



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA E MATEMÁTICA
LICENCIATURA EM FÍSICA

Allan Kleyton Muniz Pinto

**Investigação de Primeiros Princípios da Bicamada de
Grafeno Intercalado com Átomos de C e N**

Allan Kleyton Muniz Pinto

Investigação de Primeiros Princípios da Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomos de C e N

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Unidade Acadêmica de Física e Matemática do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, como complementação aos requisitos para a obtenção do título de Graduado em Física. Realizado sob orientação do Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier.

Orientador: Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

Cuité-PB

2017



P659i Pinto, Allan Kleyton Muniz.
Investigação de primeiros princípios da bicamada de grafeno intercalado com átomo de C e N. / Allan Kleyton Muniz Pinto. - Cuité: [s. n.], 2017.
52 fl. : il. color. graf. fig.

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

1. Bicamada de grafeno. 2. Cálculos de primeiros princípios. 3. Propriedades eletrônicas. I. Javier, Luis Alberto Terrazos. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Educação e Saúde. IV. Título

Allan Kleyton Muniz Pinto

Investigação de Primeiros Princípios da Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomos de C e N

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso submetida à banca examinadora como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Graduação em Licenciatura em Física.

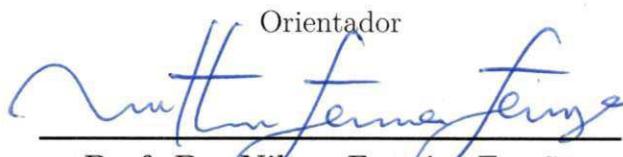
A citação de qualquer trecho deste trabalho é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas de ética científica.

Trabalho aprovado em fevereiro de 2017.

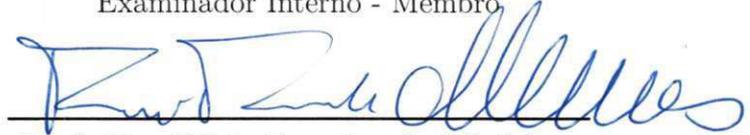
BANCA EXAMINADORA



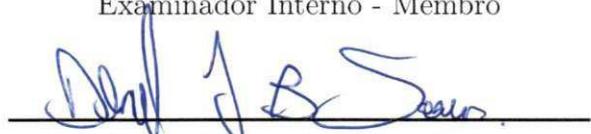
Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos
Javier
Orientador



Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão
Examinador Interno - Membro



Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros
Examinador Interno - Membro



Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra
Soares
Examinador Interno - Suplente

Cuité-PB

2017

"A tarefa é, não tanto para ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre o que todo mundo vê."(Erwin Schroedinger)

Agradecimentos

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

Aos meus colegas e amigos de curso que tive o privilégio de conhecer e dividir momentos importantes durante todo o curso *Rennan Dantas*, *Josival Santos*, *Edna Dantas*, *Joicy Sousa*, *Jair Andrade*, *Marcus Lima* e em especial ao meu quase irmão *Jessé Medeiros* pelo companheirismo, incentivo e apoio.

Aos professores que contribuíram em minha formação acadêmica e incentivaram-me a buscar cada vez mais o conhecimento. Ao *Dr. Fábio Ferreira de Medeiros* pela paciência, apoio e atenção.

Ao meu Orientador *Dr. Luis Alberto Terrazos* pela atenção e paciência nas orientações que levaram a construção desse trabalho.

A todos os demais funcionários do Centro de Educação e Saúde (CES-UFCG), que pelos serviços prestados possibilitaram o funcionamento da instituição para minha formação.

Ao auxílio do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), projeto UNICAMP / FINEP – MCT, por possibilitar o processamento dos cálculos desse trabalho.

Ao PIBIC/CNPq-UFCG pois a partir deste programa pude desenvolver minha pesquisa, que resultou neste trabalho e espero que com os resultados obtidos, possa está contribuindo para o crescimento da ciência.

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

Resumo

O grafeno são filmes de grafite ultrafino; o grafeno e sua bicamada, continuam a ser o foco de investigação de pesquisadores, motivados por suas novas propriedades físicas e o promissor potencial para aplicações. Pesquisas experimentais permitiram a preparação e estudo de sistemas com uma única camada ou com várias camadas de grafeno. Mas os sistemas que mais chamam atenção são a monocamada de grafeno e a bicamada grafeno, pois ambas possuem propriedades semelhantes, por exemplo, ambos têm gap zero, e os orbitais π ortogonais aos planos de grafeno são responsáveis por suas propriedades eletrônicas. No entanto, ambos também apresentam diferenças. A bicamada de grafeno em especial chama a atenção principalmente pela vulnerabilidade da sua banda proibida, a qual pode ser facilmente aberta quando aplicamos uma diferença do potencial eletrostático entre as duas camadas introduzidas, por dopagem química ou através da aplicação de tensão. Nós utilizamos cálculos de primeiros princípios, fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT), usando o método do potencial total de ondas planas linearizadas e aumentadas (FP-LAPW), que estão inseridos nos códigos do WIEN2k, para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da bicamada de grafeno, em que átomos de C e N são intercalados. Os átomos inseridos inicialmente no intervalo entre as monocamadas vão finalmente ser adsorvidos por uma das monocamadas de grafeno, resultando em uma diferença de potencial eletrostático entre as duas camadas e, em seguida, ocorre a abertura de uma banda de energia cheio de estados de impureza. Os estados localizados ao redor do nível de energia de Fermi podem induzir o magnetismo de Stoner aos átomos C e N dos sistemas. O momento magnético no sistema N intercalado é essencialmente contribuído por o átomo de N, enquanto que no sistema C intercalado, a bicamada de grafeno também tornar-se magnética. Além disso, a transferência de carga na bicamada de grafeno para os átomos intercalados ocorre próximo ao nível de energia de Fermi o que mostra o comportamento de um sistema metálico.

Palavras-chave: Bicamada de grafeno; Cálculos de primeiros princípios; propriedades eletrônicas.

Abstract

Ultrathin graphite films, typically graphene and its bilayer, remain the focus of active research motivated by their novel physical properties and promising potential for applications. Experimental researchers have enabled the preparation and study of systems with a single layer or a some number of layers of graphene sheets. Monolayer graphene (MLG) and bilayer graphene (BLG) have many similar properties, for example, they both have zero gap, and π orbitals orthogonal to the graphene planes are responsible for their electronic properties. However, both also have differences. The bilayer graphene draws special attention mainly by the tunability of its bandgap, which can be easily opened by the difference of the electrostatic potential between the two layers introduced either by chemical doping or by applying gate voltage. We apply first-principles calculations which is based on the density functional theory (DFT) using the Full-Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, embedded in the WIEN2k code to investigate the structural, electronic and magnetic properties of the bilayer graphene, into which C or N atoms are intercalated. The inserted atoms initially set at the middle of the bilayer interval will finally be adsorbed to one grapheme layer, resulting in the difference of electrostatic potential between the two graphene layers and then an opening of the energy gap filled with impurity states. Extended or quasilocalized states around the Fermi level introduced by the intercalated atoms induce the itinerant Stoner magnetism in C and N intercalated systems. The magnetic moment in the N-intercalated system is mainly contributed by the N atom, while in the C-intercalated system, besides the foreign intercalated C atom, host carbon atoms of the bilayer graphene also become magnetic. Also, charge transfer from bilayer graphene to the intercalated N atom results in the Fermi level shifting downward to the valence band and then the metallic behavior of the system.

Keywords: graphene bilayer; first-principles calculations; electronic properties.

Lista de ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Alótropos do carbono (a) diamante, (b) grafite, (c)-(d) fulerenos, (e) grafeno e (f) nanotubos de carbono. | 13 |
| Figura 2 – Representação de um sistema de muitos corpos. | 16 |
| Figura 3 – Algoritmo para as n-ésimas interações no procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham. | 23 |
| Figura 4 – Esquematização da divisão da célula unitária primitiva, onde a região I é a esfera Muffin-Tin (esferas atômicas S_α e S_β), a região II é a região intersticial. | 26 |
| Figura 5 – Exemplo de um arquivo de entrada. | 31 |
| Figura 6 – Sequência da geração dos dados de entrada para o ciclo autoconsistente. | 32 |
| Figura 7 – Sequência do ciclo autoconsistente no código WIEN2k. | 34 |
| Figura 8 – Estrutura cristalina do grafeno monocamada: (a) A linha tracejada representa a célula unitária da rede cristalina do grafeno, com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B. E \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores primitivos da rede real. (b) Representação da primeira zona de Brillouin, com os vetores primitivos do espaço recíproco, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e dos pontos de alta simetria, Γ , M e K | 38 |
| Figura 9 – (a) Empilhamento Bernal da bicamada de grafeno;(b) posição utilizadas para intercalar os átomos entre as monocamadas de grafeno. | 40 |
| Figura 10 – Sistemas C_{Bri} e N_{Bri} com o átomo ja absorvido pela bicamada de grafeno. | 41 |
| Figura 11 – (a) Densidade de estados total do sistema N_{Bri} ; (b) densidade de estados projetados sobre o átomo de N do sistema N_{Bri} .Energia de Fermi é representada pela origem da escala, ou seja $E_F = 0$ | 42 |
| Figura 12 – (a) Estrutura de bandas de spin up do sistema N_{Bri} ; (b) estrutura de bandas de spin down do sistema N_{Bri} | 43 |
| Figura 13 – Densidade eletrônica do sistema N_{Bri} na direção $(0, 0, 1)$, (Elétrons/Å ³). | 44 |
| Figura 14 – (a) Densidade de estados total do sistema C_{Bri} ; (b) densidade de estados projetados sobre o átomo de C do sistema C_{Bri} | 45 |
| Figura 15 – (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital s do sistema C_{Bri} ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital p do sistema C_{Bri} . Energia de Fermi é representada pela origem da escala, ou seja $E_F = 0$ | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 16 – (a) soma da projeção da densidade de estados dos orbitais s e p ; (b) densidade de estados para o cálculo spin não polarizado. Energia de Fermi é representada pela origem da escala, ou seja $E_F = 0$ | 46 |
| Figura 17 – (a) Estrutura de bandas de Spin up do sistema C_{Bri} ; (b) estrutura de bandas de Spin down do sistema C_{Bri} | 47 |
| Figura 18 – Densidade eletrônica do sistema C_{Bri} na direção $(0, 0, 1)$, (Elétrons/ Å^3). | 47 |

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | Alótropos do Carbono | 12 |
| 1.2 | Motivação e Descrição do Trabalho | 13 |
| 2 | REVISÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1 | Primeiros Passos da Física Ondulatória | 15 |
| 2.2 | O Problema Quântico de Muitos Corpos | 16 |
| 2.3 | Aproximação de Born-Oppenheimer | 18 |
| 3 | TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE | 19 |
| 3.1 | Teoremas de Hohenberg-Kohn | 19 |
| 3.2 | Formalismo de Kohn-Sham | 20 |
| 3.2.1 | Sistema de Partículas não interagentes | 20 |
| 3.2.2 | Equações de Kohn-Sham | 21 |
| 3.3 | O Potencial de Troca e Correlação | 24 |
| 4 | MÉTODO FP-LAPW | 25 |
| 4.1 | Formalismo APW | 25 |
| 4.2 | O Método LAPW | 27 |
| 4.3 | LAPW com Orbitais Locais (LAPW + LO) | 27 |
| 4.4 | O Método FP-LAPW | 28 |
| 5 | O WIEN2K | 30 |
| 5.1 | O Arquivo de Entrada | 31 |
| 5.2 | Inicialização | 32 |
| 5.3 | Processo Autoconsistente | 34 |
| 6 | BICAMADA DE GRAFENO INTERCALADO COM ÁTOMO DE C E N | 36 |
| 6.1 | O Grafeno e sua Bicamada | 37 |
| 6.1.1 | Estrutura Cristalina | 38 |
| 6.2 | Parâmetros Estruturais e Posicionamento dos Átomos de C e N | 39 |
| 6.3 | Propriedades da Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomos de C e N | 40 |
| 6.4 | Sistema N_{Bri} | 42 |
| 6.4.1 | Densidade de Estados | 42 |
| 6.4.2 | Estrutura de Bandas | 43 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 6.4.3 | Densidade Eletrônica | 44 |
| 6.5 | Sistema C_{Bri} | 44 |
| 6.5.1 | Densidade de Estados | 44 |
| 6.5.2 | Estrutura de Bandas | 46 |
| 6.5.3 | Densidade eletrônica | 47 |
| 7 | CONCLUSÃO | 48 |
| | REFERÊNCIAS | 50 |

Capítulo 1

Introdução

O físico Erwin Schrodinger deu início a mecânica ondulatória em 1926, publicando um trabalho que em sua ideia principal apresenta uma equação de onda que descrevia a dinâmica de partículas quânticas. Nesse trabalho, surge uma famosa equação que leva seu nome, que foi um elemento fundamental para construção da física moderna e através da equação de Schrodinger foi possível explicar sistemas quânticos, como o comportamento do átomo hidrogênio, por exemplo.

Após o trabalho de Schrodinger surge outro importante físico para dar sua contribuição para física moderna, Max Born. Físico alemão com renome Born, em 1954, ganhou um prêmio Nobel juntamente com Robert Oppenheimer por propor a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta que surge como alternativa para solucionar o problema do movimento dos elétrons com os núcleos. Nesta aproximação os autores elaboraram um método que facilitassem o tratamento de sistemas complexos, como os que possuíssem muitas partículas quânticas. A aproximação se baseia na dinâmica do sistema, pois considera a velocidade dos elétrons como sendo muito maior que a velocidade do núcleo; logo o núcleo é considerado estático em relação ao movimento dos elétrons. No entanto, essa aproximação so desacopla a parte eletrônica da nuclear. Daí é preciso então novas possibilidades de solucionar o problema, fazendo o uso de novas aproximações. Para isso devemos transformar o problema de muitos corpos em um problema de único corpo, e essa conversão pode ser realizada pelo método de Hartree-Fock ou através da Teoria Funcional da Densidade.

