



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Educação e Saúde
Unidade Acadêmica de Física e Matemática
Curso de Licenciatura em Física

Nallyson William Santos Oliveira

**Estudo da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno
rotacionada e intercalada com o átomo de Li**

Cuité-PB
Maio de 2021

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Educação e Saúde
Unidade Acadêmica de Física e Matemática
Curso de Licenciatura em Física

Nallyson William Santos Oliveira

Estudo da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com o átomo de Li

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Física e Matemática, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

Cuité-PB
Maio de 2021

O48e	<p>Oliveira, Nallyson William Santos.</p> <p>Estudo da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com o átomo de Li. / Nallyson William Santos Oliveira. - Cuité, 2021.</p> <p>64 f.: il. color.</p> <p>Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2021.</p> <p>"Orientação: Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier".</p> <p>Referências.</p> <p>1. Física. 2. Grafeno. 3. Bicamada de Grafeno. 4. Supercondutividade. 5. Padrão de Moiré. 6. Átomo de Li. I. Javier, Luis Alberto Terrazos. II. Título.</p> <p>CDU 53(043)</p>
------	---

Nallyson William Santos Oliveira

Estudo da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com o átomo de Li

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Física e Matemática, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Aprovado em 29 de Maio de 2021.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier
Orientador - UFCG/CES

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão
Membro - UFCG/CES

Prof. Dr. Joseclécio Dutra Dantas
Membro - UFCG/CES

Prof. Dr. Heron Neves de Freitas
Suplente - UFCG/CES

*Aos meus pais, Lindaci e Naidio, por todo
seu amor e apoio. Aos meu avós maternos,
Manoel e Valdecir, por sempre acreditarem
em seu primeiro neto.*

Agradecimentos

Agradeço primeiro a Deus, por permitir que eu tivesse oportunidade de estudar suas criações através da linguagem "física".

Aos meus pais Lindaci e Naidio, por sempre apoiarem seu filho na jornada dos estudos, sem essa base eu não seria nada. Ao meu irmão Nailton, por dividir a ddivá de se ter um irmão e proporcionar companheirismo. Aos meus avós maternos, Manoel e Valdecir, que durante toda a minha vida sempre acreditaram em mim e despejaram confiança de que um dia eu teria um futuro brilhante, e aqui estou eu sendo o primeiro da família com ensino superior. Aos meus únicos tios da parte materna que faleceram Valderir (*in memoriam*) e Valdilene (*in memoriam*) e não viram seu primeiro sobrinho conquistando de carregar a glória de ser um professor. Agradeço a todo amor e carinho entregue a mim, por minha namorada Vitória, que sempre me ajudou nessa jornada e sempre me apoiou, e agradeço a dona Sônia, Priscilla e Samara que considero como minha segunda família.

Ao professor Luis, que desde do momento que aceitou como aluno de iniciação teve a paciência de me ensinar tudo do zero, e contribuiu para que essa monografia pudesse ser realizada. Aos professores do CES que dedicaram horas de suas vidas para me ensinar, mas em especial os professores da física que me acolheram nessa família, tive a oportunidade de aprender física com todos, Nilton, Fábio, João, Heron, Danyel, Jair, Pedro, Rafael, Miranda. Aos meus professores do ensino médio, em especial ao meu professor de Física Paulo que contribuiu e incentivou a seguir essa área. Ao professor César, que além de preceptor, foi também professor do estágio e pelo qual aprendi muitas coisas em relação ao ensino de física e também sobre como pode ser a trajetória de um professor de física e ser um grande profissional.

Aos meus amigos de turma, Rafael e Luan. Ao meu parceiro de graduação Laedson, que era minha dupla em eventos, estágio e residência, o melhor amigo que a graduação me proporcionou sempre pude contar com ele. Aos meus amigos Damião, Luis, Isaac, Randson, Reinaldo e Ruam, que conheci quase no final do curso, mas que foram importantes desde então. Agradeço a Diêgo, por ter disponibilizado o seu template do tex. Agradeço a Leo, por todo seu companheirismo durante toda essa jornada.

Aos meus amigos da "pota", Ana, Gustavo, Heloise, Luis, Joyce, Júlia, Marcos e Ranmycla que dividi diversas aventuras com esse grupo maravilhoso. Aos meus melhores

amigo Marcos que conheci no ensino médio e a Erlandson que conheço desde da infância. Ao meus amigos Pablo, Jackson, Thaily e Clara, que estiveram me apoiando. Por fim, a você meu amigo Adriano (*in memoriam*), que deixou o mundo um pouco antes de me ver iniciar a graduação.

A UFCG e seus funcionários, em especial o do campus no qual concluir minha graduação.

Ao CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo), que permitiu a realização dos cálculos deste trabalho em seu ambiente computacional.

“Um físico é apenas a forma que um átomo
encontrou de olhar para si mesmo.”

Niels Henrik David Bohr

Resumo

O grafeno consiste numa camada de átomos de carbonos que estão compactados em uma rede hexagonal bidimensional (2D). O empilhamento de duas monocamadas formam a bicamada de grafeno e a realização da rotação entre as monocamadas faz o surgimento da bicamada grafeno rotacionada, que devido a resultados experimentais promissores desse sistema rotacionado para os ângulos mágicos, foi observado o fenômeno de supercondutividade em 1.1° , no qual abriu portas para mais estudos em materiais 2D. Neste trabalho, dedicamos nossos estudos para o sistema da bicamada de grafeno rotacionada com o ângulo de 21.8° e também para o mesmo sistema intercalado com o átomo de lítio, utilizando cálculos de primeiros princípios que estão fundamentados na teoria funcional da densidade (DFT) usando o método de potencial total de ondas planas linearizadas e aumentadas (FP-LAPW), que estão implementados no pacote computacional WIEN2K. Com a realização da rotação, nós temos o padrão Moiré e obtemos a célula unitária de Moiré, que para nosso estudo é composta por 28 átomos de carbono. Nossos resultados da bicamada de grafeno rotacionada nos mostram que os dois picos tipo de Van Hove em torno da energia de Fermi, na densidade de estados, ficam mais próximos. As bandas perto da energia de Fermi na direção M-K tem uma dispersão linear. Quando intercalamos com Li, observamos um deslocamento da energia de Fermi, onde mostra uma transferência de elétrons para a bicamada de grafeno rotacionada. Em conclusão, nosso trabalho mostra a tendência do sistema virar supercondutor à medida que o ângulo vai em direção aos ângulos mágicos.

Palavras-Chave: Bicamada de grafeno rotacionada, Supercondutividade, Padrão de Moiré.

Abstract

Graphene consists of a layer of carbon atoms that are compacted in network two-dimensional hexagonal (2D). The stacking of two monolayers forms the graphene bilayer and the realization of the rotation between the monolayers makes the appearance of the twisted bilayer graphene, that due to promising experimental results of this system rotated to the magic angles, the phenomenon of superconductivity was observed in 1.1° , which opened doors for further studies in 2D materials. In this work, we dedicate our studies to the twisted bilayer graphene system with the angle of 21.8° and also for the same system intercalated with the atom of lithium, using calculations of first principles based on density functional theory (DFT) using the method of full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW), that are implemented in the WIEN2K computational package. With the realization of the rotation, we have the Moiré pattern and we get the Moiré unit cell, which is composed of 28 carbon atoms. To understand the electronic structure of both materials, we calculate the density of states, band structure and electronic density. Our results from the twisted bilayer graphene show us that the two Van Hove peaks around Fermi energy, in density of state, get closer. The bands close to the Fermi energy in the M-K direction it has a linear dispersion. When we intercalate with Li, we observe a displacement of the Fermi energy, where it shows an electron transfer to the twisted bilayer graphene. In conclusion, our work shows the tendency of the system to become superconducting as the angle goes towards the magic angles.

Keywords: Twisted Bilayer Graphene, Superconductivity, Moiré Pattern.

Lista de Figuras

4.1	Representação esquemática da separação da célula unitária em duas regiões, sendo I a região conhecida como <i>muffin-tin</i> e II a região intersticial.	32
4.2	Sequência de programas auxiliares para geração de dados de entrada do ciclo autoconsistente.	36
4.3	Sequência do nosso ciclo de autoconsistência baseado no código WIEN2k.	39
5.1	Representação do movimento do par de elétrons no interior da rede cristalina.	42
5.2	Representação de dois tipos de empilhamentos. À esquerda temos o empilhamento do tipo AA e na direita temos o empilhamento do tipo AB (Bernal).	45
5.3	Representação (a) da estrutura da bicamada de grafeno no empilhamento AA e (b) estrutura rotacionada entre duas monocamadas que formam o padrão de moiré.	46
5.4	Cálculo de estrutura eletrônica para o ângulo de 0.93° com (a) a estrutura de bandas e (b) densidade de estados.	48
6.1	Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8° com os vetores da célula unitária de Moiré.	50
6.2	Estrutura da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8°	50
6.3	Densidade de estados total para o sistema da bicamada de grafeno rotacionada.	51
6.4	Densidade de estados total para o sistema da bicamada de grafeno no empilhamento AA.	52
6.5	Densidade de estados total para os átomos 01 e 15 presentes em monocamadas distintas.	52
6.6	Estrutura de bandas (a) da bicamada de grafeno rotacionada no ângulo de 21.8° e (b) da bicamada de grafeno não rotacionada no empilhamento AA.	53
6.7	Densidade eletrônica da monocamada inferior da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8°	54
6.8	Densidade eletrônica da monocamada inferior da bicamada de grafeno no empilhamento AA.	54
6.9	Densidade eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8° (a) com destaque aos átomos da monocamada inferior e (b) com destaque aos átomos da monocamada superior.	55

6.10	Densidade eletrônica da bicamada de grafeno no empilhamento AA.	55
6.11	Bicamada de grafeno rotacionada intercalada com átomo de lítio.	56
6.12	Densidade de estados totais da Bicamada intercalada com átomo de Lítio.	57
6.13	Densidade de estados projetadas nos átomos C01, C15 e Li.	57
6.14	Densidade de estados projetados na banda s dos átomos de carbono 01, 15 e lítio	58
6.15	Densidade de estados projetados na banda p dos átomos de carbono 01, 15 e lítio.	58
6.16	Estrutura de bandas da bicamada de grafeno rotacionada intercalada com o lítio.	59
6.17	Estrutura de bandas da Bicamada de Grafeno Rotacionada Intercalada com o Lítio.	59

