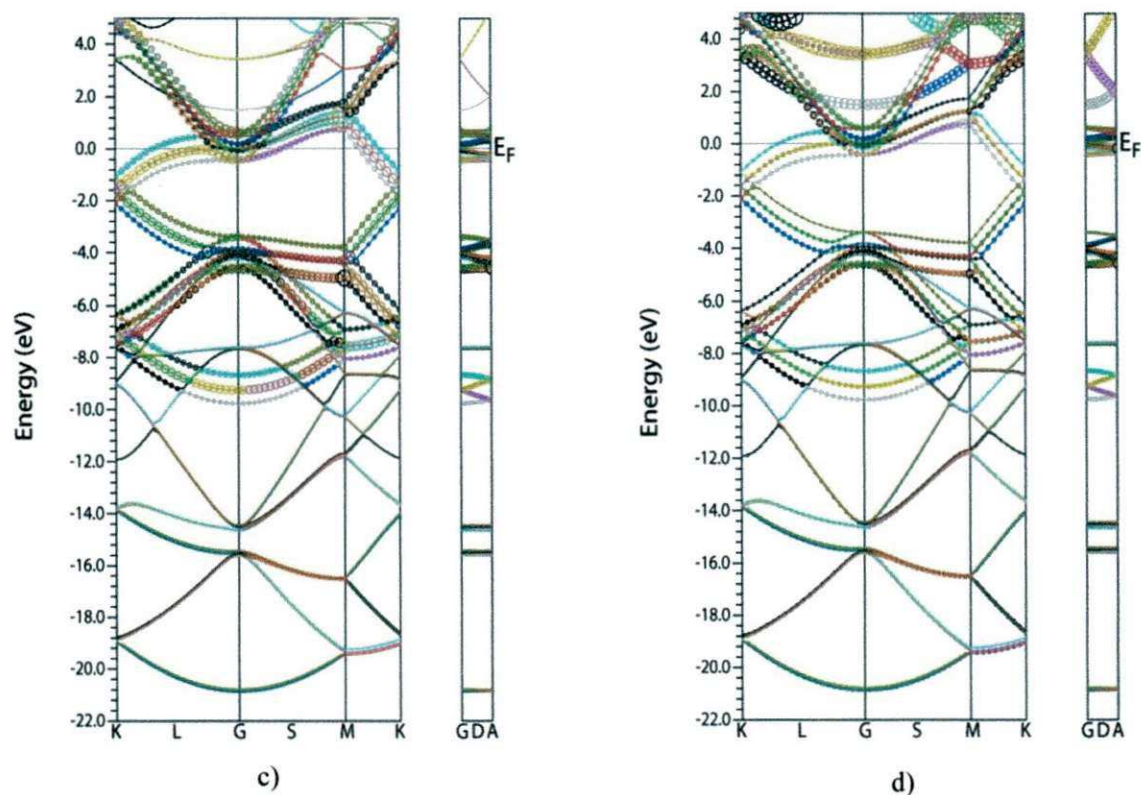


Figura 5. Estrutura de Bandas por caractere. a) caractere p_x para o Carbono, b) caractere p_y para o Carbono, c) caractere p_z para o Carbono, d) contribuição do átomo Li.

A contribuição de cada caractere está representada pelos círculos, quanto maiores são os círculos maior é a contribuição de cada caractere.

Em relação à estrutura de bandas para o grafite pode-se notar que em energias mais negativas houve um pequeno deslocamento da banda s do carbono (banda mais profunda), localizando-se em -21 eV, relativamente a aproximadamente -20 eV no grafite, devido à presença dos átomos de lítio. Devido a inserção de Lítio o nível de Fermi foi deslocado à estados mais populados em relação ao grafite puro, voltando-se metálico.