Surgiram diversos modelos desde a publicação de Schrodinger relacionados aos problemas da física moderna. Mas o físico Walter Kohn e Pierre Hohenberg publicaram, em 1964, uma teoria que revolucionou novamente a física moderna, conhecida como Teoria do Funcional da Densidade. A Teoria do Funcional da Densidade é até hoje uma das mais renomadas e utilizada em trabalhos envolvendo problemas quânticos, pois realiza aproximações que levam em consideração os efeitos de troca e correlação do sistema, tornando esse método mais completo, principalmente no tratamento de sistemas

envolvendo estruturas periódicas. Esse formalismo também pode ser utilizado em sistemas não periódicos.

O físico Walter dessa vez na companhia de Lu Jeu Sham construíram um conjunto de equações, que serviu como base matemática para a Teoria do Funcional da Densidade, conhecidas como equações de Kohn-Sham. Como as soluções das equações Kohn-Sham não são triviais e exigem um grande esforço computacional, surgiram diversos métodos para resolução das equações de Kohn-Sham, para facilitar o processamento dos cálculos. Entre os métodos temos, o método Ondas Planas Aumentadas (Augmented Plane Wave - APW), que possui uma ótima acurácia, porém o tempo de processamento ainda é significativo. Daí a necessidade de utilizar novas aproximações para diminuir o tempo de processamento. Deste modo, temos o método de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (Linear Augmented Plane Wave - LAPW) e o método do potencial total de ondas planas linearizadas e aumentadas (Full Potential Linear Augmented Plane Wave – FP-LAPW), por exemplo. O método FP-LAPW se destaca na precisão de seus resultados principalmente no tratamento de sólidos no estado fundamental. Como para solucionar as equações de Kohn-Sham não temos métodos triviais, temos que utilizar novas ferramentas que agilizem a formulação das soluções, para isso é utilizado simulações computacionais.

A utilização de simulações computacionais vem se tornando cada vez mais comum no estudo de sistemas físicos, principalmente, na área da Física da Matéria Condensada. Além de uma ótima precisão nos resultados, o uso de simulações na Física se torna uma ferramenta fundamental para acelerar o processamento dos cálculos. Nós utilizamos cálculos de primeiros princípios, fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usando o método do potencial total de ondas planas linearizadas e aumentadas (FP-LAPW), que estão inseridos nos códigos do WIEN2k.

1.1 Alótropos do Carbono

Representado pela letra C na tabela periódica, o carbono é um dos elementos mais fantásticos disponível na natureza. A distribuição eletrônica do carbono é $1s^2, 2s^2, 2p^2$, visto que o carbono é o sexto elemento da tabela periódica. As formas de hibridização de seus orbitais atômicos, permitem a construção de novas estruturas formadas por carbono da forma sp , sp^2 e sp^3 . Devido as formas de hibridização do carbono, surge diversos alótropos, como mostra a figura 1.

Alotropia é a capacidade que um determinado elemento se arranjar estruturalmente em mais de uma forma, originando novos materiais que possuem comportamentos e propriedades físicas distintas. O carbono possui alótropos que são organizados de acordo com seu grau de hibridização. Dentre as formas que apresentamos na figura 1, os alótropos do carbono mais conhecidas são o diamante, o grafite e o carvão. O grafite se destaca

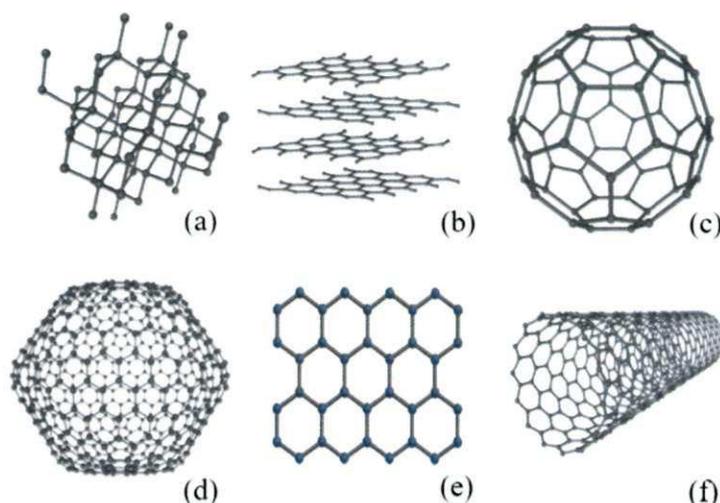


Figura 1 – Alótropos do carbono (a) diamante, (b) grafite, (c)-(d) fulerenos, (e) grafeno e (f) nanotubos de carbono.

atualmente, pois através dele obtemos uma estrutura conhecida como grafeno.

1.2 Motivação e Descrição do Trabalho

O carbono é um elemento químico que se mostra em constante (re)descoberta, pois sempre se destacou pelos vários arranjos nos quais são encontrados na Natureza. O grafite, por sua vez, vem chamando atenção de pesquisadores do mundo inteiro, pois a partir dele se consegue obter uma estrutura bidimensional (2D) de átomos de carbono dispostos em anéis hexagonais, que lembra um favo de mel, tal estrutura é chamada de grafeno. O grafeno é estudado teoricamente desde 1947, quando P.R. Wallace iniciou o estudo sobre o grafite por cristalografia de raios-X (WALLACE, 1947). Porém, o primeiro floco de grafeno isolado foi obtido acidentalmente em 2004 pelos Cientistas Russos Andre Geim e Konstantin S. Novoselov, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, onde ao limpar um bloco de grafite com uma fita adesiva tiveram a curiosidade de observar os fragmentos de grafite presos na fita por meio de microscopia eletrônica. Esta técnica ficou conhecida como clivagem micromecânica ou simplesmente esfoliação mecânica do grafite (NOVOSELOV et al., 2004). Após a difusão da técnica de como isolar o floco de grafeno, foi dado início a diversos estudos sobre o grafeno, não só em uma única camada, como também, os pesquisadores começaram a investigar as possibilidades de reagrupar o grafeno em duas ou mais camadas, afim de extrair novas propriedades deste material.

No presente trabalho, vamos investigar o comportamento da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno intercalada com átomos de C e N. A investigação será realizada posicionando um átomo de N entre as camadas de grafeno. A partir disso, vamos poder verificar as estruturas eletrônicas e o comportamento magnético do sistema com o átomo

intercalado. Analogamente, realizamos esse mesmo processo intercalando um átomo de C. E constatar que, embora o átomo esteja intercalado entre as monocamadas, ele irá ser absorvido por uma delas, o que ocasionará uma diferença de potencial eletrostático entre as camadas. Neste trabalho iremos apresentar os resultados para os sistemas com C e N intercalados.

Para melhor compreender o estudo realizado, propomos uma estrutura para este trabalho como segue a lista.

Capítulo 2: Revisão Teórica — Apresentamos em síntese os primeiros problemas que impulsionaram o advento da Física Moderna.

Capítulo 3: A Teoria do Funcional da Densidade — Expomos as principais teorias que constituem a mais importante teoria para cálculos de materiais em seu estado fundamental, que é a chamada Teoria Funcional da Densidade.

Capítulo 4: Método FP-LAPW — Aqui, temos as principais aproximações e métodos utilizados para a resolução das equações de Kohn-Sham, com destaque para o método que utilizamos neste trabalho.

Capítulo 5: O WIEN2k — Neste capítulo, apresentamos em síntese o pacote de programas WIEN2k, que modela, simula e nos fornece as propriedades do cristal.

Capítulo 6: Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomos de C e N — Temos neste capítulo, algumas informações do grafeno e sua bicamada, como suas características eletrônicas e sua estrutura cristalina. temos ainda a parte final do nosso estudo, onde com o auxílio do WIEN2k, podemos simular nosso sistema e calcular as propriedades desejadas. e por fim apresentamos as propriedades calculadas em nossa investigação, visualizadas através dos gráficos da densidade de estados, estrutura de bandas e densidade eletrônica.

Capítulo 2

Revisão Teórica

A construção da Física Moderna foi fundamental para compreensão dos fenômenos quânticos que foram surgindo ao longo dos anos. Neste capítulo resumidamente, vamos apresentar modelos teóricos importantes, que fazem a descrição do comportamento das partículas a nível quântico, como no problema de muitos corpos, também como contornar as dificuldades que surgiram devido as interações dos componentes dessas partículas, como o núcleo e os elétrons, por exemplo.

2.1 Primeiros Passos da Física Ondulatória

O Princípio de Dualidade Onda-Partícula transformou o modo de observação dos físicos sobre a radiação e a matéria, já que a Física Clássica já não era suficiente para explicar o comportamento de onda-partícula em nível quântico. Consequentemente, surge a chamada ‘Física Moderna’, que em sua construção inicial contou com contribuições de físicos tais como, Max Planck, Einstein, Bohr e De Broglie (EISBERG; RESNICK; BROWN, 1986). Porém um dos principais físicos que contribuíram para a formulação da Mecânica Quântica foi o físico austríaco Erwin Schrodinger, que em 1926, publicou um trabalho no qual apresenta sua famosa equação que leva o seu nome, conhecida como Equação de Onda de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926), que é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, capaz de expressar o caráter ondulatório de uma partícula, expressa como,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

que é uma equação para uma partícula não-relativística, onde temos que a constante \hbar é igual a constante de Plank h dividido por 2π , m é a massa da partícula, ∇^2 é o operador laplaciano, $V(\vec{r})$ é a energia potencial e ψ é a função de onda associada a partícula do sistema.

A equação 2.1 pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis em duas equações diferenciais ordinárias, igualando a parte espacial e a temporal a uma constante, e com algumas manipulações (FÉLIX, 2013), podemos escrever a equação de Schroedinger independente do tempo como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \tag{2.2}$$

onde

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right], \tag{2.3}$$

e \hat{H} é o operador hamiltoniano, onde a partir dele podemos obter informações a respeito da energia da partícula. Podemos ainda escrever \hat{H} como sendo,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \tag{2.4}$$

No qual \hat{V} é o operador energia potencial e \hat{T} é o operador associado a energia cinética do sistema (FÉLIX, 2013).

2.2 O Problema Quântico de Muitos Corpos

Quando consideramos sistemas de muitos corpos, ou seja, um sistema com n elétrons e N núcleos, onde as interações dos elétrons e dos núcleos ocorrem via lei de Coulomb, como podemos observar na figura 2, temos que reescrever o hamiltoniano da equação 2.2 (FÉLIX, 2013).

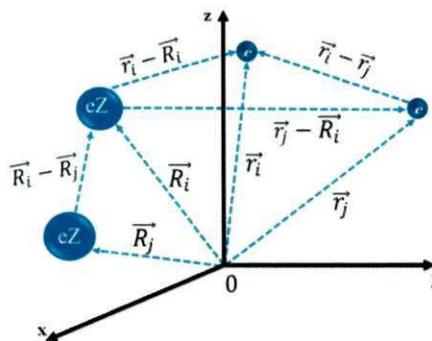


Figura 2 – Representação de um sistema de muitos corpos.

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

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \tag{2.5}$$

onde

$$\hat{T}_n = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2, \quad (2.6)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.9)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.10)$$

Temos que \vec{r} e \vec{R} correspondem as coordenadas dos elétrons e dos núcleos respectivamente. M_i representa a massa do núcleo e m_e a massa do elétron. Temos ainda que \hat{T}_n e \hat{T}_e são associados a energia cinética do núcleo e do elétron respectivamente. \hat{V}_{nn} é a energia de interação núcleo-núcleo, \hat{V}_{ee} é a energia de interação elétron-elétron e \hat{V}_{ne} é a energia de interação elétron-núcleo.

A equação 2.2 pode ser escrita considerando as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, de modo que,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.11)$$

substituindo a equação 2.5 na equação 2.11, obtemos,

$$E\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}] \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.12)$$

ou

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.13)$$

A equação 2.13, do modo como o \hat{H} é escrito impossibilita uma solução analítica, pois surge alguns problemas, tais como o acoplamento do movimento dos elétrons com

os núcleos, como também a interação elétron-elétron. Deste modo, a única saída para este problema é fazendo o uso de aproximações (FÉLIX, 2013). Sendo assim, vamos nos concentrar agora na primeira aproximação, formulada pelo alemão Max Born e o norte-americano Robert Oppenheimer, conhecida como aproximação Bohr-Oppenheimer.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução para equação de Schroedinger 2.13 na forma que é colocada no problema de muitos corpos é impossível de ser resolvida analiticamente, visto que a descrição do movimento dos elétrons-núcleos exigem uma interpretação mais complexa. Deste modo, a única forma de solucionar esse problema é buscando métodos aproximativos. O primeiro que vamos utilizar é a aproximação Born-Oppenheimer, desenvolvida por Max Born e Robert Oppenheimer em 1927 (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Nesta aproximação o movimento do núcleo é considerado nulo, visto que a massa do núcleo é muito maior do que a massa dos elétrons, de modo que os elétrons se deslocam com velocidade superior a velocidade dos núcleos, ou seja, vamos considerar os núcleos estacionários em relação aos elétrons. Assim o termo $\hat{T}_n = 0$, e como os núcleos são considerados fixos um em relação aos outros, o termo \hat{V}_{nn} é visto como uma constante. Com essas considerações, o problema do acoplamento elétron-núcleo é solucionado.