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Breve Contexto	13
1.2	Supercondutividade	14
1.3	Motivação do Trabalho	15
2	Problema de muitos corpos	17
2.1	A Equação de Schrödinger	19
2.2	Equação de Schrödinger para problemas de muitos corpos	21
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	23
3	Teoria Funcional da Densidade	25
3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	25
3.2	Equações de Kohn e Sham	29
3.3	Aproximações LDA e GGA	30
4	Método FP-LAPW e WIEN2k	31
4.1	Método APW	31
4.2	Método LAPW	33
4.3	Método APW com Orbitais Locais (APW+LO)	34
4.4	FP-LAPW	35
4.5	WIEN2k	36
4.5.1	O início do processo autoconsistente	36
4.5.2	Processo Autoconsistente	38
5	Supercondutividade	40
5.1	Supercondutividade Convencional	42
5.1.1	Teoria BCS	42
5.2	Supercondutividade não convencional	43
5.3	Supercondutividade na Bicamada de Grafeno Rotacionada	44
6	Resultados	49
6.1	Propriedades da Bicamada de Grafeno Rotacionada	50
6.1.1	Densidade de Estados	51

6.1.2	Estrutura de Bandas	53
6.1.3	Densidade Eletrônica	53
6.2	Propriedades da Bicamada de Grafeno Rotacionada intercalada com Lítio.	56
6.2.1	Densidade de Estados	56
6.2.2	Estrutura de Bandas	59
6.2.3	Densidade Eletrônica	59
7	Conclusão	60
	Referências Bibliográficas	61

1 Introdução

1.1 Breve Contexto

Com a proposição em 1926 de Erwin Schrödinger¹ (1887-1961) de uma equação que nos informava sobre o movimento das partículas, em especial o elétron, a física começou a sofrer uma revolução de grandes proporções. Anteriormente, alguns fenômenos que eram observados não tinham explicações teóricas que sustentavam tais fenômenos, como por exemplo a supercondutividade, que recebeu anos mais tarde pós descobertas experimentais uma explicação baseada na mecânica quântica.

Apesar do grande passo dado por Schrödinger com sua equação de onda, a mesma era um pouco complicada de resolver analiticamente para sistemas de muitos corpos, onde o mais notável exemplo de solução dessa equação é resolver o problema do átomo que contém apenas um elétron. Dito isto, foi necessário realizar aproximações que contornava esse problema e uma delas foi proposta por Max Born² (1882-1970) e Robert Oppenheimer³ (1904-1967), que tratava os núcleos dos corpos estudados como objetos em repouso devido a sua velocidade em comparação com a do elétron.

Anos mais tarde, a área que tratava os problemas de muitos corpos, recebe uma contribuição muito importante apresentada pelos físicos Walter Kohn⁴ (1923-2016) e Pierre C. Hohenberg⁵ (1934-2017), que desenvolvem dois teoremas importantes que servem como base para a teoria funcional da densidade, que é uma das teorias mais bem aceitas pelo mundo. Além dos teoremas, há também as equações que estão dentro da teoria funcional da densidade conhecidas como equações de Kohn-Sham, que foram desenvolvidas por Walter Kohn e Lu Jeu Sham⁶, que tratam os problemas de muitos corpos através de um

¹Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger foi um físico Austríaco que revolucionou a Física com seus artigos publicados referentes a mecânica quântica e foi vencedor do prêmio Nobel de física em 1933 pela descoberta de novas formas produtivas da teoria atômica.

²Max Born foi um físico Alemão que ajudou no desenvolvimento da mecânica quântica sendo vencedor do prêmio Nobel na área física em 1954 por sua pesquisa fundamental em mecânica quântica, especialmente por sua interpretação estatística da função de onda

³Julius Robert Oppenheimer foi um físico Estadunidense que contribuiu significativamente para o estudo de materiais radiativos.

⁴Walter Kohn foi um químico Austríaco-Estadunidense laureado com o Nobel de Química em 1998 por seu desenvolvimento da teoria do funcional da densidade.

⁵Pierre C. Hohenberg foi um físico Estadunidense que contribuiu para a teoria do funcional da densidade.

⁶Lu Jeu Sham é um físico Chinês que ajudou a elaborar as equações de Kohn-Sham.

processo autoconsistente.

Mesmo com a criação das equações, ainda sim, o problema de muitos corpos exigia uma demanda extraordinária de recursos, e nesse sentido surgem as aproximações, com o intuito de facilitar os cálculos.

1.2 Supercondutividade

Trabalhando em seu laboratório, o físico Heike Kamerlingh Onnes descobriu que o mercúrio apresentava uma resistividade elétrica nula ao ser resfriado para uma certa temperatura (ONNES, 1911). A partir disso, surgia um novo fenômeno na física até então não observado e ficou conhecido como supercondutividade. Essa área da física tem a capacidade de apresentar aplicações significativas, em especial no setor de distribuição de energia elétrica, pois é um fenômeno que caracteriza a passagem de corrente elétrica sem perdas através do efeito Joule, e com sua aplicação vai acarretar em um transporte de energia mais eficiente.

Tabela 1.1 – Laureados com o prêmio Nobel de física com o campo da supercondutividade.

Ano	Pesquisador(es)	Descoberta
1913	Heike Kamerlingh Onnes	Por suas investigações sobre as propriedades das matérias em baixas temperaturas que levaram, a propósito, à produção do hélio líquido.
1972	John Bardeen Leon N. Cooper Robert Schrieffer	Por sua teoria da supercondutividade desenvolvida em conjunto, chamada de teoria BCS.
1973	Brian D. Josephson	Josephson por suas previsões teóricas das propriedades de uma supercorrente através de uma barreira de túnel, em particular aqueles fenômenos que são geralmente conhecidos como efeito Josephson.
	Ivar Giaever	Giaever por suas descobertas experimentais de tunelamento em supercondutores.
1987	J. Georg Bednorz K. Alex Müller	Por seu importante avanço na descoberta da supercondutividade em materiais cerâmicos.
2003	Alexei A. Abrikosov Vitaly L. Ginzburg	Pelas contribuições pioneiras para a teoria dos supercondutores.

Fonte: Nobel Prize Org⁷.

Na tabela 1.1 encontramos a trajetória da área da supercondutividade em questão de prêmios Nobel que se inicia com Onnes, onde o próprio realizou o processo de passar o hélio da sua fase gasosa para a líquida, que tempos depois esse mesmo material na fase líquida foi usado para estudos da reação dos materiais ao serem colocadas a baixas temperaturas, no qual acarretou a descoberta do primeiro material supercondutor que pouco tempo depois gerou o primeiro prêmio Nobel de física para área (ONNES, 1911). O

⁷Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/>>. Acesso em 10 Maio. 2021.

tempo do primeiro prêmio até o segundo é bastante longo. Isso é devido ao tempo que a teoria BCS⁸ que explicava de maneira convincente o fenômeno da supercondutividade foi criada (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957), e que tal teoria, só seria possível com a criação da mecânica quântica. Um ano após a premiação da teoria BCS, a supercondutividade recebe outro prêmio referente ao estudo acerca do fenômeno de tunelamento nos supercondutores (GIAEVER, 1960) e (JOSEPHSON, 1962). O quarto prêmio veio para a descoberta de supercondutores com altas temperaturas críticas que abriam uma rota para utilização de supercondutores em temperaturas ambientes (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). O quinto prêmio e último até agora, foi para dois físicos que desenvolveram diversas contribuições como o pioneirismo na área com a teoria fenomenológica e estudos na classe de supercondutores não convencionais (GINZBURG; LANDAU, 1950).

A aplicação de materiais supercondutores tem alguns benefícios, como a citada anteriormente, de usar supercondutores para transporte de energia elétrica sem perda, mas também existe outras contribuições dessa área para nosso bem estar. Devido a corrente fluir no interior do supercondutor sem o oferecimento de resistência o campo magnético que é gerado devido a essa corrente é alto, nesse duas tecnologias fazem o uso dessa característica como é o caso da ressonância magnética e os trens que funcionam por levitação magnética.

Com a divulgação da teoria BCS, não se tinham muita noção naquela época de supercondutores que apresentavam características diferentes em suas transições de fase. Com os surgimentos de novos tipos de supercondutores que não apresentavam uma transição de fase iguais aos que existiam na época, eles foram segregados assim surgindo a divisão dos materiais supercondutores em duas categorias, sendo elas, a supercondutividade convencional na qual materiais dessa categoria apresentavam uma transição de estado normal para o estado supercondutor e tinha como base a explicação da teoria BCS e os supercondutores não convencionais que apresentavam fases estranhas como no caso dos supercondutores de férmions pesados que apresentavam, além do estado supercondutor, um estado antiferromagnético, o que não era visto anteriormente em supercondutores.

1.3 Motivação do Trabalho

O grafeno apresenta diversas características que fazem os pesquisadores terem interesse pelo material. O grafeno que, é uma forma alotrópica do carbono, foi sintetizado pela primeira vez em 2004 na universidade de Manchester no Reino Unido, quando era realizado um procedimento no material de grafite através de microscopia eletrônica (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

Além do grafeno como uma forma alotrópica do carbono, que é um dos elementos químicos mais abundante no Planeta Terra que ocupa o lugar de número 6 na tabela

⁸Sigla com as iniciais do nome dos precursores da teoria.

periódica com 6 prótons e 6 elétrons, existem outras formas alotrópicas para esse material, como no caso o diamante, grafite, nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno. Essas formas alotrópicas são maneiras diferentes que o carbono é encontrado em um arranjo geométrico.

Recentemente em um estudo experimental com uma bicamada de grafeno rotacionada, foi observado que nesta configuração o material apresentava propriedades supercondutoras, levando assim a possibilidades para estudos mais aprofundados com o material.

Através de simulações computacionais, na quais utilizamos o método de FP-LAPW, que tem como base a teoria funcional da densidade e está implementada no código computacional WIEN2K, realizamos um estudo das propriedades eletrônicas do material da bicamada grafeno rotacionada e intercalada com o lítio.

A monografia está dividida em sete capítulos. A forma que apresentamos o conteúdo está dividido em:

- **Capítulo 2 : Problema de Muitos Corpos** - Neste capítulo fazemos uma breve revisão teórica da equação Schrödinger, assim como também, uma explanação sobre a aproximação de Born-Oppenheimer.
- **Capítulo 3 : Teoria Funcional da Densidade** - Para este capítulo iremos apresentar uma das teorias mais bem aceitas acerca do cálculo de propriedades eletrônicas dos materiais.
- **Capítulo 4 : Método FP-LAPW e WIEN2K** - Neste capítulo apresentamos o método que aproxima as equações desenvolvidas por Kohn e Sham, e o código computacional onde estão implementadas.
- **Capítulo 5 : Supercondutividade** - Apresentamos um breve contexto histórico da área e apresentamos a divisão da supercondutividade em duas seções, por fim apresentamos a bicamada de grafeno rotacionada.
- **Capítulo 6 : Resultados** - Para este capítulo, apresentaremos os resultados obtidos através de simulações computacionais e discutimos os resultados.
- **Capítulo 7: Conclusão** - Apresentaremos o desfecho em relação aos resultados obtidos em nosso trabalho.