Capítulo 7

CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos um estudo teórico das propriedades eletrônicas do grafite intercalado com lítio, que também já é bem estudado e há uma ampla variedade de pesquisas relacionadas a este tema na literatura [16], [17], [18]. Desenvolvemos também um estudo acerca da resolução do problema de muitos corpos desenvolvido por Hartree e Fock, bem como a DFT, desenvolvida por Kohn -Sham. Como ferramenta de cálculo usamos o Método LAPW inserido nos códigos WIEN2k.

Para o cálculo referente ao grafite puro, usamos uma célula unitária convencional com quatro átomos realizamos uma minimização variando o volume da célula unitária entre 5% e -5%, encontrando um mínimo próximo a -1%, em relação ao valor experimental. No cálculo da estrutura eletrônica apresentamos a densidade eletrônica em um dos planos componentes do grafite para observar como são as ligações entre átomos da mesma camada. Apresentamos também a densidade eletrônica na direção perpendicular às camadas para tentar entender como é a ligação entre átomos de camadas diferentes. No cálculo da estrutura de bandas e densidade de estados, pudemos perceber o caráter semimetálico do grafite.

No cálculo do grafite intercalado com lítio, usamos um esquema de supercélula com 32 átomos de carbono e quatro átomos de lítio. No cálculo densidade eletrônica investigamos como os átomos de lítio afetam a configuração eletrônica do grafite, e como se dá a ligação entre os átomos de lítio e as camadas de carbono. Na densidade de estados pudemos observar que o grafite se torna metálico quando intercalado com lítio. Na estrutura de bandas, observamos que a contribuição dos átomos de lítio está na região da energia ao nível de Fermi e coincide com a contribuição da simetria pz do carbono.

O estudo desenvolvido neste trabalho representa uma caracterização do grafite quando intercalado com lítio e pode servir como base para estudos referentes à outros sistemas compostos por carbono, como por exemplo o grafeno.

Referências

- [1] HOHEMBERG, P., KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3b, 1964.
- [2] VASP. Disponível em: <<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>>. Acesso em: maio de 2011.
- [3] CASTEP. Disponível em: <<http://www.castep.org/>>. Acesso em : maio de 2011.
- [4] SIESTA. Disponível em : < <http://www.icmab.es/siesta/>>. Acesso m: maio de 2011.
- [5] WIEN2k. Disponível em: < <http://www.wien2k.at/>>. Acesso em: maio de 2011.
- [6] Manual do WIEN2k. Disponível em: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf. Acesso em junho de 2011.
- [7] Grafite. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Grafite>>. Acesso em junho de 2011.
- [8] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS G. Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**. v. 51, No. 1. 2002.
- [9] JANSEN, H. J. F., FREEMAN, A. J. Structural and electronic properties of graphite via an all-electron total-energy local-density approach. **Physical Review B**, v. 35, p.15, 1987.
- [10] TATAR, R. C., RABI, S. Electronic properties of graphite – An unified theoretical study. **Physical Review B**, v. 25, No 6, 1982
- [11] IJIMA, S.; **Nature** 354, 56. 1991.
- [12] KROTO, H. W.; HEATH, J. R. O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. **Nature** **1985**, 318, 162.
- [13] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A. K. et al. **Science**. v. 306, n 666. 2004.
- [14] KASUH, T., MABUCHI, A., TOKUMITSU, FUJIMOTO, K., H. Recent trends in carbon negative electrode materials. **Journal of Power Sources**. v. 68. 1997.
- [15] WINTER, M., BESENHARD, SPAHR, J. O., M. E. NOVÁK, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. **Adv. Mater**. v.10, 1998