A demonstração dessa aproximação é relativamente simples, o que devemos fazer é escrever uma função que seja essencialmente eletrônica, ou seja, temos que escrever uma função em que \vec{R} é apenas um parâmetro de \vec{r} , e assim poderemos separar a função de onda ψ na equação 2.13 em duas funções, uma com dependência apenas das coordenadas eletrônicas e que tenha as coordenadas nucleares apenas como um parâmetro e outra que possua dependência apenas com as coordenadas nucleares (FÉLIX, 2013).

A aproximação de Bohr-Oppenheimer é significativa, no entanto se limita a descrever apenas a realizar o desacoplamento da parte eletrônica da parte nuclear, com isso é necessário o uso de uma segunda aproximação, que consiste basicamente em converter o problema de muitos corpos em um problema de um único corpo, onde o procedimento para essa conversão pode ser realizado via Método de Hartree-Fock ou pela Teoria Funcional da Densidade (DFT), Método de Hartree-Fock leva em consideração a interação entre os elétrons, porém os efeitos eletrônicos de correlação afetam na descrição da energia cinética dos elétrons (HARTREE, 1928). Já a DFT, que trata novas aproximações, leva em consideração os efeitos de troca e correlação do sistema, e é essa teoria que vamos entrar em detalhes no próximo capítulo.

Capítulo 3

Teoria do Funcional da Densidade

Neste capítulo vamos apresentar os fatores precursores para originar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Vamos apresentar os Teoremas de Hohenberg-Kohn, como também o formalismo matemático proposto por Kohn e Sham e por fim algumas ideias a respeito do Potencial de Troca e Correlação.

3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

As origens da DFT vêm dos trabalhos do físico e matemático britânico Llewellyn Thomas e do físico italiano Enrico Fermi, em 1927, afim de explicar o comportamento da matéria em nível quântico, utilizando-se de uma visão estatística, através do modelo que ficou conhecido como o modelo Thomas-Fermi (THOMAS, 1927)(FERMI, 1927). Esse modelo também recebeu uma contribuição posterior dada pelo físico britânico Paul Dirac. No entanto, apenas em 1964, que foi criado o alicerce matemático para a DFT, a partir da proposta de dois teoremas fundamentais, que serão apresentados a seguir. Diferentemente do caminho utilizado nos modelos anteriores, nesta formulação busca-se explicar o comportamento eletrônico a partir da densidade eletrônica. Tais teoremas foram propostos pelo físico teórico estadunidense Pierre Hohenberg e pelo químico Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), que podem ser enunciados como:

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

Ou seja, o teorema diz que a densidade eletrônica descreve de forma unívoca o potencial externo, de modo que as propriedades do sistema no estado fundamental podem ser descritas pela densidade de carga do sistema. E se o potencial é único para cada estado, implica que o hamiltoniano da função de onda do sistema também é único, como também as propriedades que o hamiltoniano fornece. Portanto, se a densidade eletrônica é de fato a do estado fundamental do sistema, esta é suficiente para obtermos as propriedades do sistema. A prova deste teorema pode ser consultada em (REIS et al., 2015).

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

Ou seja, se o funcional da energia, quando está em seu valor mínimo, existe, então o mesmo corresponde ao estado fundamental do sistema, e conseqüentemente, a densidade eletrônica para este estado de energia é também a densidade do estado fundamental da partícula (REIS et al., 2015).

Esses dois teoremas trazem embasamentos importantes que serviram como base para a construção da DFT, como também para a formulação do conjunto de equações fundamentais para a DFT, desenvolvidas por Kohn e seu aluno de doutorado Lu Jeu Sham, conhecidas como equações de Kohn-Sham, que trataremos na seção seguinte.

3.2 Formalismo de Kohn-Sham

3.2.1 Sistema de Partículas não interagentes

Os teoremas propostos por Hohenberg-Kohn foram fundamentais para a construção da DFT, mas o desafio era escrever analiticamente uma função para densidade eletrônica e para a energia do sistema. Um caminho para essa descrição foi proposto por Kohn e Sham, utilizando o formalismo de Hartree-Fock para descrição de um sistema de partículas não interagentes. Como também vamos utilizar as equações em unidades atômicas de Hartree. Para isso temos que construir um determinante fictício que possui N elétrons não interagentes, no qual seu movimento é descrito pelo potencial de Hartree-Fock (V_{HF}), que é representado singularmente por uma nova função de onda. Por sua vez, a energia cinética para essas funções de onda é dada por

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (3.1)$$

onde ϕ_i são chamados de orbitais de Hartree-Fock, que devem ser escolhidos de modo que o valor esperado da energia de Hartree-Fock (E_{HF}) seja mínima. Para o tipo de sistema que estamos trabalhando, as funções de onda são exatas e expressas pelo determinante de Slater (Φ_s) (GUSTAVO, 2015). A partir disto definimos o referencial do sistema não interagente pelo hamiltoniano

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i), \quad (3.2)$$

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

$$\Psi_s = -\frac{1}{\sqrt{N!}}\Phi_s. \quad (3.3)$$

Os Orbitais de Kohn-Sham ϕ_i são determinados por

$$\hat{f}^{KS}\phi_i = \varepsilon\phi_i, \quad (3.4)$$

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

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}). \quad (3.5)$$

A equação 3.4, trata-se da equação de Kohn-Sham, onde o $V_s(\vec{r})$ é o fato principal para a equivalência entre o sistema real e fictício. Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental deve ser igual a resultante da densidade do somatório do módulo quadrado das funções ϕ_i , do sistema real de elétrons interagentes (GUSTAVO, 2015), ou seja,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\phi_i(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (3.6)$$

3.2.2 Equações de Kohn-Sham

A energia cinética T_ρ da equação do funcional de Hohenberg-Kohn possui uma forma desconhecida (GUSTAVO, 2015). Devido a isto, Kohn e Sham brilhantemente buscaram escrever essa energia de maneira aproximada, considerando um sistema de partículas não-interagentes, T_s , sendo cauteloso para que os resultados não se distanciem da situação real, assim Kohn-Sham trazem

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (3.7)$$

Note que a equação anterior é semelhante a equação 3.1, que trata de uma aproximação proposta por Kohn-Sham. Como já foi discutido, nesta aproximação as energias cinéticas dos sistemas interagentes e não-interagentes serão sempre diferentes, ou seja, $T_s(\rho) \neq T(\rho)$, mesmo o sistema possuindo a mesma densidade eletrônica (GUSTAVO, 2015). Com isso, Kohn e Sham propuseram a separação do funcional $F(\rho)$ como sendo

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (3.8)$$

onde

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.9)$$

que é a parte coulombiana clássica e E_{xc} é a energia de troca e correlação definido por

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (3.10)$$

ou

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (3.11)$$

Na equação 3.11, o termo residual da energia cinética esta dentro do termo T_c . No entanto, possui termos que ainda são desconhecidos, e deste modo não podem ser calculados. Temos ainda adição da contribuição eletrostática não clássica (E_{ncl}). Temos ainda que o funcional T_s não depende da densidade explicitamente, e sim dos orbitais Kohn-Sham da equação 3.4.

Precisamos agora definir o potencial efetivo V_s para caracterizar a densidade de um sistema real através de um determinante de Slater. Para isto, vamos começar utilizando a seguinte equação,

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (3.12)$$

A equação 3.12 foi obtida a partir do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (GUSTAVO, 2015), substituindo o termo $F[\rho(\vec{r})]$ da equação 3.8, que fornece

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.13)$$

Utilizando as equações 3.9, 3.6 e 3.7, obtemos

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc} - \sum_i^N \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \quad (3.14)$$

A partir do princípio variacional, podemos obter os orbitais ϕ_i que possuem menor energia, levando em conta a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não-interagentes $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ (GUSTAVO, 2015), temos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \right] \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \phi_i = \varepsilon \phi_i. \quad (3.15)$$

Tal resultado é semelhante ao que temos na equação 3.4, ou seja

$$V_s = V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho(r_1) + V_{xc}(\vec{r}_1) \quad (3.16)$$

ou

$$V_s = V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \int \frac{\rho(\vec{r}_2)\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho(\vec{r}_1) + V_{xc}(\vec{r}_1), \quad (3.17)$$

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

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (3.18)$$

Com o conhecimento dos termos V_{xc} e E_{xc} de forma exata, nas equações 3.15 e ??, que são as chamadas equações de Kohn-Sham, é possível obter as energias do sistema de maneira exata. Porém para obter a solução da equação ??, é necessário utilizar um processo de auto-consistência para obter a densidade do estado fundamental ρ_0 do sistema. Para melhor compreensão, ilustramos através da figura 3 o processo de auto-consistência para resolução das equações de Kohn-Sham.

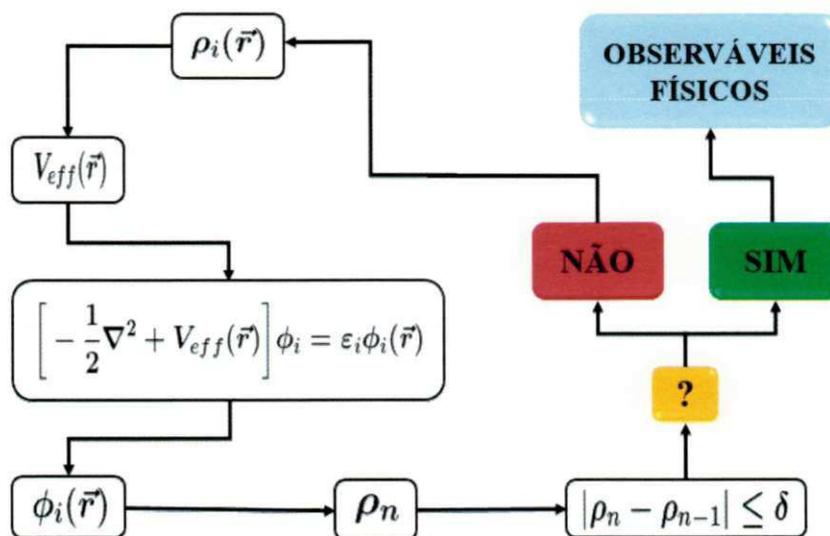


Figura 3 – Algoritmo para as n-ésimas interações no procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham.

Para inicialização do processo de auto consistência propõe-se um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para densidade do estado fundamental. Constrói-se o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$. Resolve-se a equação 3.15 determinando os orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r})$. Com os orbitais $\phi_i(\vec{r})$, determina-se uma nova densidade ρ_n . Compara-se a última densidade obtida, ρ_n , com a penúltima, ρ_{n-1} , daí se obtermos que $\rho_n \approx \rho_{n-1}$, então ρ_n é a densidade eletrônica do estado fundamental, logo encontramos as informações a respeito das propriedades do

sistema. Se não obtivermos que $\rho_n \approx \rho_{n-1}$, então o ciclo recomeça fazendo o uso de uma nova densidade eletrônica inicial, até que a convergência seja obtida (FÉLIX, 2013).

3.3 O Potencial de Troca e Correlação

A *DFT* fornece resultados importantes a partir das equações de Kohn-Sham, porém a exatidão destes resultados provém da escolha adequada para o potencial de troca e correlação $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Desta forma, utiliza-se aproximações para esse potencial (FRAZÃO, 2009).

As aproximações mais populares são a Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation - LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA) (FÉLIX, 2013).

A LDA consiste na ideia de considerar a densidade eletrônica como um gás de elétrons uniforme, ou seja, a densidade eletrônica é constante em todo o espaço (FRAZÃO, 2009). Desta forma utiliza-se essa aproximação quando trabalhamos com sistemas que a densidade varie lentamente com a posição.

Na GGA, diferentemente do que temos na LDA, a densidade eletrônica não é vista mais como uma constante, pois agora a variação da densidade eletrônica é representada por um gradiente que é incorporado na função característica de troca e correlação (FRAZÃO, 2009). Assim a energia de troca e correlação, além de possuir dependência da densidade eletrônica local também possui dependência do gradiente da densidade eletrônica das células unitárias vizinhas.

Embora a GGA seja um aperfeiçoamento da LDA, não é conveniente afirmar qual a melhor aproximação dentre as duas, visto que ambas possui propriedades particulares, que devem ser exploradas de acordo com o problema a ser tratado, para mais detalhes a respeito das diferenças e características dessas aproximações consultar a referência (FÉLIX, 2013) e (LEE; MARTIN, 1997).

Capítulo 4

Método FP-LAPW

Neste capítulo vamos apresentar os principais métodos utilizados na construção do conjunto de funções de base que irão descrever o comportamento das funções de onda no cristal. Dentre os métodos, o *método do Potencial Total de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas* (Full Potential Linear Aumented Plane Wave – FP-LAPW) é um dos mais precisos e utilizados e é esse formalismo que iremos utilizar nesse trabalho.

4.1 Formalismo APW

Em 1937, John C. Slater apresentou um caminho para solucionar o problema eletrônico para potenciais periódicos em redes cristalinas (FÉLIX, 2013). Tal método foi intitulado de *Ondas Planas Aumentadas* (Augmented Plane Wave - APW). O Método APW, ou base APW, consiste na separação da célula unitária de um cristal em duas regiões, onde a região **I** é chamada de esfera Muffin-Tin ou região de Muffin-Tin, e a região **II**, que é chamada de região intersticial (SLATER, 1937). A região **I** compreende a região mais próximo do núcleo atômico. E devido esta proximidade, o potencial dos átomos oscila fortemente, e assim, as funções de onda podem ser aproximadas por funções atômicas. Essas funções são descritas pelo produto de dois fatores que serão apresentados adiante. A região **II** é mais distante dos núcleos, e neste caso, o potencial eletrônico pode ser considerado constante, visto que o potencial oscila mais fracamente nessa região, e os elétrons possuem um comportamento tipo elétrons livres (GUSTAVO, 2015). Ainda com respeito a região **II**, as funções de onda podem ser aproximadas através de uma combinação linear de ondas planas. Para melhor ilustrar a divisão da célula unitária de um cristal, apresentamos a figura 4.