2 Problema de muitos corpos

Antes de chegarmos no problema de muitos corpos devemos situar historicamente como a solução para esse problema surgiu e como foi desenvolvido desde a sua forma embrionária.

A teoria quântica tem seu início com a publicação do físico Max Ludwig Planck¹ (1858-1947), referente a um estudo sobre a radiação de corpo negro, trazendo então questionamentos à física clássica que naquele momento só tinha a tarefa de refinar as medições. Anteriormente ao artigo de Max Planck há também contribuições de forma indireta que ajudaram a desvendar essa teoria, como por exemplo a catástrofe do ultravioleta, que foi explorado por Lorde Rayleigh² e James Hopwood Jeans³ (1877-1946) no qual ambos sem sucesso tentará solucionar esse problema. A solução do problema de radiação de corpo negro reside no fato de se pensar na emissão de energia como algo quantizado, algo descontínuo, na época em que se viviam o determinismo newtoniano parecia um afronte, mas, foi com essa ideia que Planck escreveu seu nome na história. Tempos depois, Albert Einstein (1879-1955) se utiliza desse fato, da quantização de energia, para publicar seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico (EINSTEIN, 1905) e não muito conhecido, mas esse trabalho foi o que lhe rendeu um prêmio Nobel de física no ano de 1921.

Os modelos atômicos também tem as suas parcelas de contribuição para a mecânica quântica. Partindo de Joseph John Thomson⁴ (1856-1940), o mundo conheceu o seu famoso modelo descrito como se fosse um pudim de passas, no qual elétrons estavam incrustados na esfera maciça de carga positiva. Esse modelo apresenta o termo elétron e também a sua descoberta. Logo após a apresentação desse modelo, temos Ernest Rutheford⁵ (1871-1937) reproduzindo experimentos com chapas de ouro bombardeando com partículas alfas, onde ele pode constatar que não existia uma esfera maciça onde os elétrons estavam incrustados, mas que estes tinham o seu lugar na eletrosfera, local esse que era um espaço ausente de matéria, a não ser o elétrons. E além disso, ele recolocou a esfera maciça como fazendo

¹Max Ludwig Planck foi um físico Alemão precursor da Física quântica. Laureado em 1918 por suas contribuições na física quântica.

²John William Strutt (1842-1919) mas popularmente conhecido como Lorde Rayleigh era um físico britânico que foi laureado na área de Física em 1904 com estudos em densidades dos gases.

³James Hopwood Jeans foi um físico Britânico que ajudou descobrir a lei de Rayleigh-Jeans

⁴Joseph John Thomson foi um físico Britânico laureado em Física no ano de 1906 por ter identificado o elétron.

⁵Ernest Rutheford era um físico Neozelândes que recebeu o Nobel de Química por suas contribuições acerca das desintegrações de elementos e estudos sobre matérias radiativos.

parte do núcleo, sendo este o centro da eletrosfera. Logo após a apresentação do modelo de Rutherford, surge a figura de Niels Herik David Bohr⁶ (1885-1955), que se utiliza de algumas ideias do modelo anterior, mas que correlaciona o seu modelo com as ideias propagadas por Einstein e Planck, e em seu trabalho (BOHR, 1913), Niels Bohr estabelece em seu segundo postulado a ideia de quantização estabelecendo algumas regras para o salto ou decréscimo de órbitas, mas com uma diferença referente a quantização de Planck.

Ao mesmo passo que os modelos atômicos eram sendo desenvolvidos, existia um grande debate a respeito do raios-X, que no futuro se tornou peça central para a construção da mecânica quântica. No início do século XX, muitos experimentos foram realizadas para obter mais informações acerca do raios-X, no entanto, o que mais se apontava naquela época, era de que o raios-X apresentava características de comportamentos ondulatórios, como por exemplo a interferência ou até mesmo a difração. Entretanto, nessa mesma época, as equações do efeito fotoelétrico foram confirmadas com experimentos feitos por Robert Andrews Millikan⁷ (1868-1953) (MILLIKAN, 1916), que constatavam que as equações apresentadas por Einstein anteriormente tinha sua validade, e em paralelo o raios-X também dava um passo importante com a descoberta da espectroscopia, que por sua vez, foi utilizada para comprovar a teoria de Planck, dentro das margens de erro. Com esses dois importantes acontecimentos os experimentos realizados por Millikan e a criação da espectroscopia, marcava-se o caráter dual. Logo após a primeira guerra mundial, Compton realizava um experimento de suma importância para o raios-x, onde, ele destaca, que a variação do comprimento de onda dos raios-X, que são espalhados pela matéria, tem a possibilidade de ser interpretada assumindo que os raio-X são compostos por um quanta de energia e *momentum*. Logo após Arthur Holly Compton⁸ (1892-1962), Louis-Victor-Pierre-Raymond, 7.º duque de Broglie⁹ (1892-1987) entram em cena, e fazem a constatação de que matéria também possuirá características ondulatória com a sua famosa expressão que mostra o comprimento de onda em termos da constante de Planck e do *momentum*.

Após a publicação dos trabalhos de De Broglie (BROGLIE, 1924) sobre as ondas de matéria, Erwin Schrödinger desenvolve seu trabalho que marcaria a física para sempre. Ele desenvolve uma equação que carrega seu nome, que ao resolvê-la nos fornece uma função de onda que por sua vez nela se encontram todas as informações do sistema em estudo. De Broglie dá um pequeno passo, mas Schrödinger consegue vencer uma maratona ao apresentar essa equação ao mundo. Outras contribuições importantes para o

⁶Niels Herik David Bohr foi um físico dinamarquês que realizou diversas contribuições na Física quântica e laureado em 1922 por seus estudos na estrutura eletrônica.

⁷Robert Andrews Millikan era um Físico Estadunidense que recebeu o Nobel como reconhecimento ao seus trabalhos acerca da cargas elétricas elementares.

⁸Arthur Holly Compton foi um físico Estadunidense laureado em 1927 por suas contribuições que hoje carregam seu nome.

⁹Louis-Victor-Pierre-Raymond, 7.º duque de Broglie mais conhecido como Louis de Broglie, foi um físico Francês que deu enormes contribuições para a mecânica quântica.

desenvolvimento da mecânica quântica podem ser constatadas nos trabalhos de Paul Dirac, Max Born e Werner Heisenberg (DIRAC, 1939)(HEISENBERG, 1925)(BORN; JORDAN, 1925)(BORN; HEISENBERG; JORDAN, 1926).

Dentre os trabalhos citados anteriormente, um dos mais importantes foi desenvolvido por Schrödinger que será abordada na próxima seção capítulo.

2.1 A Equação de Schrödinger

No ano de 1926, Schrödinger sugeriu uma nova forma de encarar os trabalhos publicados por Louis De Broglie, no qual o próprio relutava em dar tanta devida atenção. Ele relata em seu artigo que tem como ponto de vista tratar o problema como um sistema de ondas e não mais um sistema de pontos materiais (SCHRÖDINGER, 1926). Este seria o pensamento oposto adotado na época. Na equação, se obtém soluções na forma de funções de onda e, contendo informações importantes sobre o sistema.

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

Na equação (2.1), têm-se a coordenada \vec{r} que representa tanto as posições do núcleo e do elétron, temos também o \hbar que simboliza a constante de Planck¹⁰; m é a massa da partícula; ∇^2 é um operador diferencial denotado de Laplaciano que sempre necessita uma função para atuar e, nesse caso será a função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$; O termo $V(\vec{r})$ representa a energia potencial do sistema, tendo informação da energia potencial do sistema podemos resolver a equação (2.1); o termo i é um numero complexo dado por $\sqrt{-1}$.

A teoria desenvolvida por De Broglie tem como ponto de partida equações relativísticas, e a equação (2.1) não tem essa característica, onde naquela época não se conhecia ainda o spin do elétron e nesse sentido acarretou problemas a Schrödinger de obter sucesso também no campo relativístico.

Quando o potencial depende apenas das coordenadas espaciais, ou seja, sem dependência temporal, a equação (2.1) pode ser reescrita por uma técnica matemática conhecida como separação de variáveis.

Então, utilizando esta técnica, a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t), \quad (2.2)$$

¹⁰O termo do \hbar , representa a constante de Planck(h) dividido por 2π , $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,06 \times 10^{-34} J.s$

Fazendo a substituição da equação (2.2) na (2.1), obteremos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})\phi(t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\phi(t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r})\phi(t)}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Após uma série de manipulações algébricas na equação (2.3), chegaremos a dois resultados, que respectivamente será a equação de Schrödinger dependente do tempo e a equação independente do tempo

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi(t)}{dt} = E, \quad (2.4)$$

e,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E. \quad (2.5)$$

Neste momento vale a pena fazer alguns comentários importantes, como do fato de que a equação de Schrödinger independente do tempo ser possível obter um resultado analítico, mas, este resultado é apenas possível para sistemas simples, como é o caso do átomo de hidrogênio. Para sistemas maiores em questão na quantidade de partículas já fica impraticável obter as funções de onda.

Nas equações (2.4) e (2.5), elas serão iguais a uma constante E , termo que aparece em ambas as equações que remete-se a energia total do sistema. Com a equação (2.4), podemos encontrar a forma da função de onda dependente do tempo resolvendo esta expressão. Multiplicando a equação em ambos lados por $\frac{\phi(t)}{i\hbar}$, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{-iE}{\hbar}\phi(t), \quad (2.6)$$

que é uma equação diferencial, cuja a solução é descrita por

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-iE}{\hbar}t\right), \quad (2.7)$$

que é justamente a função de onda temporal para equação de Schrödinger.

Outra formulação importante obtida multiplicando ambos os lados da equação (2.5), por $\psi(\vec{r})$, obtendo-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Colocando em evidência $\psi(\vec{r})$ no lado esquerdo, temos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Agora estudando melhor o termo entre colchetes apresentado na equação (2.9), podemos utilizar um dos postulados da mecânica quântica que fala sobre as correspondências de observáveis e operadores (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 1991), nesse sentido, o referido termo pode ser escrito da seguinte forma

$$\hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (2.10)$$

e como,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.11)$$

onde \hat{T} representa o operador energia cinética e \hat{V} representa o operador energia potencial e \hat{H} é o operador Hamiltoniano.