- [16] NITIN, A. KASKHEDIKAR, MAIER, Joachim. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. **Adv. Mater.** v. 21, p. 2664–2680, 2009
- [17] HOLZWARTH, N. A. W., RABI, S. GIRIFALCO L. A. Theoretical study of lithium graphite. I. Band structure, density of states, and Fermi surface properties. **Physical Review B.** v.18, 1978
- [18] HOLZWARTH, N. A. W., LOUIE, S. G., RABI, S. Lithium-intercalated graphite: Self-consistent electronic structure for stages one, two and three. **Physical Review B.** v.28, 1983
- [19] KOCH, Wolfram, HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition.** Wiley-VCH. 2001.
- [20] SZABO, A., OSTLUND N. S.. **Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.** Dover Publications. New York, EUA. 1996.
- [21] LIMA, Adilmo Francisco de. **Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Ópticas do Espodumênio Natural (LiAlSi₂O₆).** São Cristóvão – Se. 2007.
- [22] VIANA, José David. FAZZIO, Adalberto. CANUTO, Silvio. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos.** Livraria da Física. São Paulo. 2004.
- [23] KOHN, Walter. **Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals.** Nobel Lecture. Santa Barbara. 1999.
- [24] JUNIOR, Robert F. Curl. **Dawn Of the Fullerenes: Experiment and Conjecture.** Nobel Lecture. Houston. 1996.
- [25] GEIM, Andre K. **Random Walk to Graphene.** Nobel Lecture. Oxford. 2010.

APÊNDICES

UPCG BIBLIOTECA

APÊNDICE A - Cálculo das Variações

Funcionais

Seja $f(x) = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_N(x))$, que chamaremos de função n-upla, uma função real de x , tal que x pertence a um conjunto de coordenadas cartesianas $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$. Chamaremos um funcional $F = F[f(x)]$ uma função cujo argumento é uma função $f(x)$ e associa à $f(x)$ um número F .

Continuidade

Um funcional $F = F[f(x)]$ é contínuo em $f(x)$ se:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} F = F[f(x) + \epsilon \sigma(x)] = F[f(x)]$$

Para toda função n-upla real de x , $\sigma(x) = (\sigma_1(x), \sigma_2(x), \dots, \sigma_N(x))$ pertencente a um determinado espaço de funções $\mathcal{F} = \{\sigma(x)\}$.

Extremo

Um funcional $F = F[f(x)]$ tem um extremo em $f_0(x)$ se

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = 0 \quad (A.1)$$

Quando o primeiro membro da equação acima é calculado em $f_0(x)$.

Diferenciabilidade

Um funcional $F = F[f(x)]$ contínuo em $f(x)$ é diferenciável em $f(x)$, se:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d}{d\epsilon} F[f(x) + \epsilon \sigma(x)] \right)_{\epsilon=0} \\ &= \int \sigma(x) \left[\frac{\delta F}{\delta f(x)} \right] dx = \int \left(\sum_{i=1}^n \sigma_i(x) \left[\frac{\delta F}{\delta f(x)} \right] \right) \left(\prod_{j=1}^m dx_j \right) \end{aligned} \quad (A.2)$$

A diferenciação de funcionais segue a regra do produto, ou seja, considerando F_1 e F_2 dois funcionais,

$$\left[\frac{\delta}{\delta f(x)} \right] (F_1 F_2) = \left[\frac{\delta F_1}{\delta f(x)} \right] F_2 + F_1 \left[\frac{\delta F_2}{\delta f(x)} \right] \quad (A.3)$$

Diferenciações de ordem superior, em particular a segunda derivada

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{d\epsilon^2} F[f(x) + \epsilon\sigma(x)] \right)_{\epsilon=0} \\ &= \int \sigma(x) \frac{\delta^2 F}{\delta f(x) \delta f(y)} \sigma(y) dx dy \\ &= \int \sum_{i,j}^n \sigma_i(x) \frac{\delta F}{\delta f_i(x) \delta f_j(y)} \sigma_j(y) dx dy \quad (A.4) \end{aligned}$$

APÊNDICE B – Obtenção da Equação de Hartree-Fock

Note que a partir do determinante de Slater, equação 2.1.1,

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii|jj) - (ij|ji) \quad (B.1)$$

Queremos encontrar as equações de Hartree-Fock a partir da minimização da energia, dada por:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}] \quad (B.2)$$

Tal que $E_{HF} = E[\{\chi_i\}]$.