Analiticamente as funções de onda $\phi_{\vec{K}}$ das regiões **I** e **II** são descritas por

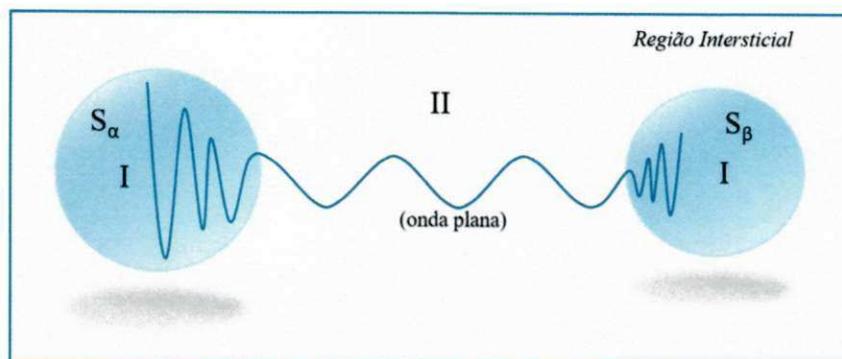


Figura 4 – Esquemática da divisão da célula unitária primitiva, onde a região I é a esfera Muffin-Tin (esferas atômicas S_α e S_β), a região II é a região intersticial.

$$\phi_{k_n} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, & \vec{r} \in II, \\ \sum_{l,m} A_{lm,k_n} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm,k_n}(\theta', \varphi'), & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, a primeira igualdade (região II) corresponde a região intersticial, onde V é o volume da célula unitária, \vec{K} é o vetor de translação da rede recíproca e \vec{k} é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin. A segunda igualdade (região I) é o produto do coeficiente $u_l^\alpha(r', E)$ e A_{lm} , onde $u_l^\alpha(r', E)$ corresponde a solução da parte radial da equação de Schrodinger. Temos ainda o termo $Y_{lm}(\theta', \varphi')$ que é a representação dos harmônicos esféricos, nos quais θ' e φ' são ângulos que representam r' em coordenadas esféricas.

Precisamos agora expandir as ondas planas em harmônicos esféricos, tomando a origem no átomo α , com o cuidado para que as funções de onda possuam o mesmo valor dentro e fora da esfera (FÉLIX, 2013). Desta forma, temos que

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r}'|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad (4.2)$$

onde j_l são funções de Bessel de ordem l . Essa aproximação deve possuir valor e derivada iguais a parte esférica na equação. Assim, teremos que

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r}'|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}). \quad (4.3)$$

A equação 4.3 possui um número de termos infinitos, produzindo um número infinito de A_{lm} . Neste caso, podemos definir um valor máximo para $l(l_{max})$. O l_{max} é ideal quando $R_\alpha K_{max} = l_{max}$, onde K_{max} será definido mais adiante. Agora, temos que determinar o parâmetro de energia E , para definir a parte radial da solução. O parâmetro de energia E é igual ao autovalor de ϵ_K^n de cada autoestado ψ_K^n correspondente, o que ocasiona um problema que exige um grande esforço computacional, pois para cada valor do número quântico principal n temos um valor diferente de E associado.

4.2 O Metodo LAPW

Como o cálculo computacional pelo método APW são mais demorados, foi necessário o surgimento de métodos para acelerar o processamento dos cálculos. Em 1975, Andersen O. Krogh propôs o modelo intitulado de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (Linear Augmented Plane Wave - LAPW). O modelo apresenta a proposta de linearizar a base APW, expandindo o termo $u_l^\alpha(r', E)$ em uma expansão de Taylor, nos quais apenas os termos lineares são considerados (FÉLIX, 2013), ou seja,

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \dot{u}_l^\alpha(r', E). \quad (4.4)$$

Na equação 4.4 surge um termo desconhecido $(E_0 - \varepsilon_k^n)$ que por convenção será chamado de B_{lm} , que igualmente ao coeficiente A_{lm} são determinados através das condições de contorno. Do mesmo modo que foi considerado no método APW, aqui as funções devem ser contínuas e diferenciáveis na superfície da esfera, deste modo a nova base fica

$$\phi_{k_n} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_n c_{\vec{K}_n} e^{i(\vec{k} + \vec{K}_n) \cdot \vec{r}}, & \vec{r} \in II, \\ \sum_{l,m} [A_{lm,k_n} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (4.5)$$

Neste método, o valor de E_0 deve ser escolhido de maneira cuidadosa, deixando-o próximo ao valor da energia que se pretende calcular, ou seja, temos que escolher um valor de E_0 do tipo E_l^α , onde E_l^α é um valor particular que permite o cálculo das funções de base. Por exemplo, se quisermos obter um autoestado para $l = 1$, uma escolha conveniente para E_0 seria no centro da banda p (FÉLIX, 2013). A nova base completa, ou seja, sem parâmetros desconhecidos fica

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, & \vec{r} \in II, \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \vec{r} \in I, \end{cases} \quad (4.6)$$

onde E_l^α é a energia no centro da banda com momento angular l , e α é o tipo de átomo na célula unitária. Para melhor acurácia nos resultados, podemos utilizar a base LAPW com orbitais locais. Essa nova consideração será melhor tratada na próxima seção.

4.3 LAPW com Orbitais Locais (LAPW + LO)

Neste formalismo, são utilizados energias de linearização distintas para os estados com mesmo l , mas diferentes números quânticos principais n (FÉLIX, 2013). Como já foi discutido a respeito da célula unitária no método APW, temos a divisão da célula unitária

em duas regiões, que aqui são a região **I** e região **II**; em ambas as regiões temos elétrons de valência. No entanto os elétrons "de caroço" devem estar apenas dentro das esferas (**I**). Existem ainda os elétrons do "semi-caroço" que possuem baixa valência, e por isso não é adequado utilizar o método LAPW para descrição desses casos. Com isso, em 1991, David Singh propõe o uso de orbitais locais no método LAPW. E desta forma, o modelo passa a ser chamado de método Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas com Orbitais Locais (Linear Augmented Plane Wave Local Orbits - LAPW + LO) (SINGH, 1991).

A ideia de Singh foi fazer uma combinação linear de duas funções radiais com duas energias diferentes: $E_{1,l}^\alpha$ e $E_{2,l}^\alpha$. Utilizando esse argumento, a nova função de onda do elétron fica

$$\phi_{l,m}^{\alpha,LO}(\vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad \vec{r} \in I, \quad (4.7)$$

onde os coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha$, $B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha$ e $C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha$ são determinados pelas condições de contorno (contínua e diferenciável na superfície da esfera) e que possua uma base normalizada. Um orbital local possui valor nulo na região intersticial e em outros átomos, sendo definido para valores particulares de l e m , apenas num determinado átomo α . $E_{2,l}^\alpha$ representam os estados de semi-caroço (FÉLIX, 2013). A adição dos orbitais locais aperfeiçoa o método LAPW, como também, o conjunto de base aumenta adicionando os estados p e d .

4.4 O Método FP-LAPW

Baseado no formalismo APW, o método do Potencial Total de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (Full Potential Linear Augmented Plane Wave - FP-LAPW) foi proposto por Jansen e Freeman no ano de 1984. Este método é um dos mais utilizados para realização de cálculos de primeiros princípios, destacando-se por ser um dos métodos com mais acurácia no tratamento das propriedades estruturais de sólidos cristalinos (FÉLIX, 2013) (JANSEN; FREEMAN, 1984).

Neste formalismo, o potencial $U(\vec{r})$ e a densidade $\rho(\vec{r})$ dentro da esfera são desenvolvidos em harmônicos esféricos; e na parte intersticial, $U(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r})$ são desenvolvidas em série de Fourier (FÉLIX, 2013), ou seja,

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha}, & \vec{r} \in II, \\ \sum_{l,m} U_{l,m}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \vec{r} \in I, \end{cases} \quad (4.8)$$

IUFCA BIBLIOTECA

e

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, & \vec{r} \in II, \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi'), & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (4.9)$$

Nesta seção apresentamos um formalismo que exige um grande esforço computacional para sua excussão. Deste modo é importante utilizarmos um conjunto de programas que possibilite a realização destes cálculos. Para isto, optamos em utilizar o pacote de programas embutidos no WIEN2k. Nesse pacote, podemos calcular a estrutura eletrônica dos sólidos com base na DFT. Os detalhes a respeito do WIEN2k serão tratados no próximo capítulo.

Capítulo 5

O WIEN2k

Desenvolvido pela Vienna University of Technology, o WIEN2k é um pacote computacional elaborado para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos. O WIEN2k se fundamenta na DFT e baseia-se no método FP-LAPW para resolver as equações de Kohn-Sham, podendo ainda realizar cálculos que consideram ou não efeitos relativísticos.

O WIEN2k foi escrito em linguagem FORTRAN 90, precisando ser executado e compilado através de um sistema operacional UNIX (LINUX). O acesso a esse pacote de programas pode ser através de uma interface w2web, ou de maneira mais ágil, através de linhas de comando. Os programas que compõem o WIEN2k se interligam por meio dos scripts C-Shell (BLAHA et al., 2001). Como a execução dos cálculos utilizando esse pacote de programas exige muito tempo de processamento, o mesmo não é indicado para cálculos de sistemas com muitos átomos. Desta forma, é indicado instalar o WIEN2k em máquinas com alta capacidade de processamento, podendo-se acessar essas máquinas remotamente, mesmo utilizando o sistema operacional Windows, através de um programa auxiliar Bitwise SSH Client (FÉLIX, 2013).

Além da precisão, um outro fator relevante para o uso desse pacote de programas é a quantidade de propriedades que podemos calcular. Com o WIEN2k, podemos estudar as seguintes propriedades: Densidade de estados, densidade eletrônica, densidades de spins, 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 e superfícies de Fermi.

Os cálculos podem ser realizados de duas maneiras, empírica, que utiliza dados já conhecidos experimentalmente e que vão servir para acelerar o processo de minimização, e aproximação do sistema com um sistema real. Ou através de um processo *ab-initio*. Para iniciar os cálculos precisamos criar um arquivo de entrada, que possuir informações básicas a respeito do material em estudo. Em seguida, é realizada a inicialização do processo autoconsistente, que compreende uma série de cálculos iniciais que geram as informações

necessárias para dar início ao processo de autoconsistência apropriadamente. Em seguida, inicia-se o processo autoconsistente, e por fim, o cálculo das propriedades desejadas. Os detalhes a respeito de cada etapa serão apresentados a seguir.

5.1 O Arquivo de Entrada

Neste arquivo, chamado de arquivo **struct** (por exemplo **graphene.struct**) introduzimos as informações básicas a respeito da estrutura do sistema e os dados característicos do elemento que vamos estudar, como mostra a figura 5.

```

1 Grafeno Deslocado bilayer
2 H          65
3          RELA
4 18.614028 18.614028 20.000000 90.000000 90.000000 120.000000
5 ATOM -1: X=0.16667798 Y=0.08332114 Z=0.95736479
6          MULT= 1          ISPLIT= 8
7 C          NPT= 781 R0=0.00001000 RMT= 1.2000 Z: 6.00000
8 LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
9                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
10                  0.0000000 0.0000000 1.0000000
11 ATOM -2: X=0.41645568 Y=0.083320303 Z=0.95792155
12          MULT= 1          ISPLIT= 8
13 C          NPT= 781 R0=0.00001000 RMT= 1.2000 Z: 6.00000
14 LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
15                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
16                  0.0000000 0.0000000 1.0000000

```

Figura 5 – Exemplo de um arquivo de entrada.

Na figura 5, temos um arquivo de entrada que foi utilizado neste trabalho, onde nele colocamos as seguintes informações:

Linha 1 - Nome do elemento ou composto (Grafeno Deslocado bilayer).

Linha 2 - Tipo de rede de Bravais (H - hexagonal), número de átomos não equivalentes na célula unitária (65).

Linha 3 - Se o cálculo é relativístico (**RELA**) ou não relativístico (**NRELA**).

Linha 4 - Parâmetros de rede a , b e c em unidades de Bohr, e os ângulos α , β e γ em graus.

Linha 5 - São as posições espaciais do átomo em coordenadas fracionárias da célula cristalina X , Y e Z . Para cada átomo da estrutura essa linha deve ser reescrita.

Linha 6 - Temos o parâmetro **MULT** que identifica os átomos equivalentes para cada tipo de átomo. O parâmetro **SPLIT** determina o tipo de simetria para projetar a carga para cada orbital lm e é determinado automaticamente pelo programa **SIMMETRY**.

Linha 7 - Identifica a espécie do átomo e o número de pontos na rede radial (parâmetro **NTP**), o primeiro ponto da rede radial (**R0**), o raio da esfera atômica (**RMT**) e o número atômico (**Z**).

Linha 8 à 10 - Apresenta 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**.

Linha 11 à 16 - São análogas as descrições das linhas de 5 à 10, que se repete para cada átomo da célula unitária.

5.2 Inicialização

Com o arquivo de entrada pronto, podemos realizar a inicialização dos cálculos executando uma série de programas iniciais presentes num script chamado `init_lapw` (BLAHA et al., 2001). Nesse processo são gerados arquivos necessários ao cálculo principal.