Assim, a expressão (2.9) se torna,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.12)$$

A equação (2.12) também é conhecida como uma equação de autovalor.

2.2 Equação de Schrödinger para problemas de muitos corpos

A equação (2.1) pode ser vista com outros olhos quando pensamos em trabalhar com sistemas diferentes de um átomo de hidrogênio, para o caso que tenha mais partículas interagentes. Consideremos a partir de agora um sistema que contenha uma quantidade de número de elétrons n assim como número de núcleos N . Para representar as posições de cada elétron utilizaremos o \vec{r} definido como $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ e para os núcleos será definido como $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$.

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.13)$$

Nossa tarefa seguinte é descrever o Hamiltoniano para este sistema. Como sabemos da equação (2.10), o operador Hamiltoniano contém a soma dos operadores energia cinética

e potencial.

Começemos descrevendo primeiro o operador energia cinética total que será a soma das energias cinéticas de cada elétron do sistema estudado $\hat{T}_e(\vec{r})$ e a soma das energias cinéticas de cada núcleo que compõe o sistema o $\hat{T}_n(\vec{R})$

$$\hat{T} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}). \quad (2.14)$$

Onde os termos expandidos da equação são respectivamente

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad (2.15)$$

e

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2, \quad (2.16)$$

sendo m_e correspondendo a massa do elétron e M_i a massa do núcleo.

Agora para a energia potencial encontramos três tipos de interações sendo elas a interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}). \quad (2.17)$$

Para a interação elétron-elétron $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ utilizando a formulação coulombiana podemos escrever da seguinte maneira

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.18)$$

onde e e ϵ_0 são respectivamente a carga do elétron e a constante da permissividade no vácuo.

Para a interação elétron-núcleo $\hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$ temos

$$\hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.19)$$

sendo Z_i o número atômico do núcleo.

Por fim tratamos da interação núcleo-núcleo $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$, na qual é escrita

$$\hat{V}_{nn}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.20)$$

Com estas cinco equações temos a formulação da Hamiltoniana de um sistema de muitos corpos descrito como a soma de todas as cinco:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.21)$$

Então, se substituirmos (2.20), na equação (2.12), logo, podemos escrever

$$E\psi(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn})\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.22)$$

Portanto, a nossa equação (2.21), escrita dessa nova forma fica impraticável de resolver devido a ter muitos termos. Para o caso do átomo de hidrogênio é possível resolver por conta de nesse sistema só haver um elétron e um núcleo, assim, eliminando dois termos da equação (2.21), que seria a da interação de elétron-elétron e a interação do núcleo-núcleo. Para saímos dessa enrascada, utilizamos aproximações, onde iremos apresentar nesse trabalho a aproximação idealizada por Max Born e Robert Oppenheimer.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Ao analisar a equação (2.21), percebemos a sua impossibilidade de se resolver analiticamente por conta de termos que aparecem no problema de muitos corpos interagentes. Assim, o uso de aproximações se faz necessário e nesta parte do trabalho, iremos falar um pouco sobre a aproximação desenvolvida por Max Born e Oppenheimer.

Em 1927, era apresentada uma nova maneira de abordar esse problema de muitos corpos, onde a ideia central consistia em considerar os núcleos fixos levando em consideração que os elétrons perante os mesmos tinham velocidades muito maiores em relação a um referencial fixo, tendo como o principal fator a diferença de massa entre ambos (BORN; OPPENHEIMER, 1927). A implicação direta de fixar os núcleos, é notada principalmente no termo da energia cinética, no qual para o \hat{T}_n temos um valor nulo, além disso, a energia potencial referente a interação núcleo-núcleo deverá ser tratado como uma constante. Essas considerações feitas são essencialmente conhecidas como a aproximação de Bohr-Oppenheimer.

A nossa nova equação partindo da equação(2.21), levando em conta o que foi

mencionado acima, se torna

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + V_{nn}, \quad (2.23)$$

Ou seja,

$$\hat{H}_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{nn}. \quad (2.24)$$

A expressão (2.23) é conhecida como Hamiltoniano eletrônico, e a equação de Schrödinger independente da coordenada \vec{R} se torna,

$$\hat{H}_e \psi(\vec{r}) = E_e \psi(\vec{r}), \quad (2.25)$$

sendo $\psi(\vec{r})$ a função de onda, e o termo E_e conhecido como a energia total de todos os elétrons do sistema.

Apesar de suprimir a energia cinética do núcleo que anteriormente foi considerado fixo, e portanto, não tem movimento, como também tratar a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo como constante (V_{nn}), esta aproximação ainda é impraticável analiticamente.

No próximo capítulo abordaremos a teoria funcional da densidade, que é a mais bem aceita e que nos fornece informações no estudo de sistemas de muitos corpos.

3 Teoria Funcional da Densidade

A teoria funcional da densidade (DFT) é umas das teorias mais bem aceitas para o estudo de problemas de muitos corpos. Esta teoria tem como base dois teoremas apresentados na década de 1960 por Kohn e Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Como ponto de partida na DFT, em 1927, a dupla de Físicos Llewellyn Thomas¹ (1903-1992) e Enrico Fermi² (1901-1954), desenvolveram trabalhos envolvendo a densidade eletrônica $\rho(r)$ como uma variável de extrema importância para explicações no que se acontecia no intimo da matéria (FERMI, 1927)(THOMAS, 1927). Mas, o fato de colocar a densidade como um peça central dificultava a vida de ambos, e naquela época não acreditava que dado um potencial teria como correspondente uma única densidade. Então, nessa problemática que a teoria de Thomas-Fermi apresentava, os teoremas de Kohn-Hohenberg surgiram e dissiparam esses problemas no seu trabalho.

3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Com os trabalhos publicados por Fermi e Thomas, deu se o processo de engatilhamento da DFT, mas, seus modelos tinham falhas, o que levou a teoria a ficar na geladeira por um tempo, recebendo os holofotes novamente na década de 60, quando foram publicados dois teoremas de suma importância, que tratam a energia do estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica.

Os trabalhos feitos por Hohenberg e Kohn, serve como base para os trabalhos feitos hoje em dia. A seguir, mostraremos os seus dois teoremas e as provas de ambos.

Teorema 1: *o potencial externo, V_{ext} , é unicamente determinado, exceto para uma constante, pelo estado fundamental da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

Prova: Para provar o teorema, vamos supor que existam dois potenciais externos, V_{ext}^1 e V_{ext}^2 , que diferem por uma constante, mais que levaram a uma mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, ou seja,

$$V_{ext}^1 \neq V_{ext}^2 \rightarrow \rho(\vec{r}). \quad (3.1)$$

¹Llewellyn Thomas foi um físico Britânico conhecido por suas contribuições na área da Física atômica.

²Enrico Fermi foi um físico Italiano-Estadunidense laureado em Física no ano 1938 tendo contribuições em diversas áreas.

Escrevemos os Hamiltonianos, como

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(1)}, \quad (3.2)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(2)}, \quad (3.3)$$

onde temos o operador energia cinética \hat{T} , o operador que representa a energia de interação entre os elétrons, \hat{V}_{ee} , e também o operador da energia potencial que está atrelada ao potencial externo V_{ext} , e que seu valor esperado é dado por

$$\hat{V} = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r. \quad (3.4)$$

Através da equação de Schrödinger, escrevemos

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)}) |\psi^{(1)}\rangle = E^{(1)} |\psi^{(1)}\rangle, \quad (3.5)$$

e também,

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(2)}) |\psi^{(2)}\rangle = E^{(2)} |\psi^{(2)}\rangle, \quad (3.6)$$

no qual, os operadores contidos nos parenteses são os Hamiltonianos descritos anteriormente.

Partindo da hipótese de que $\rho(\vec{r})$ seja o mesmo para os dois potenciais, então, temos que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (3.7)$$

e,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (3.8)$$

ou seja, a energia do estado fundamental tem que ser menor que as demais energias.

Utilizando as equações (3.5) e (3.6), podemos reescrever as equações (3.7) e (3.8) da seguinte maneira

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (3.9)$$

e,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.10)$$

Trabalhando o lado direito da inequação (3.9), observe que

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (3.11)$$

e portanto,

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.12)$$

No primeiro termo da parte direita da equação, podemos fazer uma substituição dos Hamiltonianos pelos potenciais externos, visto que os demais operadores são iguais para ambos Hamiltonianos, além disso, podemos interpretar o segundo termo a partir da equação (3.10), nesse sentido

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + E^{(2)}, \quad (3.13)$$

ou ainda podemos escrever utilizando a equação (3.4), assim

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int \rho(\vec{r}) [v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r})] d^3r, \quad (3.14)$$

e portanto,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int \rho(\vec{r}) [v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r})] d^3r. \quad (3.15)$$

De modo semelhante, a inequação (3.10) resultará em,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int \rho(\vec{r}) [v_{ext}^2(\vec{r}) - v_{ext}^1(\vec{r})] d^3r. \quad (3.16)$$

Fazendo uma soma entre as inequações (3.15) e (3.16), obtemos

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (3.17)$$

Com essa desigualdade, percebemos que se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é única para ambos os potenciais externos $v_{ext}^{(1)}$ e $v_{ext}^{(2)}$ que diferem por uma constante, então, caso

contrário, se diferirem por um termo não-constante teremos o resultado da inequação acima. Portanto, a densidade eletrônica só determinará o potencial a menos de uma constante.