Para isto, temos a restrição que

$$\int d\vec{x}_1 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = [i|i] = \delta_{ij} \quad (B.3)$$

ou seja, as funções spin-orbitais devem permanecer ortonormais.

Vamos minimizar $E[\{\chi_i\}]$ em relação aos orbitais χ_i mantendo o vínculo B.3. Para isto vamos construir um novo funcional:

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = E[\{\chi_i\}] - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ji} ([i|j] - \delta_{ij}) \quad (B.4)$$

Onde ε_{ji} são os multiplicadores de Lagrange.

Note que \mathcal{L} é um valor real, assim $[i|j] = [j|i]^*$ e $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$.

A minimização de $E[\{\chi_i\}]$ é obtida a partir da minimização de $\mathcal{L}[\{\chi_i\}]$. Para isto, fazemos

$$\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i.$$

E definimos a variação de $\mathcal{L}[\{\chi_i\}]$ como sendo zero.

$$\delta\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = \delta E[\{\chi_i\}] - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ji} \delta[i|j] = 0 \quad (B.5)$$

Veamos cada termo da equação acima separadamente

$$\delta[i|j] = [\delta\chi_i|\chi_j] + [\chi_i|\delta\chi_j] \quad (B.6)$$

$$\begin{aligned} \delta E[\{\chi_i\}] &= \sum_{j=1}^N [\delta\chi_i|h|\chi_i] + [\chi_i|h|\delta\chi_i] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\delta\chi_i\chi_i|\chi_j\chi_j] + [\chi_i\delta\chi_i|\chi_j\chi_j] + [\chi_i\chi_i|\delta\chi_j\chi_j] + [\chi_i\chi_i|\chi_j\delta\chi_j] \\ &- \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\delta\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i] + [\chi_i\delta\chi_j|\chi_j\chi_i] + [\chi_i\chi_j|\delta\chi_j\chi_i] + [\chi_i\chi_j|\chi_j\delta\chi_i] \\ &= \sum_{j=1}^N [\delta\chi_i|h|\chi_i] + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\delta\chi_i\chi_i|\chi_j\chi_j] - [\delta\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i] + cc \quad (B.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{ij}^N \varepsilon_{ij} [\delta\chi_i|\chi_j] + [\chi_i|\delta\chi_j] &= \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ji} [\delta\chi_i|\chi_j] + \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ji} [\chi_i|\delta\chi_j] \\ &= \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ji} [\delta\chi_i|\chi_j] + \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ji}^* [\chi_i|\delta\chi_j]^* = \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ji} [\delta\chi_i|\chi_j] + cc \quad (B.8) \end{aligned}$$

Portanto, agrupando os termos das equações (B.6), (B.7) e (B.8) e substituindo em B.4, teremos:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L}[\{\chi_i\}] &= \sum_{j=1}^N [\delta\chi_i|h|\chi_i] + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\delta\chi_i\chi_i|\chi_j\chi_j] - [\delta\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i] \\ &- \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ji} [\delta\chi_i|\chi_j] + cc \quad (B.9) \end{aligned}$$

Usando as definições dadas para operadores coulombiano e de troca, dados pelas equações (2.1.12) e (2.1.13) na seção 2.1,

$$\hat{f}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (B.10)$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1) \quad (B.11)$$