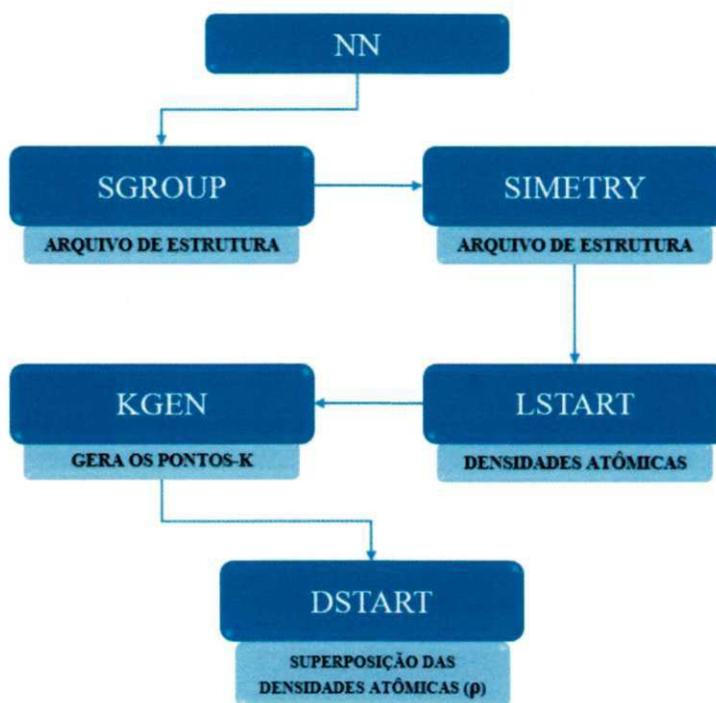


Figura 6 – Sequência da geração dos dados de entrada para o ciclo autoconsistente.

A figura 6 mostra a sequência de execução e o nome de cada um desses programas que são executados pelo script `init_lapw`. Logo em seguida, listamos a função de cada um deles.

Programa NN: Realiza o cálculo da distância entre os vizinhos mais próximos para cada átomo presente no arquivo de entrada e compila-o para depurar os erros. Analisa se os átomos foram especificados corretamente e se está ocorrendo a sobreposição das esferas atômicas. Se existir algum erro, é enviada uma mensagem ao usuário informando o problema e um novo arquivo é gerado automaticamente com uma sugestão de solução, ficando a cargo do usuário decidir usar a sugestão ou não. Por sua vez, a sequência de arquivos é:

- **Arquivos de entrada:** `arquivo.struct`.
- **Arquivos de saída:** `arquivo.outputnn`.
- **Opcional:** `arquivo.struct_nn`.

Programa SGROUP: Determina o grupo espacial da estrutura em estudo e contribui para encontrar qual a melhor configuração da célula unitária, onde a sequência de arquivos é:

- **Arquivos de entrada:** `arquivo.struct`.
- **Arquivos de saída:** `arquivo.outputsgroup`, `arquivo.struct_sgroup`.

Programa SIMMETRY: A partir das informações das posições atômicas e tipo de rede cristalina, este programa é responsável por gerar as operações de simetria do grupo espacial, define o grupo pontual dos sítios atômicos e estabelece as matrizes de rotação locais. Aqui, a sequência de arquivos é:

- **Arquivos de entrada:** `arquivo.struct`.
- **Arquivos de saída:** `arquivo.outputs`, `arquivo.struct_st`.
- **Opcional:** `arquivo.in2_st`.

Programa LSTART: Resolve a equação de Kohn-Sham relativisticamente para um átomo, gerando uma densidade atômica que é usada no **DSTA RT** e que posteriormente será utilizada no ciclo autoconsistente. Define de que modo os diferentes orbitais serão tratados nos cálculos da estrutura de bandas e alguns arquivos importantes para realização do ciclo autoconsistente. O arquivo de entrada `arquivo.inst` traz a distribuição eletrônica de cada átomo não equivalente presente na célula unitária. Novamente, temos uma sequência de arquivos:

- **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.sigma`, `arquivo.vsp_st` e `arquivo.vspdn_st`.

Programa KGEN – É responsável por gerar uma malha de pontos k na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin, com a seguinte sequência de arquivos:

- **Arquivos de entrada:** `arquivo.struct`.
- **Arquivos de saída:** `arquivo.outputkgen`, `arquivo.klist`, `arquivo.kgen`.

Programa DSTART – Produz uma densidade eletrônica cristalina inicial (`arquivo.clmsum`), através da superposição das densidades eletrônicas atômicas (`arquivo.rsp`) obtidas no **LSTART**. Por sua vez, essa nova densidade é utilizada no processo autoconsistente que será iniciado. Caso a estrutura em estudo precise de um cálculo com spin polarizado, este programa é executado separadamente para a densidade de carga com spins up e spins down, com a seguinte sequência de arquivos:

- **Arquivos de entrada:** `arquivo.struct`, `arquivo.rsp(up)`, `arquivo.in0`, `arquivo.in1`,

arquivo.in2.

- Arquivos de saída: arquivo.outputd, arquivo.clmsum(up), arquivo.in0_std, ds-tart.error.

Após a realização desse processo de inicialização, já temos todos os dados necessários para iniciar o processo autoconsistente que pode ser considerado a etapa mais demorada do estudo.

5.3 Processo Autoconsistente

A partir dos dados do arquivo de entrada e dos arquivos gerados no processo de inicialização, podemos dar início ao ciclo autoconsistente, que se inicia a partir do script *run_lapw* ou *runsp_lapw* (para o caso do cálculo ser spin polarizado). A sequência de execução do pacote de programas contidos no processo autoconsistente é mostrado na figura 7. Em seguida também detalhamos o que cada etapa do programa.

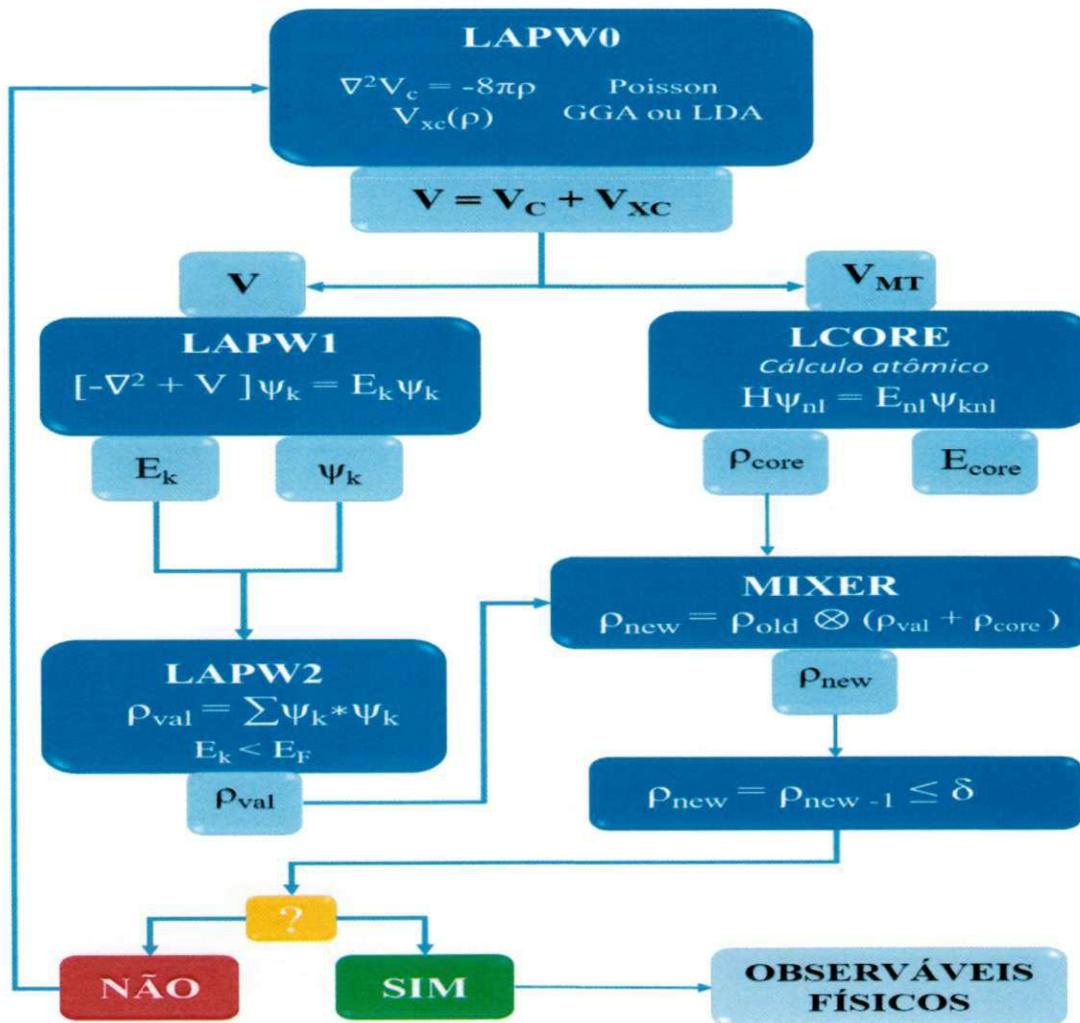


Figura 7 – Sequência do ciclo autoconsistente no código WIEN2k.

Programa LAPW0: Produz um potencial com base na densidade eletrônica inicial dada no **DSTART**, usando a equação de Poisson.

Programa LAPW1: Constrói o hamiltoniano e calcula os autovalores e autovetores utilizando um processo de diagonalização de matrizes (esta parte pode ser considerada a mais demorada).

Programa LAPW2: Realiza o cálculo da energia de Fermi e define a nova densidade de carga eletrônica, podendo ainda calcular as cargas parciais para cada estado, o que posteriormente é útil para construir o gráfico da estrutura de bandas.

Programa LCORE: Calcula os autovalores dos estados de caroço e suas correspondentes densidades de carga.

Programa MIXER: Combina a densidade eletrônica inicial e a final, que são produzidas a partir da soma das densidades eletrônicas de caroço, semi-caroço e valência, para definir uma nova densidade eletrônica para ser usada na próxima interação até obter um valor de convergência desejado.

Quando o cálculo converge, ou seja, quando obtemos a densidade eletrônica do estado fundamental, podemos salvar o cálculo e obter as propriedades do sistema no estado fundamental.

Capítulo 6

Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomo de C e N

A bicamada de grafeno (Graphene Bileayer - BLG) e sua monocamada (Graphene Monolayer - MLG) continuam a ser o foco de investigação de diversos pesquisadores. A bicamada de grafeno se destaca por possuir propriedades eletrônicas semelhantes ao grafeno monocamada, pois ambos possuem o gap nulo, os orbitais π ortogonais aos planos de grafeno são os responsáveis por suas propriedades eletrônicas (??). No entanto a bicamada de grafeno e a monocamada de grafeno apresentam uma diferença crítica. A *MLG* apresenta uma relação linear na dispersão de energia, em que os transportadores de energia podem ser descritos como Fermions de Dirac sem massa, enquanto a *BLG*, onde duas monocamadas se combinam através de um empilhamento Bernal, ocorre uma dispersão parabólica de energia em ambas as bandas de valência e de condução, resultando em transportadores com massa diferente de zero (GONG et al., 2010).

A característica que vem se destacando na bicamada de grafeno é a vulnerabilidade da sua banda proibida. Para alterarmos essa característica, podemos utilizar a dopagem química de átomos na bicamada de grafeno e provocar uma diferença de potencial eletrostático entre as monocamadas, conseqüentemente, ocorre a abertura de um gap de energia (MAO; ZHONG, 2008) (YU; STEWART; TIWARI, 2008). Medidas utilizando a técnica de *angle resolved photoemission* (ARPES) confirmaram essa abertura no grafeno bicamada dopado com potássio epitaxialmente em *SiC*. Medidas de espectroscopia de infravermelho também detectou uma lacuna semelhante na bicamada de grafeno eletrostaticamente conectado (KUZMENKO et al., 2009) (NICOL; CARBOTTE, 2008). Desta forma, podemos criar possibilidades de utilizar a bicamada de grafeno em equipamentos baseados na nanoeletrônica. Recentemente, a supressão de fortes ruídos em dispositivos com bicamadas de grafeno tem sido relatada, que oferece excitantes oportunidades para o BLG em aplicações de baixo ruído (LIN; AVOURIS, 2008). De modo geral, BLG com as suas propriedades peculiares ocupa uma posição insubstituível em campos relacionados ao

grafeno e atrai cada vez mais interesse de pesquisa.

Para abrirmos um gap de energia na bicamada de grafeno, precisamos inserir átomos entre as monocamadas, e deste modo causar uma diferença de potencial eletrostático na bicamada. Para isso, vamos utilizar dois tipos de átomos, o carbono e o nitrogênio. Os átomos de C e N possuem características semelhantes, como a abundância deles na natureza e serem não-metais, por exemplo. Devido a distribuição dos elétrons, o carbono pode realizar quatro ligações covalentes e o nitrogênio três ligações covalentes. Deste modo, as chances de o C e o N realizarem ligações covalentes com as monocamadas são significativas, contribuindo assim com a rigidez da estrutura. Colocamos em teste então esses dois elementos junto com a bicamada de grafeno. E aqui, vamos apresentar as propriedades eletrônicas através da análise da densidade de estados, estrutura de bandas e densidade eletrônica. E por conseguinte, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria Funcional da Densidade, da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno intercalada com átomos de C e N, utilizando o método Potencial Total de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas, que está inserido nos códigos computacionais do WIEN2k.