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.*

Prova: Consideremos uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que deriva de uma função de onda do estado fundamental $\psi^{(1)}(\vec{r})$ e $\rho^2(\vec{r})$ como sendo uma densidade eletrônica gerada por uma de onda no estado $\psi^{(2)}(\vec{r})$, assim, estabelece-se que

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\vec{r}) \neq \rho^{(1)}(\vec{r}) &\Rightarrow \psi^{(2)}(\vec{r}) \neq \psi^{(1)}(\vec{r}) \rightarrow E^{(2)} > E^{(1)} \\ \rho^{(2)}(\vec{r}) = \rho^{(1)}(\vec{r}) &\Rightarrow \psi^{(2)}(\vec{r}) = \psi^{(1)}(\vec{r}) \rightarrow E^{(2)} = E^{(1)} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Fazendo o uso do princípio variacional pelo fato de $E[\psi^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | \hat{H} | \psi^{(1)} \rangle$, segue que

$$E[\psi^{(1)}] \leq E[\psi^{(2)}]. \quad (3.19)$$

$$\langle \psi^{(1)} | \hat{H} | \psi^{(1)} \rangle \leq \langle \psi^{(2)} | \hat{H} | \psi^{(2)} \rangle. \quad (3.20)$$

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \leq \langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.21)$$

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \leq \langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{V}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.22)$$

$$F_{HK}[\rho] + V^1[\rho] \leq F_{HK}[\rho^{(2)}] + V^1[\rho^{(2)}]. \quad (3.23)$$

$$E^{(1)}[\rho] \leq E^{(1)}[\rho^{(2)}]. \quad (3.24)$$

Então, a minimização da energia em relação a densidade eletrônica, nos diz que essa respectiva energia corresponde a energia do estado fundamental. Deste modo, as

formulações feitas por Hohenberg e Kohn, são os pilares para a DFT, onde trata-se da densidade eletrônica como um funcional, mas com uma ressalva de que ainda não escrevemos os operadores em termos das funções de densidade. No entanto, este problema foi solucionado Kohn e Sham em 1965.

3.2 Equações de Kohn e Sham

Por volta da década de 60, a DFT já recebia os trabalhos mais importantes para a teoria, sendo um deles os teoremas proposto por Hohenberg e Kohn. Mas, ainda restava um problema deixado por esse trabalho feito por Hohenberg e Kohn, de que como se calcularia a energia do estado fundamental, a partir de uma densidade eletrônica do estado fundamental? Assim como também não era possível obter a densidade eletrônica a partir da função de onda associada. Esses problemas foram atacados por Kohn e seu aluno de doutorado Lu Jeu Sham.

As equações formuladas por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) em seu trabalho, se tornam uma das peças centrais para DFT. Ambos resolveram não mais considerar um sistema com muitos corpos interagentes, ao invés disso, consideravam um sistema com partículas livres, ou seja, os não interagentes, e a partir daí, foi considerado que a densidade eletrônica para ambos casos, seria a mesma tanto para o caso interagente como o não interagente.

A equação proposta por Kohn e Sham tem o seguinte formato

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.25)$$

no qual o potencial efetivo (v_{ef}) é descrito por

$$v_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.26)$$

e a densidade eletrônica expressa por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.27)$$

Sendo também as equações (3.26) e (3.27) como a parte da equação de Kohn-Sham. Dessas equações fica possível ter informações sobre a densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema de átomos interagentes a partir da densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema de átomos não interagentes que estão sendo submetidos a um potencial efetivo. Entretanto para resolver (3.25) é necessário saber a função de onda $\psi(\vec{r})$, para obtemos o potencial efetivo que depende da densidade eletrônica,

que por sua vez depende exclusivamente da função de onda $\psi(\vec{r})$. Assim, as equações de Kohn-Sham, tem soluções obtidas a partir de um processo de autoconsistência.

3.3 Aproximações LDA e GGA

Como dito anteriormente, a DFT é uma teoria bem estabelecida para os cálculos de primeiros princípios, mas, o termo do potencial de troca e correlação aparece, e isso traz um problema para DFT na questão de simulações de sistemas reais, ou seja, sistemas de muitos corpos. Nesse sentido, para atacar esse problema surgem as aproximações que apesar de existirem muitas, ficamos restritos a algumas mais conhecidas na hora de realizar os cálculos (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015), como a *Local Density Approximation* (LDA) e *Generalized Gradient Approximation* (GGA).

A primeira mencionada, a LDA, é a mais simples no que se propõe a enfrentar o problema. Trata-se de uma aproximação que mostra a dependência da troca e correlação através apenas da densidade eletrônica localizada. Para que essa aproximação tenha sua eficácia, devemos expressar a nossa densidade como um gás de elétrons uniforme o que acarreta a constância em todo espaço.

Para a aproximação GGA que é uma versão melhorada da LDA, levando em conta a densidade eletrônica como também o gradiente dessa densidade, ou seja, a dependência agora não é mais só da densidade em si, mas também do gradiente de células da vizinhança.

Nenhuma aproximação mostra-se superior a outra, sendo o pesquisador a escolher corretamente qual usar para resolver seu problema. Existem situações em que a LDA será melhor que a GGA e vice-versa.

4 Método FP-LAPW e WIEN2k

Como visto anteriormente, a densidade eletrônica tem sua dependência na função de onda, então para se resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário ter essa informação. Nesse sentido, precisamos descrever o formalismo que serviu como base o *Augmented Plane-Wave* (APW) desenvolvido por John Clarke Slater¹(1900-1976)(SLATER, 1937) que pretendia estudar a estrutura dos cristais. Após APW ser apresentado por Slater, surgiram diversos métodos que se baseavam em seu formalismo para o cálculo de primeiros princípios (ANDERSEN, 1975), que ao passo que esses novos métodos iam surgindo, o esforço computacional demandado ia diminuindo devido as aproximações que se eram realizadas.

Iremos utilizar nesse trabalho o FP-LAPW, que está implementado nos códigos computacionais do WIEN2k, que ligam diversos programas que agem de forma independente entre si mas que são ligados por linguagem em FORTRAN 90 que serão executados em sistemas do tipo UNIX(LINUX). Este pacote computacional foi construído na *Vienna University of Technology* e nele conseguimos resolver as nossas equações de Kohn-Sham (BLAHA *et al.*, 2001).

Nas próximas seções iremos discutir um pouco sobre o formalismo desenvolvido por Slater e que foi utilizado para criação de outros métodos que ajudaram no cálculo de primeiros princípios.

Abordaremos também os aspectos gerais do WIEN2k e mostraremos algumas de suas funcionalidades. Iremos abordar o processo autoconsistente contido no programa, como também apresentar o seu funcionamento dentro do programa.

4.1 Método APW

No método de Ondas Planas Aumentadas (APW) apresentado por Slater em 1937, tinha como principal objetivo propor um novo método que solucionasse o problema do movimento do elétron imerso em um potencial periódico. Slater em seu desenvolvimento, acaba segregando a região da célula em duas partes, onde existe a região que os elétrons estão mais próximos do núcleo, assim como também uma região do espaço entre os átomos

¹John Clarke Slater foi um físico Estadunidense que realizou diversas contribuições para área de cálculos da estrutura eletrônica

contidos na célula.

Figura 4.1 – Representação esquemática da separação da célula unitária em duas regiões, sendo **I** a região conhecida como *muffin-tin* e **II** a região intersticial.



Na figura 4.1, encontramos uma divisão da célula unitária em duas regiões distintas, onde cada região receberá a aplicação de expansões de bases diferentes. Chamada de região de *muffin-tin*, a região **I** tem uma simetria esférica, e encontramos o núcleo e os elétrons mais próximos, onde popularmente chamamos de elétrons de caroço, mas, também na região *muffin-tin*, observamos a existência de elétrons de valência, que são elétrons mais afastados do núcleo, mas que se é possível de observar. Nesta região o potencial tem variações menos acentuadas e a descrição do próprio será por meios de combinações dos harmônicos esféricos e funções de ondas atômicas. Para a região conhecida como intersticial, ou região **II**, que já não é mais uma região esférica e nesse sentido Slater em seu artigo, considerou que para esse tipo problema se fazia necessário o uso de uma série de ondas planas.

Nesse sentido, para o método APW, a função de um elétron dentro de um cristal pode ser exposta da seguinte maneira:

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

Olhando a expressão (4.1), observamos as soluções tanto da região esférica, assim como a também a solução da região fora das esferas. Na primeira parte temos a representação da solução em ondas planas, a região **II**, onde apresenta, o \vec{K} como o termo do vetor de translação da rede recíproca e o \vec{k} um vetor relacionado com a primeira zona de Brillouin, e por fim o V que representará o volume da célula unitária. Para a região **I**, o coeficiente $u_l^{\alpha}(r', E)$, representa a parte da solução radial da equação de Schrödinger. Na mesma região encontramos $Y_{l,m}(\theta', \Phi')$ que trata dos harmônicos esféricos, sendo os ângulos apresentados na direção de r' em coordenadas esféricas. Como passo seguinte, iremos determinar o coeficiente $A_{l,m}$, através de uma expansão da série de ondas de planas.

Dando continuidade, expandindo a onda plana na origem do átomo α através dos harmônicos esféricos, isso irá nos garantir que as funções em cada ponto da superfície da esfera terá o mesmo valor, assim

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

onde o termo j_l representa a funções de Bessel de primeira ordem. Garantindo que a aproximação feita seja diferenciável e continua na superfície da esfera da equação (4.1), isso nos vai resultar em

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

Observando a equação (4.3), notamos que existe um número de termos da ordem do infinito, assim produzindo um número de termos infinitos para $A_{l,m}$, o que nos possibilita determinar um valor máximo para o l .

Para encontrar parâmetro da energia E , que tem como papel definir a solução da parte radial, essa energia é igual ao autovalor ε_k^n para cada autoestado ψ_k^n , o que vai nos resultar em um problema, pois, para cada valor que tivemos de n , no qual n é um número quântico principal, então teremos valores diferentes de energia, e esse problema, é o que leva o método APW a exigir um enorme esforço computacional.

4.2 Método LAPW

Com o primeiro passo dado iniciado pelo formalismo APW, o interesse era diminuir o trabalho computacional. Nesse sentido, em 1975, Ole Krogh Andersen² fez publicação referente a ter uma nova base que não envolvesse o termo da energia que era o problema do método anterior, assim, propôs uma linearização da base do método anterior e sua proposta ficou conhecida como Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (*Linear Augmented Plane Waves - LAPW*)(ANDERSEN, 1975).

Na ideia de Andersen, para linearizar utilizaríamos a série de Taylor para expandir o termo de $u_l^\alpha(r', E)$, mas apenas pegando os termos lineares, sendo assim

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

²Ole Krogh Andersen é um físico dinamarquês que realizou contribuições significativas para o cálculo de primeiro princípios

, nessa expansão, nos aparece um termo $(E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)$, que será tratado como um coeficiente adicional $B_{l,m}$, que pode ser determinado juntamente com $A_{l,m}$, de acordo com as condições de contorno do problema. Nesse sentido, as equações devem permanecer contínuas e diferenciáveis na superfície da esfera. Com isso, obtemos nossa nova base com alteração na região **I**

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

A mais interessante escolher E_0 de modo esse termo esteja próximo a energia que se quer calcular, ou seja, procuramos escolher um valor de E_0 do tipo E_l^α , sendo este um valor particular que nos possibilita o cálculo das funções base.