Teremos a variação $\delta\mathcal{L}$ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L}[\{\chi_i\}] &= \sum_{j=1}^N \int dx_1 \chi_i^*(\vec{x}_1) \left[h\chi_i(\vec{x}_1) + \sum_{j=1}^N (\hat{f}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1))\chi_i(\vec{x}_1) - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}\chi_j(\vec{x}_1) + cc \right] \\ &= 0 \quad (B.12) \end{aligned}$$

como $\delta\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = 0$ para todo χ_i , então temos

$$\left[h(i) + \sum_{j=1}^N (\hat{f}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \right] \chi_i(\vec{x}_1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}\chi_j(\vec{x}_1) \quad (B.13)$$

e definimos o operador de Fock (f), como sendo

$$f = h(i) + \sum_{j=1}^N (\hat{f}_j(i) - \hat{K}_j(i)), \quad (B.14)$$

com

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (B.15)$$

e o potencial de Hartree-Fock

$$V_{HF}(i) = \sum_j (\hat{f}_j(i) - \hat{K}_j(i)). \quad (B.16)$$

Portanto

$$f|\chi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}|\chi_j\rangle, \quad (B.17)$$

representa uma equação de autovalores.

APÊNDICE C - Teorema Variacional

Suponha que seja possível definir um funcional $S[f]$ tendo por argumento funções f pertencentes a uma classe \mathcal{F} e que a citada equação seja equivalente à condição necessária de extremos:

$$\frac{\delta S}{\delta f} = 0 \quad (C.1)$$

Nessas condições, se considerarmos como domínio de definição de S uma classe de funções $\mathcal{F}' \subset \mathcal{F}$, podemos obter soluções aproximadas da equação em referência.

A Equação de Schrödinger independente do tempo satisfaz estas condições. Consideremos então dois teoremas:

Teorema 1: A Equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (C.2)$$

Prova:

Seja a variação $|\psi\rangle \mapsto |\psi + \delta\psi\rangle$ para $\delta\psi$ arbitrário e $E \mapsto E + \delta E$, usando a variação linear, temos: verificar delta de fi)

$$E + \delta E = \frac{\langle \psi + \delta\psi | \hat{H} | \psi + \delta\psi \rangle}{\langle \psi + \delta\psi | \psi + \delta\psi \rangle} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle} \quad (C.3)$$

Ou ainda

$$\delta E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle - E \langle \delta\psi | \psi \rangle - E \langle \psi | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}$$

$$\delta E = \frac{\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle + c.c.}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle} \quad (C.4)$$

Onde c.c. representa o complexo conjugado.

A condição $\delta E = 0$, resulta em:

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \quad (C.5)$$

Com $\delta\psi$ arbitrário,

$$(\hat{H} - E)|\psi\rangle = 0 \quad (C.6)$$

Que é a Equação de Schrödinger independente do tempo.

Teorema 2: Qualquer que seja o estado dinâmico $|\psi\rangle$ do sistema físico descrito por \hat{H} , o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia E_0 do estado fundamental $|\psi_0\rangle$.

Prova:

Considere a Equação de Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle \quad (C.7)$$

Sendo $\langle\psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle = 1$ e que em (1) $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Então é possível expandir qualquer $|\psi\rangle$ em termos dos autovetores do conjunto $\{|\psi_\alpha\rangle\}$, ou seja,

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}|\psi_{\alpha}\rangle \quad (C.8)$$

Resultando em

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{\alpha,b} C_{\alpha}^* C_b \langle\psi_{\alpha}|\psi_b\rangle = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \quad (C.9)$$

Com $0 \leq |C_{\alpha}| \leq 1$. A Equação (1) torna-se:

$$E[\psi] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{\alpha,b} \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle C_{\alpha}^* C_b = \sum_{\alpha,b} E_b \langle\psi_{\alpha}|\psi_b\rangle C_{\alpha}^* C_b = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \quad (C.10)$$

A relação acima é exata, e $E[\psi]$ é uma soma ponderada de energias para qualquer $|\psi_{\alpha}\rangle$. No estado fundamental temos $E_0 \leq E_{\alpha}$, para qualquer estado $|\psi_{\alpha}\rangle$, assim:

$$E[\psi] = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \geq E_0 \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 = E_0 \quad (C.11)$$

Ou ainda,

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (C.11)$$

Esta demonstração só é válida para o estado fundamental.