6.1 O Grafeno e sua Bicamada

O grafeno é um alótropo do carbono que apresenta uma geometria planar (2D), onde os carbonos se ligam formando um rede hexagonal (NOVOSELOV et al., 2004). Devido a essa geometria e a algumas propriedades que serão discutidas em nossos resultados, este material cria uma ponte entre a física da matéria condensada e a eletrodinâmica quântica (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008).

A figura 8(a) apresenta a estrutura do grafeno visto de cima. Temos que os carbonos que compõem o grafeno formam ângulos de ligação de 120 graus, realizam ligações covalentes do tipo σ , o que caracteriza a sua alta rigidez. Possuindo hibridização sp^2 , o orbital p_z (perpendicular ao plano do grafeno) é associado ao transporte eletrônico do material (FÉLIX, 2013). Temos ainda que o grafeno possui característica de um semimetal, ou semicondutor de *gap* nulo.

A bicamada de grafeno consiste no empilhamento de duas monocamadas de grafeno. Para esse empilhamento pode ser utilizado o empilhamento Bernal (GONG et al., 2010). A dopagem química pode ser uma maneira natural de se obter o *gap* mais significativo, que pode variar de zero a valores típicos de semicondutores convencionais, como o silício (MCCANN, 2006) (CASTRO et al., 2007). Deste modo, as investigações a respeito das propriedades eletrônicas e magnéticas da BLG são importantes para futuras aplicações deste material em diversas áreas, como na nanotecnologia, por exemplo (MAO; ZHONG, 2008).

6.1.1 Estrutura Cristalina

Quando os átomos de um determinado material, ou de uma molécula, organizam-se de maneira periódica, dizemos que este material é um cristal. Para definirmos o quanto se repete esse arranjo, precisamos definir um conjunto de vetores unitários, que irão descrever a célula unitária primitiva do cristal. Essa célula unitária é uma unidade básica, pois através dela podemos apresentar uma descrição da estrutura do cristal como um todo.

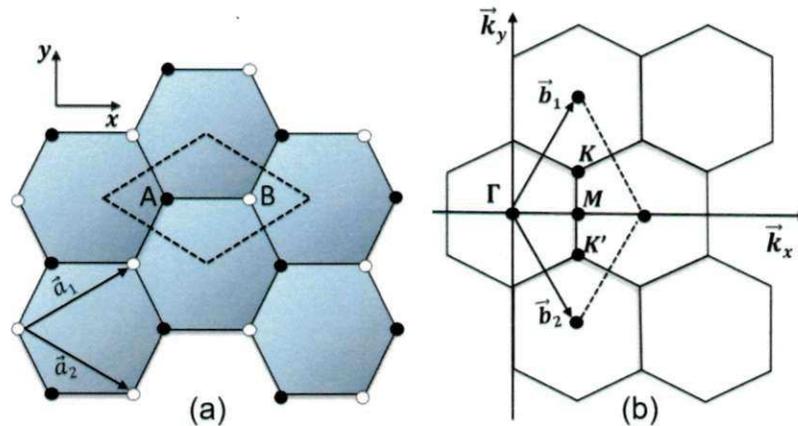


Figura 8 – Estrutura cristalina do grafeno monocamada: (a) A linha tracejada representa a célula unitária da rede cristalina do grafeno, com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B. E \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores primitivos da rede real. (b) Representação da primeira zona de Brillouin, com os vetores primitivos do espaço recíproco, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e dos pontos de alta simetria, Γ , M e K .

Para o caso do grafeno, que possui uma distância interatômica entre os carbonos de 1,42 Å, e apresenta uma geometria hexagonal, temos que a célula unitária pode ser definida como uma rede triangular, que possui dois átomos de carbono por célula unitária, como mostra a figura 8(a) (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Os vetores da rede real que compõem a célula unitária são descritos por

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \quad (6.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y}. \quad (6.2)$$

De acordo com a figura 8, os vetores do espaço recíproco podem ser definidos por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y, \quad (6.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{k}_x - \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y. \quad (6.4)$$

Os vetores do espaço real e recíproco são relacionados por

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (6.5)$$

onde δ_{ij} é a função delta de Kronecker que assume valor nulo se $i \neq j$ e é igual a 1 se $i = j$.

A célula unitária do grafeno no espaço recíproco, conhecida como primeira zona de Brillouin é definida por um hexágono com os pontos de alta simetria Γ , M e K , como mostra a figura 8(b) (FÉLIX, 2013).

Na próxima seção, vamos apresentar o estudo realizado a respeito da bicamada de grafeno dopado com átomos de N e C.

6.2 Parâmetros Estruturais e Posicionamento dos Átomos de C e N

A bicamada de grafeno que utilizamos se constitui de uma super-célula 4x4, composta por 65 átomos. Utilizamos a super-célula com tais dimensões para garantir que não ocorra interação entre os átomos intercalados, visto que a célula unitária é periódica. A BLG é formada por duas monocamadas de grafeno no qual uma das camadas está rotacionada 180° em relação a outra, modelo conhecido como empilhamento Bernal A-B, figura 9. As monocamadas são compostas cada uma por 32 átomos de carbono ligados formando uma rede hexagonal, e entre as monocamadas, intercalamos para um dos cálculos um átomo N e para o outro cálculo um átomo C. Os cálculos realizados são spinpolarizados.

Os parâmetros de rede empregados foram $a = b = 9.85 \text{ \AA}$. Usamos o parâmetro de corte $RK_{max} = 5$, ou acúmulo de fase (R é o menor raio de muffin-tin e K_{Max} é número de onda máximo do conjunto da base LAPW), para o potencial de troca e correlação usamos a aproximação Pbsol e na primeira zona de Brillouin temos 20 pontos-K. Com relação a otimização da geometria interna do nosso sistema, todas as coordenadas foram relaxadas até que as forças Hellmann-Feynman fossem inferiores à $0,01 \text{ eV \AA}^{-1}$.

A vista de cima do empilhamento Bernal do nosso sistema é mostrada na figura 9, onde a cor amarela representa a camada inferior e a vermelha representa a camada superior. Como podemos notar, a posição A da camada superior fica exatamente no centro do hexágono da camada inferior do grafeno. A posição B da camada superior coincide com a posição A_1 da camada inferior e a posição B_1 da camada inferior coincide exatamente com o centro do hexágono da camada superior. Para uma análise mais completa do nosso estudo vamos realizar três cálculos para cada átomo intercalados, visto que os átomos intercalados podem ocupar três locais diferentes, que chamamos Bridge (Bri), Top e Hollow (Hol). Como podemos notar na figura 9(b), na posição Bri , o átomo fica acima da ligação carbono-carbono da monocamada inferior. Na posição Top , o átomo fica acima

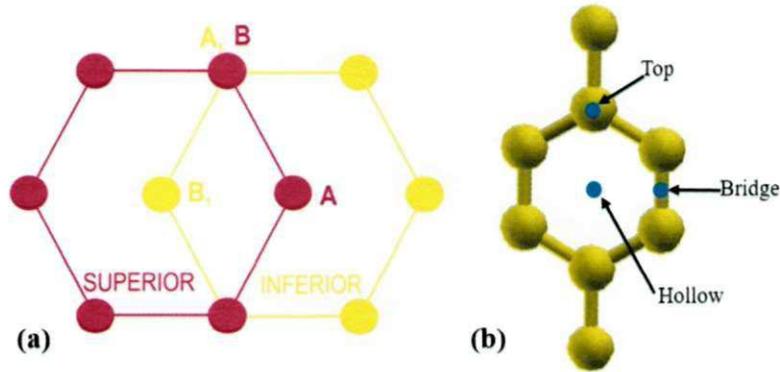


Figura 9 – (a) Empilhamento Bernal da bicamada de grafeno;(b) posição utilizadas para intercalar os átomos entre as monocamadas de grafeno.

do C da monocamada inferior. E por fim, na posição *Hol*, o átomo fica acima do centro do hexágono formado pela monocamada inferior. Podemos utilizar abreviação N_{Bri} , por exemplo, para indicar o sistema no qual o nitrogênio foi intercalado na posição Bridge.

6.3 Propriedades da Bicamada de Grafeno Intercalado com Átomos de C e N

Investigamos o comportamento da bicamada de grafeno intercalada com átomos de C e N, como já foi citado. Os cálculos foram realizados posicionando os átomos em três locais diferentes. E desta forma, podemos verificar qual a posição que apresenta a maior energia de ligação, que consequentemente será o estado fundamental do sistema. Esses dados são mostrados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Apresenta a energia de ligação do sistema (dE), a distância entre o átomo intercalado ao C mais próximo ($a_{C-átomo}$) e a distância entre as MLG após o átomo de N ou de C ser absorvido (Dis_{A-B}). Os resultados em vermelho são os obtidos da referencia (GONG et al., 2010). A posição mais estável está colocada entre colchetes.

| | C | | | N | | |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|-------------|
| | Top | Hol | [Bri] | Top | Hol | [Bri] |
| dE (eV) | 1.73 (1.31) | 1.50 (1.93) | 1.85 (1.86) | 0.50 (0.37) | — | 0.82 (1.45) |
| $a_{C-átomo}$ (Å) | 1.56 (1.46) | 1.52 (1.54) | 1.52 (1.49) | 1.45 (1.83) | — | 1.42 (1.43) |
| Dis_{A-B} (Å) | 4.19 (3.53) | 4.10 (3.39) | 4.32 (3.39) | 3.99 (3.62) | — | 4.10 (3.87) |

Na tabela 6.3, temos a energia de ligação do sistema (dE) que é calculada através da relação $dE = E_{BCP} + E_{ÁTOMO} - E_{TOTAL}$, onde E_{BCP} é a energia total da bicamada

de grafeno sem os átomos intercalados, E_{ATOMO} é a energia do átomo sozinho e E_{TOTAL} é a energia total do sistema da bicamada com o átomo intercalado e já ligado ao sistema. Também é apresentado na tabela 6.3, a distância dos átomos de N e C intercalados ao átomo de Carbono da monocamada mais próxima ($a_{C-\text{átomo}}$), como também o espaçamento entre as monocamadas dos sistemas C e N intercalado (Dis_{A-B}). A distancia entre as monocamadas da bicamada pura é de 3.34 Å (GONG et al., 2010).

Os estados fundamentais que têm maior energia de ligação estão colocados entre colchetes na tabela 6.3, onde a posição que favoreceu o surgimento da maior energia de ligação são os da posição bridge, figura 10, com uma energia de ligação 0.82 eV para o sistema N_{Bri} e 1.85 eV para C_{Bri} . Da literatura, (GONG et al., 2010) mostra-se que para o átomo de N a posição com maior estabilidade é o sistema N_{Bri} , com energia de ligação de 1.45 eV. No entanto para o sistema C intercalado, a posição para o estado fundamental é a posição C_{Hol} . Tal diferença no resultado do sistema C intercalado pode ter sido ocasionada pelo vácuo utilizado no eixo z (entre as bicamadas) serem distintos, onde em nosso estudo utilizamos um vácuo de 6.79 Å, ja na literatura o vácuo utilizado é de 16 Å.

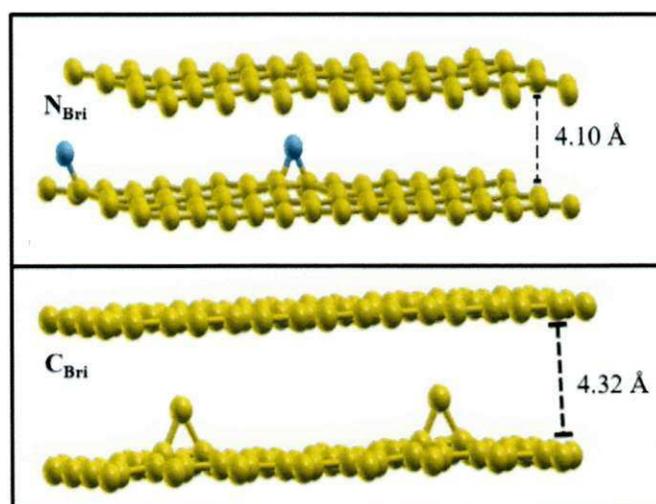


Figura 10 – Sistemas C_{Bri} e N_{Bri} com o átomo ja absorvido pela bicamada de grafeno.

O espaçamento entre as monocamadas para o N_{Bri} foi de 4.10 Å e o comprimento da ligação C-N é de 1.42 Å, indicando que ocorreu adsorção química em vez de adsorção física, pois o comprimento de ligação entre os átomos de C e N é menor do que o habitual de 1.47 Å (SHUSTERMAN, 2005). Nossos resultados condizem com a literatura, pois temos 1.43 Å para comprimento da ligação C-N e a distância de 3.87 Å entre as monocamadas (GONG et al., 2010).

Para o sistema C intercalado obtemos que a posição bridge também representa o estado fundamental do sistema. A distância do átomo C intercalado ao C mais próximo adsorvido quimicamente é de 1.52 Å e o espaçamento entre as MLG após o átomo de C ser absorvido é de 4.32 Å, que é um resultado próximo ao obtido na literatura (GONG

et al., 2010), de 1.49 Å para a distância do C intercalado ao C mais próximo da MLG. Temos uma distância de 3.39 Å para o espaçamento entre as monocamadas, que é uma diferença significativa, que novamente pode ter sido ocasionada pela diferença entre o vácuo utilizado em nosso estudo e o utilizado na literatura (GONG et al., 2010). Os dados a respeito do sistema N_{Hol} não são apresentados devido a energia de ligação obtida possuir repulsão, o que significa que o sistema não existe.