Considere um exemplo prático para calcular um autoestado de caráter $P(l=1)$, um escolha é colocar o E_o bem no centro da banda P . Logo, nossa base ficará

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

sendo E_l^α a energia de linearização e representará a energia no centro da banda como momento angular l e α o tipo de átomo que está na célula unitária. Na base LAPW+LO que iremos falar na próxima seção, pode ser utilizados diferentes tipo de energia de linearização com estados com mesmo numero quântico l , mas com ressalva de diferentes números quânticos principais n .

4.3 Método APW com Orbitais Locais (APW+LO)

Os elétrons que estão dentro do cristal podem ser classificados como elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço estão situados dentro da esfera, ou seja, na região **I** conforme a figura (4.1) e, por sua vez não participam de ligações químicas. Os elétrons de valência estão situados nas regiões **I** e **II** e tem participação nas ligações químicas. Ao aplicar esta definição, encontraremos os elétrons com números quânticos l iguais, mas diferindo no número quântico principal n . Para resolver este impasse, em 1991 David Joseph Singh³ lança a ideia dos orbitais locais (SINGH, 1991). A inovação desta aproximação é trazer os orbitais locais, o que nos possibilita utilizar diferentes energias de linearização para elétrons que apresentem os mesmo números quânticos l , mas que

³David Joseph Singh é um físico Estadunidense que desenvolveu contribuições para o formalismo APW

difiram pelo número quântico n . Nesse sentido, a nossa base com orbitais vai ser feita da combinação linear de duas funções radiais para duas energias diferentes, sendo elas $E_{1,l}^\alpha$ e $E_{2,l}^\alpha$ e também uma derivada da energia em uma delas. Dito isto, a nossa função de onda para elétron toma forma de

$$\begin{aligned} \phi_{l,m}^{\alpha,LO}(\vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \\ + C_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)] Y_{l,m}(\theta', \Phi'), \vec{r} \in I \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde nossos coeficientes $A_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha$, $B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha$ e $C_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha$ vão ser determinados de acordo com as condições do nosso problema em relação a uma base normalizada. Para um átomo α que tem valores l e m , o orbital local nos se apresenta com valor nulo na região **II**. Com esse novo aperfeiçoamento do orbital local o método do LAPW é melhorado e recebe em contrapartida as adições dos estados p e d .

4.4 FP-LAPW

Chegando na parte final, apresentamos a aproximação *Full-Potential Linear Augmented Plane Wave* (FP-LAPW). Desenvolvido por Jansen e Freeman (JANSEN; FREEMAN, 1984), essa aproximação consistia em eliminar a impossibilidade apresentada nas aproximações anteriores de tratamento de sólidos com ligações covalentes ou estruturas cristalinas que apresentassem estruturas abertas ou em camadas. Nesse sentido, o que antes descrevíamos os potenciais com as esferas de *muffin-tin*, nessa aproximação, esse caminho não é seguido. Nesta aproximação, o potencial $U(\vec{r})$ e a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ são descritos através dos harmônicos esféricos dentro da região **I** e para a região **II** em termos da série de Fourier, assim

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

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

Apresentado esta última aproximação, resta mostrar onde eles estão sendo implementados e como funcionará. Para este trabalho, utilizamos o pacote computacional do WIEN2k, no qual estas aproximações estão bem implementados e faremos o uso da

FP-LAPW.

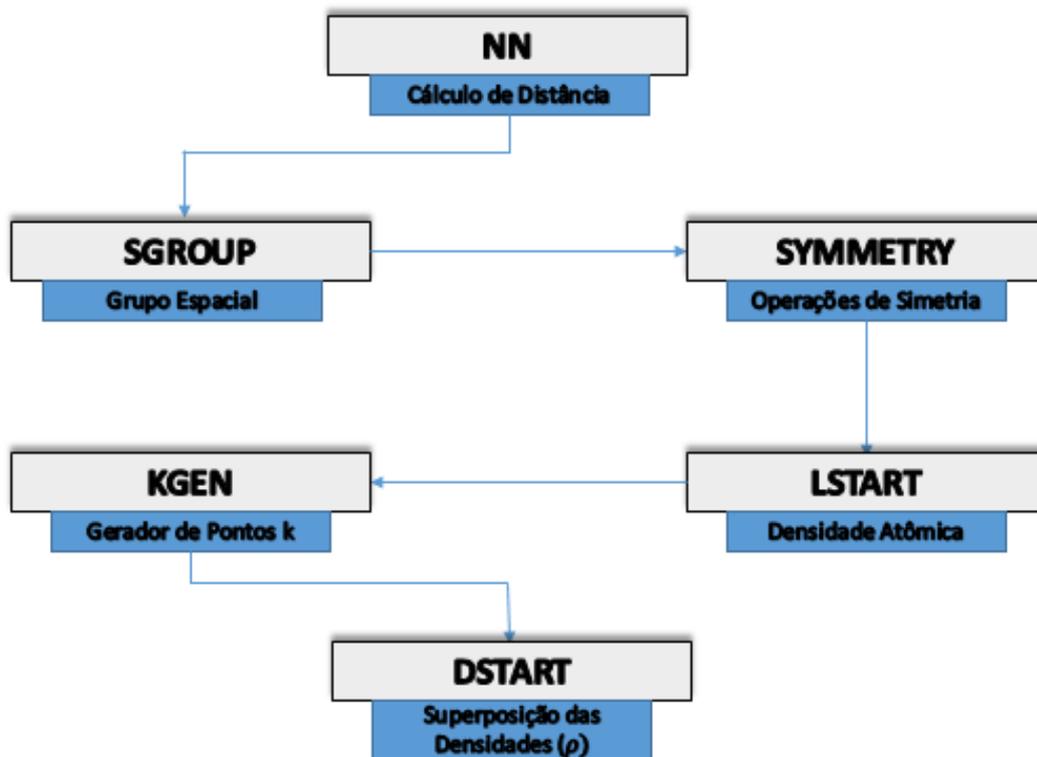
4.5 WIEN2k

Para dar início aos cálculos, devemos passar por diversos programas auxiliares que nos trarão como resultados dados de entradas que servirão como base para os programas principais. Neste arquivo de entrada encontraremos informações como parâmetros de rede, posição dos átomos, números atômicos e etc.

4.5.1 O início do processo autoconsistente

Como dito anteriormente precisamos começar antes um processo que executa programas auxiliares que estão inseridos no *init_lapw*, que tem como função gerar informações indispensáveis através do **struct**, que tem informações sobre o material a ser estudado, mas não todas.

Figura 4.2 – Sequência de programas auxiliares para geração de dados de entrada do ciclo autoconsistente.



Na figura 4.2, encontramos como é feito o ciclo autoconsistente, sendo na parte em branco o programa auxiliar e em azul o que esse programa faz ou nos diz. Abaixo encontraremos detalhadamente cada programa:

- **Programa NN:** Neste programa realizamos o cálculo da distância entre os vizinhos próximos de cada átomo que está contido no arquivo de entrada e, além disso, ajuda na parte de checagem de erros dentro do arquivo, se atentando ao fato de que se os átomos estão posicionados de maneira correta e se não há sobreposição dos mesmos. Se existe alguma incoerência notada pelo programa aparecerá uma mensagem alertando ao usuário e ficando a cargo do próprio escolher qual arquivo utilizar, seja ele o inicial ou corrigido pelo programa.
 - Arquivo de entrada: arquivo.**struct**.
 - Arquivo de saída: arquivo.**outputnn**.
 - Opcional: arquivo.**struct_nn**.

- **Programa SGROUP:** A partir do momento que o programa anterior termina, este vem em sequência e utilizando informações como de parâmetro de rede, tipo de rede cristalina e posições atômicas, ele determinará o grupo espacial da estrutura estudada e possibilita uma nova configuração que seja melhor que anterior para a célula unitária.
 - Arquivo de entrada: arquivo.**struct**.
 - Arquivo de saída: arquivo.**outputsgroup**, arquivo.**struct_sgroup**.

- **SYMMETRY:** Em posse das informações acerca do tipo de rede cristalina e posições dos átomos que estão no arquivo.**struct**, irá ser gerado as operações de simetria do grupo espacial, onde determina o grupo pontual dos sítios atômicos e também nos diz as matrizes rotação local.
 - Arquivo de entrada: arquivo.**struct**.
 - Arquivo de saída: arquivo.**outputs**, arquivo.**struct_st**.
 - Opcional: arquivo.**in2_st**.

- **LSTART:** Neste programa é resolvido a equação de Kohn-Sham relativística para um átomo e ao fazer isso, vai ser gerado uma densidade atômica que vai ser usada para gerar uma densidade inicial para dar início ao ciclo autossistente. Determina também como trataremos os orbitais nos cálculos de estrutura de bandas e outras partes importante do ciclo. Um dos arquivos gerados nesse processo nos diz a distribuição eletrônica para cada átomo não equivalente que está na célula unitária.
 - Arquivo de entrada: arquivo.**struct**,arquivo.**inst**.
 - Arquivo de saída: arquivo.**outputs**, arquivo.**rsp**, arquivo.**in0_st**, arquivo.**in1_st**, arquivo.**in2_st**, arquivo.**inc_st**, arquivo.**inm_st**, arquivo.**inm_restart**.

- Opcional: arquivo.**rspup**, arquivo.**rspdn**, arquivo.**sigma**, arquivo.**vsp_st**, arquivo.**vspdn_st**.
- **KGEN**: Gerador de uma malha de pontos k na parte irreduzível do espaço recíproco.
 - Arquivo de entrada: arquivo.**struct**.
 - Arquivo de saída: arquivo.**outputkgen**, arquivo.**klist**, arquivo.**kgen**.
- **DSTART**: Irá fornecer uma densidade eletrônica cristalina inicial por superposição das densidades eletrônicas atômicas fornecidas em **LSTART**, e com isso dando possibilidade ao início do processo autoconsistente. Se caso precise trabalhar com estruturas de spin polarizado, este programa executa separadamente para a densidade de carga dos spins.
 - Arquivo de entrada: arquivo.**struct**, arquivo.**rsp(up)**, arquivo.**in0**, arquivo.**in1**, arquivo.**in2**.
 - Arquivo de saída: arquivo.**outputd**, arquivo.**clmsum(up)**, arquivo.**in0_std**, **dstart.error**.
 - Opcional: arquivo.**in2_st**.

Com isso, ao realizar toda esta parte de programas auxiliares ficamos com a possibilidade de iniciar o processo autoconsistente.

4.5.2 Processo Autoconsistente

Assim que terminamos os processo com os programas auxiliares, estamos aptos a iniciar o processo autoconsistente utilizando o script do *run_lapw*.

Assim como apresentamos cada programa na parte do ciclo de programas auxiliares, iremos fazer o mesmo para o ciclo autoconsistente. Logo abaixo temos:

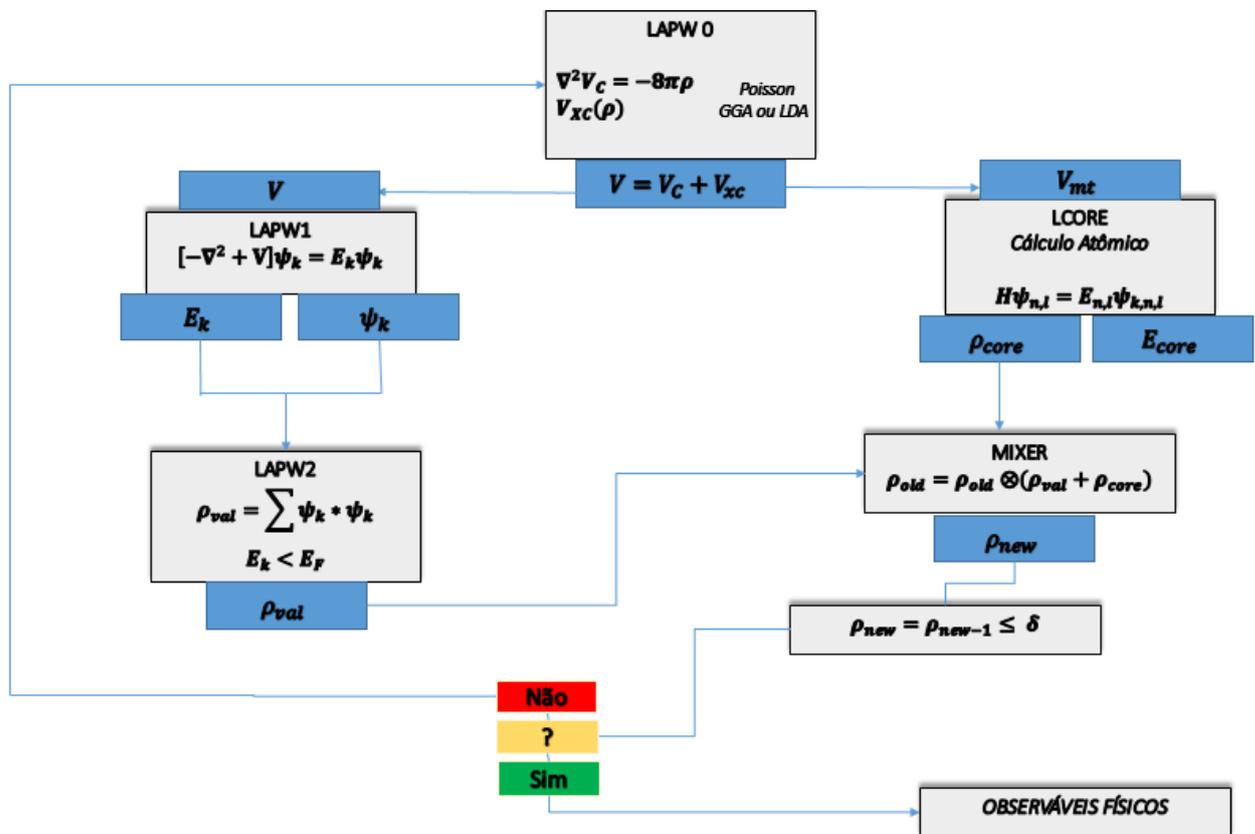
- **LAPW0**: Tem como função gerar um potencial a partir da densidade eletrônica inicial usando a equação de Poisson.
- **LAPW1**: Monta uma equação Hamiltoniana e calcula seus autovalores e autovetores a partir de um processo de diagonalização de matrizes.
- **LAPW2**: Realiza o cálculo da energia de Fermi e determina uma nova densidade eletrônica e ainda realiza um processo que nos dá informações para ver a estruturas de bandas.
- **LCORE**: Calcula os autovalores dos estados de caroço e seus pares de densidades de carga.

- **MIXER:** Faz uma mistura da densidade eletrônica inicial e final, obtida da soma das densidades de caroço, semi-caroço e valência, com intuito de produzir uma nova densidade para ser usada na próxima interação até que haja uma convergência.

Quando o cálculo terminar todo esse processo e chegar a convergência, então, temos todas ferramentas para concluir sobre todas propriedades do estado fundamental daquele sistema.

O ciclo ilustrativo encontra-se mais abaixo na figura 4.3.

Figura 4.3 – Sequência do nosso ciclo de autoconsistência baseado no código WIEN2k.



5 Supercondutividade

A supercondutividade é um fenômeno conhecido de muitos anos atrás. Em 1908, em seu laboratório da universidade de Leiden, Heike Kamerlingh Onnes¹(1853 - 1926) conseguia liquefazer o hélio. Após o feito de liquefazer o hélio, Onnes estudou a resistência elétrica dos materiais quando estes eram submetidos a baixas temperaturas. O feito marcante de sua trajetória foi apresentado no ano de 1911, quando Onnes submeteu o mercúrio a baixas temperaturas, ele pode observar que quanto mais baixava a temperatura ele via a resistividade elétrica do material cair, mas, quando chegou no valor por volta de $4,2K$, ele notou que a resistividade caiu abruptamente para zero (ONNES, 1911). A temperatura na qual o material perdia sua resistividade elétrica ficou conhecida como temperatura crítica (T_c). Logo após sua descoberta, em 1911, dois anos depois, o cientista recebeu seu prêmio Nobel em física e o fenômeno ficou conhecido como supercondutividade.

Devido a resistividade dos materiais serem nulas, então a corrente que passava pelo supercondutor não sofreria perdas, nesse sentido, o próprio em um de seus experimentos observou que a corrente persistiu no supercondutor por um determinado intervalo tempo. Ano mais tarde com uma tecnologia mais avançada, File e Mills, chegaram a uma conclusão de que a corrente elétrica persistiria no material supercondutor por volta de 10^5 anos (FILE; MILLS, 1963). Outro fato sobre as correntes que passam em um supercondutor, caso essa corrente seja suficientemente alta, o estado de supercondução no supercondutor é quebrado, portanto, gerando um limite de corrente que pode circular no interior de um supercondutor, e esse limite é conhecido como densidade de corrente crítica (J_c).

Por volta de 1933, a supercondutividade recebe mais contribuições, agora é acerca dos campos magnéticos. Fritz Walther Meissner²(1882 - 1974) e Robert Ochsenfeld³(1901 - 1993) constataram o diamagnetismo perfeito nos supercondutores (Meissner; Ochsenfeld, 1933). Normalmente quando um material é submetido a algum campo magnético, é possível notar a penetração deste campo dentro do material. Em um supercondutor, ocorre justamente o contrário, não há penetração do fluxo do campo magnético dentro de um

¹Heike Kamerlingh Onnes foi um Físico Holandês que conseguiu o feito de liquefazer o hélio e anos mais tarde fez a utilização de seu feito para estudar a resistividade dos materiais, foi laureado em 1913 por seus estudos em supercondutividade

²Fritz Walther Meissner foi um físico Alemão que desenvolveu um estudo sobre o campo magnético no interior de um supercondutor.

³Robert Ochsenfeld era um físico alemão que ajudou no estudo de campos magnéticos no interior de um supercondutor.

supercondutor, em outras palavras, no interior de um supercondutor o campo magnético é nulo (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Uma propriedade relacionada com o efeito Meissner-Ochsenfeld é conhecida como campo crítico (H_c). Quando é feita a passagem do estado normal para o estado supercondutor, através da temperatura crítica, se ligamos um campo magnético próximo ao supercondutor, por apresentar diamagnetismo, o supercondutor vai impedir a penetração do fluxo desse campo como dito anteriormente, mas, se o módulo desse campo aplicado for de um valor grande, por questões em termo da energia, será melhor o material supercondutor reverter o estado supercondutor para o estado normal deixando a possibilidade de agora haver penetração do fluxo do campo magnético externo (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Nesse sentido, é estabelecido um campo crítico, no qual acima do valor desse campo que o material consegue suportar, há reversão de estado supercondutor para estado normal, e abaixo do valor de campo crítico, o estado supercondutor continua sendo observado.

A questão da explicação da supercondutividade ainda permanecia uma incógnita. Houve algumas tentativas, uma delas foi feita pelos irmãos Fritz Wolfgang London ⁴(1900 - 1954) Heinz London⁵(1907 - 1970) que desenvolveram um teoria fenomenológica que trouxe suas famosas equações (LONDON; LONDON, 1935). Outra contribuição que a supercondutividade recebia era através dos Russos Vitaly Lazarevich Ginzburg ⁶(1916 - 2009) e Lev Davidovich Landau⁷(1908 - 1968) (GINZBURG; LANDAU, 1950), mas sem sucesso, o mecanismo de funcionamento da supercondutividade não era explicado. Após duas guerras mundiais e o desenvolvimento da mecânica quântica sendo bem estabelecido, o esboço da explicação era desenhado por Herbert Fröhlich ⁸(1905 - 1991) onde em seu artigo sugeriu a existência da interação elétron com a rede cristalina (FRÖHLICH, 1950). Porém, foi Leon Neil Cooper ⁹ que completou o trabalho desenvolvido pro Fröhlich e estabeleceu os conhecidos pares de Cooper (COOPER, 1956) e que serviriam como base para teoria mais bem aceita que reinaria até a chegada dos supercondutores de altas temperaturas.

Para dar continuidade a nossa explanação, iremos fazer algumas exposições sobre a temática da supercondutividade convencional e da supercondutividade não convencional. Além disso, iremos discutir um pouco da supercondutividade apresentada na bicamada de

⁴Fritz Wolfgang London foi um físico Estadounidense que contribui para a supercondutividade e foi pionero em estudos de química quântica.

⁵Heinz London foi um físico Alemão realizou contribuições para supercondutividade com sua teoria fenomenológica e também contribuiu para o estudo da superfluidez.

⁶Vitaly Lazarevich Ginzburg foi um físico Russo e astrofísico vencedor do prêmio Nobel de física em 2003 por seus estudos na supercondutividade.

⁷Lev Davidovich Landau foi um físico da União Soviética que realizou contribuições para a supercondutividade e pionero no estudo da matéria condensada pela qual recebeu o prêmio Nobel de física em 1962.

⁸Herbert Fröhlich foi um físico Britânico que contribuiu para os estudos da supercondutividade.