A seguir apresentaremos a densidade de estados, estrutura de bandas e densidade eletrônica dos sistemas N_{Bri} e C_{Bri} , que são as posições correspondentes aos estados fundamentais dos sistemas.

6.4 Sistema N_{Bri}

6.4.1 Densidade de Estados

Uma das propriedades que calculamos para o sistema N_{Bri} foi o número de estados por intervalo de energia que é representado através da densidade de estados, onde podemos obter informações a respeito da capacidade do material de conduzir, ou não, eletricidade. Essa caracterização é dada observando o nível de energia de Fermi (E_F), que é o mais alto nível de energia que os elétrons do sistema podem ocupar no estado fundamental.

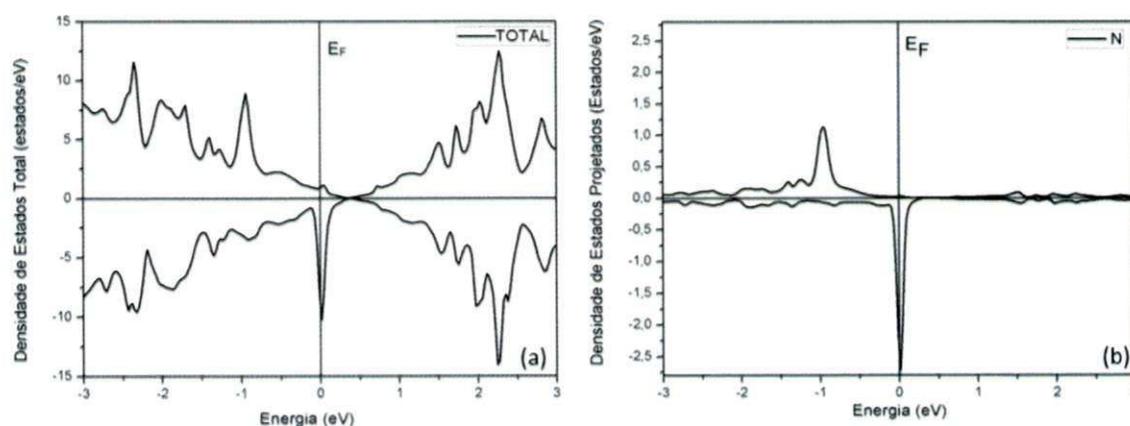


Figura 11 – (a) Densidade de estados total do sistema N_{Bri} ; (b) densidade de estados projetados sobre o átomo de N do sistema N_{Bri} . Energia de Fermi é representada pela origem da escala, ou seja $E_F = 0$.

Na densidade de estados total (DOS) do sistema N_{Bri} , observamos um pico muito estreito e agudo no nível de Fermi, contribuído pelos spins down, (figura 11(a)), que corresponde justamente aos níveis de impurezas que serão observadas na estrutura de banda na próxima seção. Com relação a densidade de estados projetados sobre o átomo de N (figura 11(b)), próximo ao nível de Fermi, observamos dois picos estreitos e agudos,

no qual um deles se localiza no nível de Fermi, que corresponde aos níveis de impureza plana e que domina as propriedades do N_{Bri} . Um forte magnetismo de Stoner do sistema N_{Bri} é originado pelo estado quase localizado próximo ao nível de Fermi, ocasionando um momento magnético de $0,72 \mu_B$, que é bem próximo do valor obtido na literatura $0,65 \mu_B$, (GONG et al., 2010). Na *PDOS* observamos outro pico estreito entre as energias de $-1 eV$ a $-0.5 eV$, no qual a banda de impureza correspondente é observada na estrutura de bandas.

6.4.2 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas pode apresentar informações a respeito do comportamento eletrônico do sistema. Podemos representar os elétrons de um átomo quando tratado isoladamente por níveis discretos. No entanto, quando utilizamos um conjunto de átomos, os níveis discretos formam as bandas de energia, que são os níveis de energias mais prováveis que os elétrons podem ocupar (FÉLIX, 2013). A análise da estrutura de bandas é realizada ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

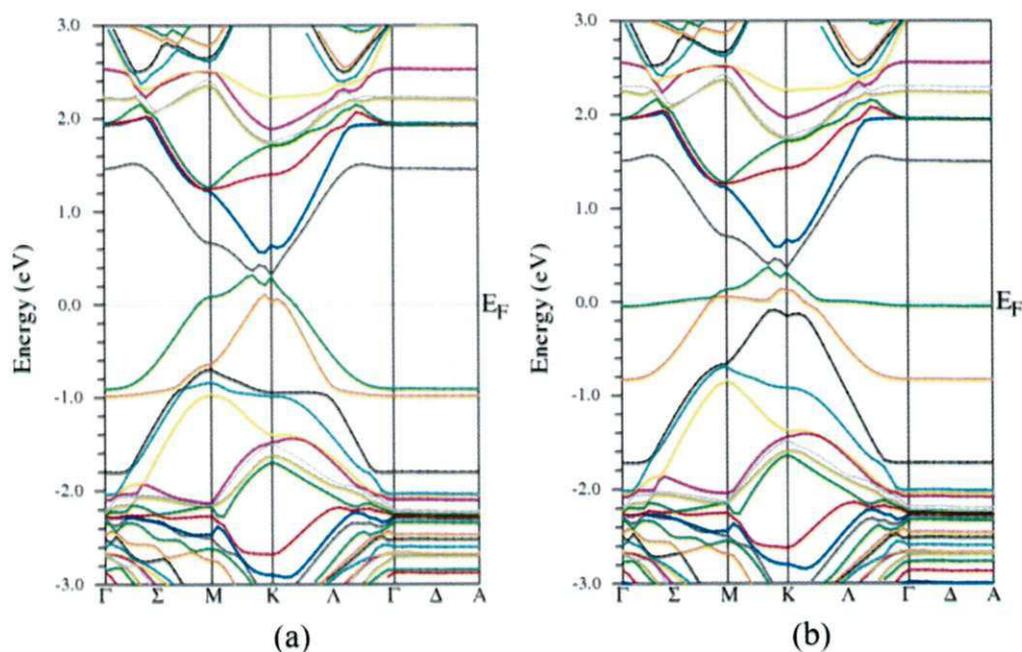


Figura 12 – (a) Estrutura de bandas de spin up do sistema N_{Bri} ; (b) estrutura de bandas de spin down do sistema N_{Bri} .

Observando os gráficos da estrutura de bandas de spin up e down do sistema N_{Bri} (figuras 12(a) e 12(b)), notamos que o nível de Fermi é deslocado para baixo, o que significa que a camada de grafeno sede elétrons ao átomo que foi adsorvido. Também observamos o surgimento de um gap de energia aberto, mas que é preenchido pela banda da impureza.

Ainda pelos gráficos da estrutura de bandas da figura 12, identificamos uma

dispersão parabólica da banda de energia, o que caracteriza o comportamento de partículas livres, como também mostra que a bicamada de grafeno não é fortemente perturbada pela interação do átomo de N intercalado. O deslocamento do nível de Fermi para baixo informa ainda que o nosso sistema se assemelha ao comportamento de um sistema metálico

6.4.3 Densidade Eletrônica

A densidade eletrônica possibilita compreender como os átomos de um cristal realizam as ligações e como os elétrons estão espalhados em torno deles.

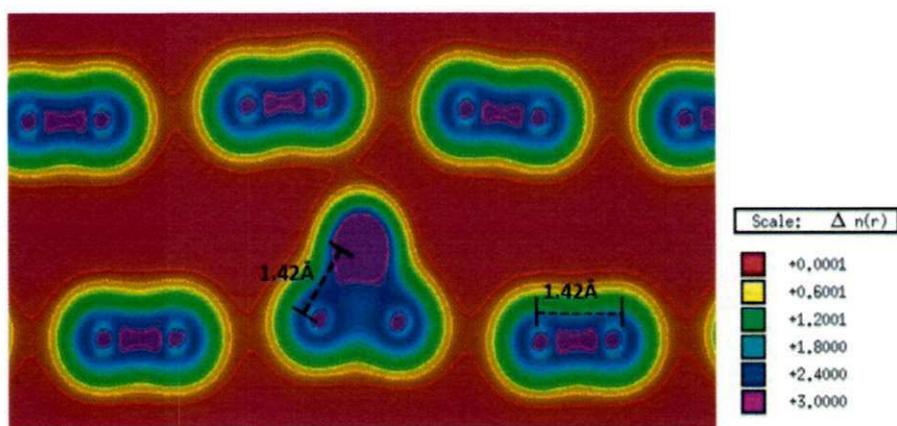


Figura 13 – Densidade eletrônica do sistema N_{Bri} na direção $(0, 0, 1)$, (Elétrons/ \AA^3).

A densidade eletrônica para o sistema N_{Bri} é apresentada na figura 13. Sabemos que no átomo de N faltam três elétrons, o qual irá receber elétrons de seus átomos de carbono adjacentes. O átomo de N mostrou possuir uma forte interação com a camada de grafeno inferior, pois a interação entre o átomo intercalado e a camada superior de grafeno é suficientemente fraca. Como já citamos, o átomo de N é adsorvido quimicamente pela monocamada de grafeno, realizando ligações covalentes com os átomos de carbono da monocamada inferior, cujo comprimento de ligação é de 1.42 \AA e é estável na posição "Bridge".

6.5 Sistema C_{Bri}

6.5.1 Densidade de Estados

A densidade de estado representa o número de estados por intervalo de energia, para o sistemas C_{Bri} , calculamos a densidade de estados total e projetados sobre o átomo de C intercalado, figura 14. calculamos também a densidade de estados projetados nos orbitais s , p , $s + p$ e ainda apresentaremos o cálculo sem considerar os spins (spinless).

Na figura 14, são mostradas a densidade de estados total e projetados do sistema C_{Bri} . Observamos na DOS, figura 14(a), três picos agudos próximos ao nível de energia de Fermi, dois contribuídos pelos spins up e um contribuído pelos spins down, no qual um desses picos ficam sobre o nível de energia de Fermi, que como ja foi citado é o nível de energia mais alto ocupado pelos elétrons. Este pico que é observado sobre o nível de Fermi corresponderá a banda de impureza que é observada na estrutura de bandas na próxima seção.

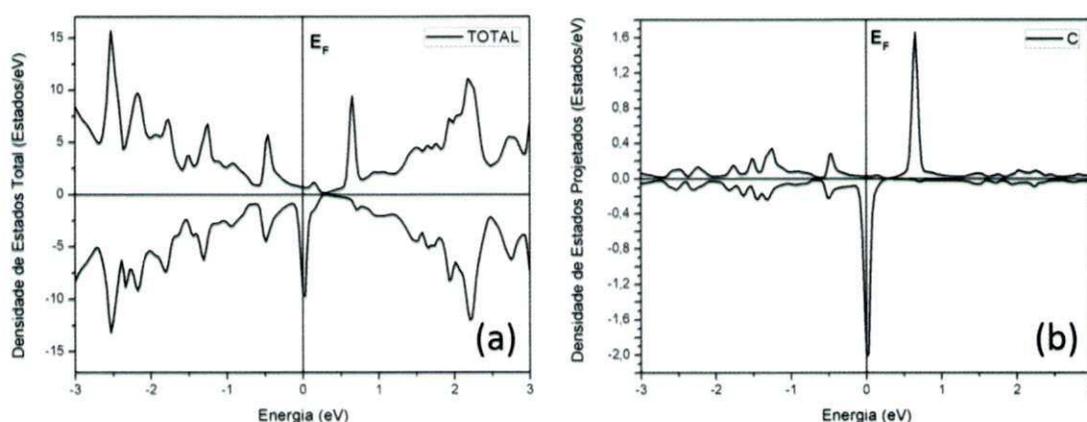


Figura 14 – (a) Densidade de estados total do sistema C_{Bri} ; (b) densidade de estados projetados sobre o átomo de C do sistema C_{Bri} .

Na densidade de estados projetados sobre o átomo de carbono intercalado, figura 14(b), observamos dois picos estreitos e agudos próximos ao nível de Fermi, no qual um deles se localiza bem acima do nível de Fermi. Deste modo, o átomo intercalado possui um domínio significativo sobre as propriedades eletrônicas do sistema. Com relação ao momento magnético, tanto a bicamada quanto o átomo intercalado tornam-se magnéticos.

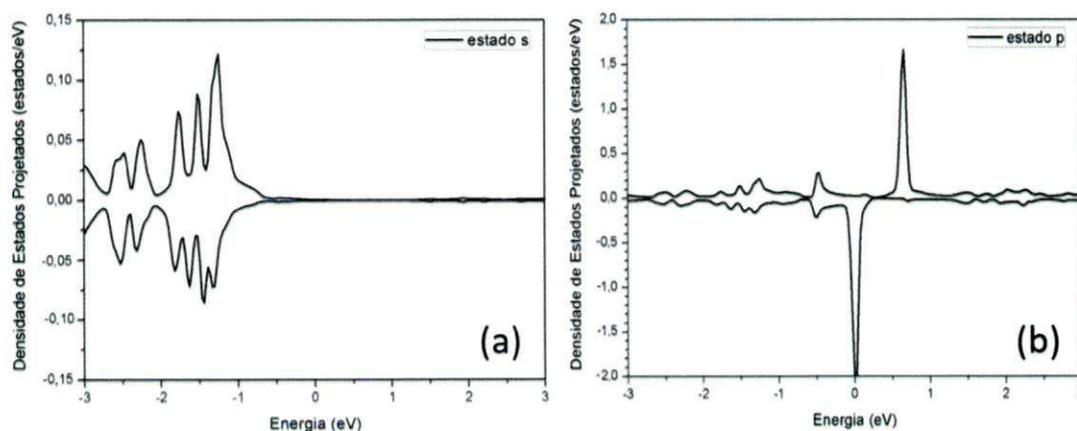


Figura 15 – (a) Densidade de estados projetados sobre o orbital s do sistema C_{Bri} ; (b) densidade de estados projetados sobre o orbital p do sistema C_{Bri} . Energia de Fermi é representada pela origem da escala, ou seja $E_F = 0$.

Na figura 15, trazemos ainda informações sobre o sistema C_{Bri} através da densidade de estados projetados sobre os estados s , p . Já na figura 16, temos a soma dos estados $s + p$ e o cálculo da densidade de estados sem levar em consideração os spins dos elétrons. Podemos observar pela figura 15(b) que o transporte eletrônico é contribuído essencialmente pelo orbital p , o que indica uma hibridização sp^3 , pois na figura 15(a), que representa a densidade de estados projetados o orbital s , não observamos picos próximos ao nível de Fermi.

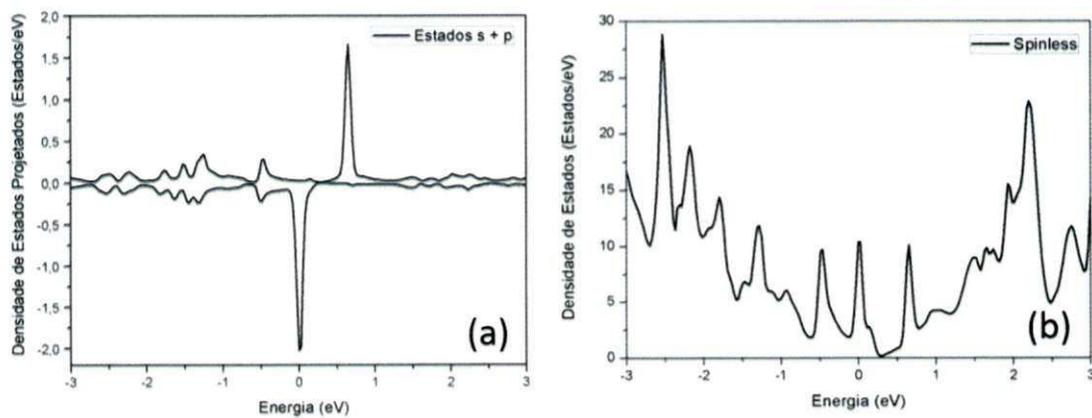


Figura 16 – (a) soma da projeção da densidade de estados dos orbitais s e p ; (b) densidade de estados para o cálculo spin não polarizado. Energia de Fermi é representada pela origem da escala, ou seja $E_F = 0$.

A figura 16(a) representa a soma dos estados $s + p$, e logo possui picos próximos ao nível de Fermi fornecidos pelos orbitais p . Finalmente a 16(b) representa a densidade de estados para o cálculo sem considerar os spins, e nesta também observamos picos sobre o nível de Fermi. Mas este estado de spin não-polarizado não é o estado fundamental. Quando o grau de liberdade do spin é levado em consideração, o pico muito forte não magnético será dividido em dois picos magnéticos e a energia do sistema será reduzida.

6.5.2 Estrutura de Bandas

Na figura 17(a), temos a estrutura de bandas de spin up e na figura 17(b) spin down do sistema C_{Bri} . Observamos neste sistema o nível de Fermi, que também é deslocado para baixo, ainda surge um gap de energia de 0.6 eV , mas que é preenchido por bandas de impureza.

Podemos confirmar a existência desse gap de energia ao observar os estados de impureza produzidos pela densidade de estados, figura 14, onde observamos picos no entorno do nível de Fermi.

UNICAMP

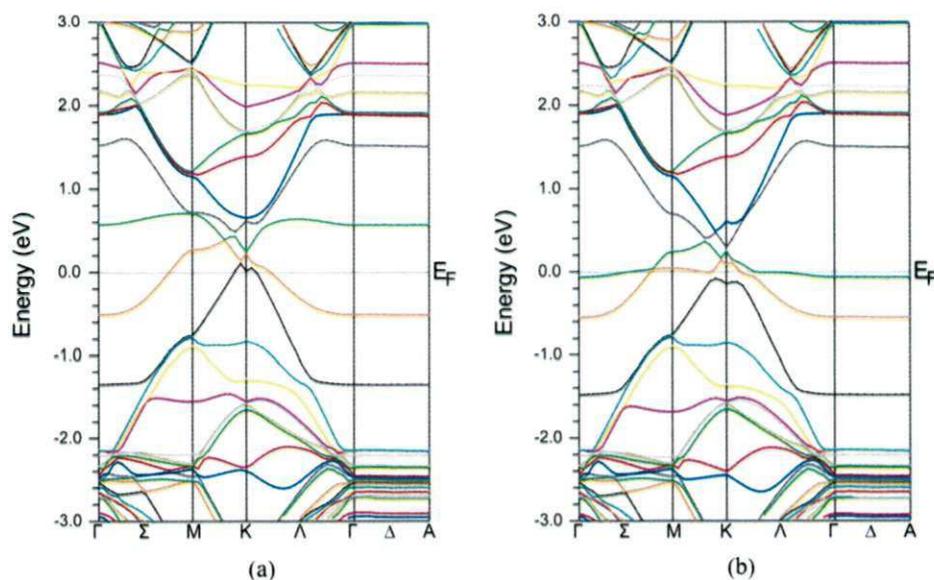


Figura 17 – (a) Estrutura de bandas de Spin up do sistema C_{Bri} ; (b) estrutura de bandas de Spin down do sistema C_{Bri} .

6.5.3 Densidade eletrônica

Para o sistema C_{Bri} observamos na densidade eletrônica, figura 18, que o átomo de carbono intercalado ao sistema realiza ligações covalentes com a monocamada de grafeno inferior, interagindo fracamente com a monocamada de grafeno superior, e deste modo a interação do átomo intercalado com a monocamada de grafeno inferior indica que ocorreu uma adsorção química.

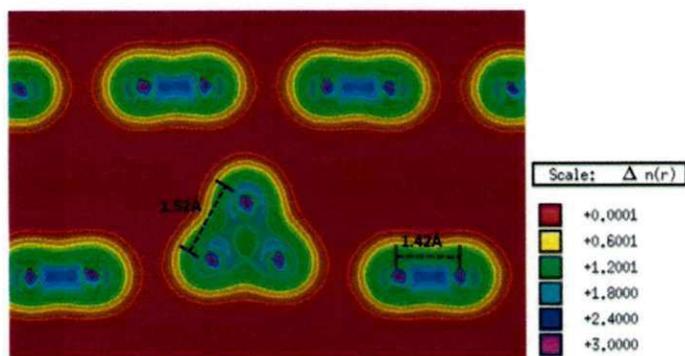


Figura 18 – Densidade eletrônica do sistema C_{Bri} na direção $(0, 0, 1)$, (Elétrons/ \AA^3).

Temos ainda que comprimento de ligação entre o átomo intercalado e o carbono mais próximo da monocamada inferior é de 1.52 \AA , ou seja, a distância de ligação entre esses átomos é maior do que a habitual de 1.42 \AA (GONG et al., 2010). Observamos que mesmo com esse alongamento da distancia de ligação, ainda temos uma ligação covalente extremamente rígida.

Capítulo 7

Conclusão

O uso do método dos cálculos de primeiros princípios e simulações computacionais vem se tornando comum no estudo de sistemas quânticos. Realizamos inicialmente neste trabalho uma revisão teórica, apresentando os principais elementos que compõem a Física Moderna. Onde temos, em 1926 a famosa equação de Schroedinger, que foi a principal equação usada para explicar o princípio da dualidade onda-partícula, surge também o problema quântico envolvendo muitos corpos, que como vimos não possui solução analítica a menos que seja utilizada algum tipo de aproximação.

Aproximação utilizada para tentar resolver o problema quântico de muitos corpos, ficou conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, onde a partir dela foi possível desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear. Porém essa aproximação não era capaz de descrever o fenômeno por completo, e assim precisamos recorrer a novas aproximações. Afim de solucionar a limitação da aproximação proposta por Born e Oppenheimer, surgiu o método de Hartree-Fock e a Teoria Funcional da Densidade, que consiste em um novo conjunto de aproximações, que visam a solução de problemas quânticos, com uma ótima acurácia. Em nossa revisão vimos também o método FP-LAPW, método esse implementado pelo pacote de programas que compõem o WIEN2k. Com o intuito conseguir a abertura de um gap de energia na bicamada de grafeno, intercalamos o C e N em nosso sistema.

Neste trabalho, fizemos cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno intercalado com átomos de C e N, baseado na DFT, utilizando o método FP-LAPW, inseridos nos códigos do WIEN2k.

Observamos que mesmo intercalando os átomos de C e N, no intermédio da bicamada de grafeno, em três posições distintas (*Bridge*, *Hollow* e *Top*), os mesmos vão ser absorvidos pela monocamada inferior, interagindo fracamente com a monocamada superior, resultando numa diferença de potencial eletrostático entre as camadas. Pela densidade eletrônica podemos confirmar que os átomos intercalados realizam ligações do tipo σ (covalentes) com a monocamada inferior, o que comprova a rigidez do material. Também utilizamos em nosso estudo uma super-célula 4x4 para que não ocorra interações

entre os átomos intercalados quando a célula se replicar.

Com base na energia de ligação do sistema (maior energia), temos que tanto o sistema N_{Bri} quanto o sistema C_{Bri} mostraram ser o mais estável, e desta forma a posição *bridge* demonstrou ser o estado fundamental dos sistemas, onde a energia de ligação do N_{Bri} foi 0.82 eV e no C_{Bri} 1.85 eV. Na densidade de estados observamos que para o sistema N_{Bri} é induzido um magnetismo de Stoner produzidos pelos estados localizados próximo ao nível de Fermi, ocasionando um momento magnético de 0.72 μ_B , que é bem próximo do valor obtido na literatura 0.65 μ_B . Na *PDOS* temos que em ambos os sistemas os orbitais *p* são os responsáveis pela dinâmica eletrônica dos sistemas.

Através da estrutura de bandas, em ambos os sistemas, observamos que surge um gap de energia com vários de estados de impureza. O surgimento de um momento magnético é observado em ambos os sistemas porém, para o sistema N_{Bri} o momento magnético é proporcionado essencialmente pelo átomo de N, enquanto que no sistema C_{Bri} , o momento magnético é proporcionado pelo átomo de carbono intercalado e pela bicamada de grafeno. Com valores em torno de ... no sistema C_{Bri} .

Ainda pela estrutura de bandas, observa-se também que o nível de Fermi é deslocado para baixo, e isto ocorre devido à transferência de cargas da monocamada de grafeno para os átomos de C e N. O deslocamento do nível de Fermi para baixo é comparado ao comportamento de um sistema metálico, ou seja, a bicamada sem átomos intercalados apresenta um gap de energia nulo. No entanto ao introduzir átomos no sistema ocorre o surgimento do deslocamento do nível de Fermi para baixo, de modo que o sistema passa ter um comportamento de semi-metal para um comportamento metálico.

Referências

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- BLAHA, P. et al. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, Technical Universität Wien Austria, 2001.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- BOUKHVALOV, D.; KATSNELSON, M. Tuning the gap in bilayer graphene using chemical functionalization: density functional calculations. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 8, p. 085413, 2008.
- CASTRO, E. V. et al. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Physical Review Letters*, APS, v. 99, n. 21, p. 216802, 2007.
- EISBERG, R.; RESNICK, R.; BROWN, J. Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles. *Physics Today*, v. 39, p. 110, 1986.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927.
- FÉLIX, I. D. M. *Estudo de Estrutura Eletrônica do Grafeno e do Grafeno Hidratado*. type, 2013.
- FRAZÃO, N. F. *Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios*. type, 2009.
- GONG, S. et al. First-principles investigation of bilayer graphene with intercalated c, n or o atoms. *Journal of physics. Condensed matter*, Institute of Physics, v. 22, n. 24, 2010.
- GUSTAVO, L. *Estudo da Estrutura Eletrônica de Grafeno - Cobre*. type, 2015.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 01, p. 89–110.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- JANSEN, H.; FREEMAN, A. J. Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten. *Physical Review B*, APS, v. 30, n. 2, p. 561, 1984.

- KUZMENKO, A. et al. Infrared spectroscopy of electronic bands in bilayer graphene. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 11, p. 115441, 2009.
- LEE, I.-H.; MARTIN, R. M. Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids. *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 12, p. 7197, 1997.
- LIN, Y.-M.; AVOURIS, P. Strong suppression of electrical noise in bilayer graphene nanodevices. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 8, p. 2119–2125, 2008.
- MAO, Y.; ZHONG, J. Structural, electronic and magnetic properties of manganese doping in the upper layer of bilayer graphene. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 20, p. 205708, 2008.
- MCCANN, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 16, p. 161403, 2006.
- NICOL, E.; CARBOTTE, J. Optical conductivity of bilayer graphene with and without an asymmetry gap. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 15, p. 155409, 2008.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- REIS, J. A. A. d. S. et al. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo. 2015.
- SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.
- SHUSTERMAN, A. *Bond distance trends*. 2005. Acesso em: 1 jun. 2016. Disponível em: <http://www.reed.edu/chemistry/roco/Geometry/bond_distances.html>.
- SINGH, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 8, p. 6388, 1991.
- SLATER, J. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, APS, v. 51, n. 10, p. 846, 1937.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 05, p. 542–548.
- WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- YU, E.; STEWART, D.; TIWARI, S. Ab initio study of polarizability and induced charge densities in multilayer graphene films. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 19, p. 195406, 2008.