⁹Leon Neil Cooper é um físico Americano que desenvolveu a teoria BCS e os pares Cooper e também vencedor do prêmio Nobel de Física de 1972 pelo seu trabalho na teoria BCS.

grafeno rotacionada.

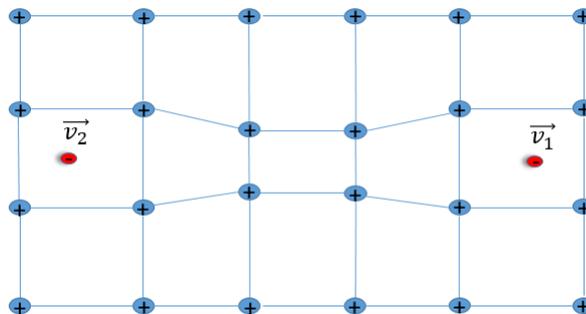
5.1 Supercondutividade Convencional

5.1.1 Teoria BCS

A supercondutividade passou por um determinado período de tempo sem uma explicação que detalha o fenômeno. Um dos motivos era por conta da falta da mecânica quântica, que no momento em que se foi observado a supercondutividade ainda nem existia. Porém, anos mais tarde, Leon Cooper apresentava a solução do problema com a ideia de que o elétron podia interagir com o outro elétron apesar da repulsão coulombiana.

Um das peças centrais para a teoria microscópica da supercondutividade era o fônon, que tem como representação a quantização da vibração da rede cristalina, um conceito que se assemelha com o de fótons.

Figura 5.1 – Representação do movimento do par de elétrons no interior da rede cristalina.



Na figura (5.1) é esboçado a representação de como é formado o par de Cooper. O primeiro elétron inicia sua cruzada no interior da rede cristalina, onde encontrará locais com sítios de íons positivos, pela interação coulombiana esses íons serão atraídos pelo primeiro elétron, como a velocidade do elétron é muito maior do que a desses íons, a deformação é causada por esse elétron, e até que os íons voltem ao seu arranjo original o elétron já vai estar bem longe. Essa deformação gerada no centro da imagem é conhecida como fônon e na região onde ela é encontrada está carregada de maneira positiva e nesse sentido, essa região positiva irá interagir com outro elétron da rede o atraindo, ou seja, o fônon mediou a interação elétron-elétron, onde essa interação é a responsável pelo transporte de cargas na rede e é conhecida como o par de Cooper. Era possível notar que esses pares de elétrons formados tem *spin* opostos e que ao adicionar impurezas magnéticas no material supercondutor, o *spin* dos elétrons do par de Cooper sofriam alteração, suprimindo a supercondutividade.

A ideia citada acima foi utilizada no artigo de 1957 publicado por John Bar-

deen¹⁰(1908 - 1991), Leon Cooper e John Robert Schrieffer¹¹(1931 - 2019) onde nesse artigo (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957) realizaram o feito para época em que resultados condiziam com o experimental, se tornando a primeira teoria da supercondutividade com sucesso.

A teoria BCS como dito anteriormente condizia com os experimentos e com os materiais supercondutores que existiam na época, o elemento químico que reinava era o nióbio. Os materiais da época apresentavam temperaturas críticas já superiores ao que foi encontrado por Onnes em 1911 no mercúrio. Baseado na teoria BCS, McMillan desenvolveu um estudo para conhecer quais os limites de temperaturas críticas a teoria BCS conseguia prever. Em seu trabalho, ele pode observar que o composto V_3Si tinha o maior resultado dentre os estudados, podendo ter uma temperatura crítica máxima de 40 K (MCMILLAN, 1968).

Para época a teoria BCS funcionava para materiais com as temperaturas críticas muito baixas em comparação com o que seria obtido futuramente com os *cuprates*, nesse sentido, até a chegada deste último, a teoria BCS reinava e conseguia explicar satisfatoriamente o que era observado, porém, com os surgimentos de supercondutores com altas temperaturas críticas esse panorama mudou drasticamente, e com isso começou a haver a separação na teoria dos supercondutores, produzindo a área de supercondutores convencionais explicados pela teoria BCS e os não convencionais que a teoria BCS não conseguia explicar.

5.2 Supercondutividade não convencional

A área dos supercondutores não convencionais abrange diversas classes, na qual a formulação da teoria BCS não tem ferramentas necessárias para explicar por que essas classes apresentam o fenômeno da supercondutividade. Não entraremos em detalhe em cada classe porém vamos fazer um breve resumo das duas classes principais.

Uma das classes de supercondutores convencionais é conhecida como os supercondutores de férmions pesados, que apesar dos materiais dessa classe apresentarem uma temperatura crítica baixa, por volta de 1 K a 20 K essa classe tinha algumas diferenças em relação aos convencionais, sendo uma delas a presença de um estado antiferromagnético que chega até coexistir com o estado supercondutor (NORMAN, 2011). A descoberta dessa classe de supercondutores ocorreu com a publicação do artigo (STEGLICH *et al.*, 1979), onde nesse trabalho surgia a primeira constatação do estado supercondutor nessa classe que é essencialmente formada por átomos com muitos elétrons como no caso de urânio e cério.

¹⁰John Bardeen foi um físico Estadunidense a receber dois prêmios Nobel sendo o primeiro em 1956 por seu trabalho em transistores e em 1972 por sua teoria microscópica da supercondutividade.

¹¹John Robert Schrieffer foi um físico Estadunidense que desenvolveu a teoria microscópica da supercondutividade e foi laureado por ela em 1972.

Outro importante supercondutor não convencional são *cuprates*, que diferentes dos supercondutores de férmions pesados já apresentam temperaturas críticas altíssimas, sendo o primeiro relato por volta de 30 K e resultado chamou a atenção no mundo da física e o trabalho que revelou essa classe para o mundo (BEDNORZ; MÜLLER, 1986) foi laureado no ano de 1987 com o prêmio Nobel de física. Hoje, os *cuprates* podem alcançar temperaturas críticas acima de 150 K . Eles também apresentam um estado antiferromagnético e também o estado de insulante de Mott. Essa classe de material é formada por planos de cobre com oxigênio que são empilhados um acima do outro, mas que entre esses planos existem alguns íons.

Outras classes de supercondutores não convencionais são os supercondutores orgânicos (JÉROME *et al.*, 1980) e *Pnictides* (KAMIHARA *et al.*, 2008). Por fim, a classe de supercondutores não convencionais abrangem um intervalo de temperaturas críticas muito grande em comparação aos convencionais, pois podemos encontrar supercondutores não convencionais de baixas temperaturas crítica por volta de 1 K até temperatura críticas acima de 150 K . Enquanto que os convencionais só podem ser encontrados entre 1 K à 40 K .

Recentemente, a classe dos supercondutores não convencionais recebeu mais uma adição ao seu elenco com a descoberta da supercondutividade no grafeno rotacionado para ângulos mágicos que apresentam o estado de supercondutividade até 1.7 K (CAO *et al.*, 2018), e que também apresentam o estado de insulante de Mott visto nos *cuprates*.

5.3 Supercondutividade na Bicamada de Grafeno Rotacionada

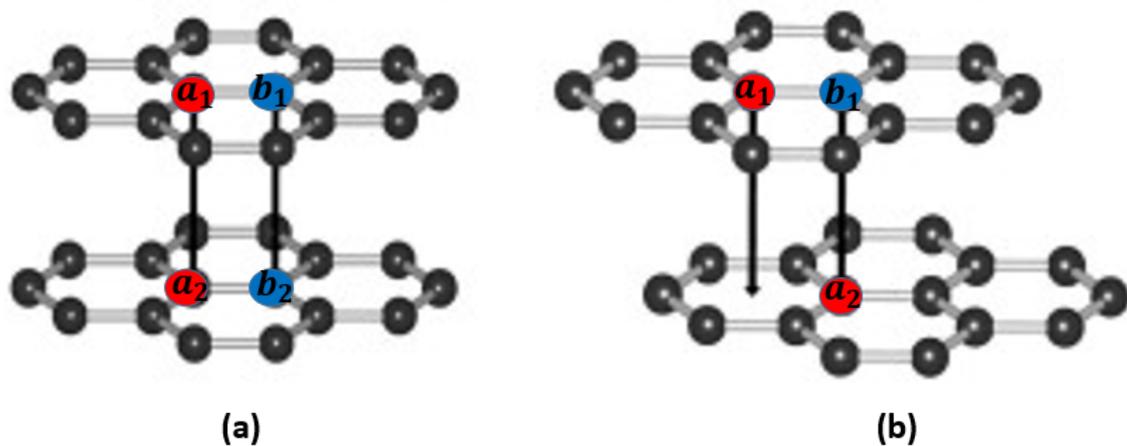
A partir do ano de 2004 com o feito do isolamento do grafeno a partir de folhas de grafite, este primeiro começaria uma grande revolução na física (NOVOSELOV *et al.*, 2004). O grafeno é uma estrutura hexagonal bidimensional (2D) e seu desenho se assemelha com a de um favo de mel.

A bicamada de grafeno consiste em empilhar duas monocamadas de grafeno e que por sua vez também é um material 2D. O empilhamento ocorre com uma monocamada acima da outra, assim como os brinquedos de lego, nesse empilhamento, as monocamadas interagem fracamente e são mantidas por ligações de Van de Waals.

O formato que as monocamadas se empilham para formar a bicamada tem variações, existe alguns modos de empilhar as monocamadas, como os tipos de empilhamentos AA, AB e BA.

Conforme a figura 5.2 (HUNT *et al.*, 2014), ilustramos duas situações de empilhamento que foram mencionadas anteriormente. A célula unitária da bicamada de grafeno é formada por quatro átomos: os dois átomos sub-rede superior denominados de a_1 e b_1 e

Figura 5.2 – Representação de dois tipos de empilhamentos. À esquerda temos o empilhamento do tipo AA e na direita temos o empilhamento do tipo AB (Bernal).



Fonte: Adaptado de Hunt *et al.* (2014).

dois átomos da sub-rede inferior a_2 e b_2 .

De acordo com a figura 5.2, a maneira que ocorre o empilhamento do tipo AA na bicamada de grafeno ocorre quando temos a situação do átomo a_1 da sub-rede superior estar acima do átomo a_2 e o átomos b_1 estar acima do átomo b_2 . O empilhamento do tipo AB (Bernal), vai ocorrer quando tivermos a situação do átomo a_1 da sub-rede superior estiver do centro do hexágono da sub-rede inferior, e o átomo b_1 estiver acima do átomo a_2 .

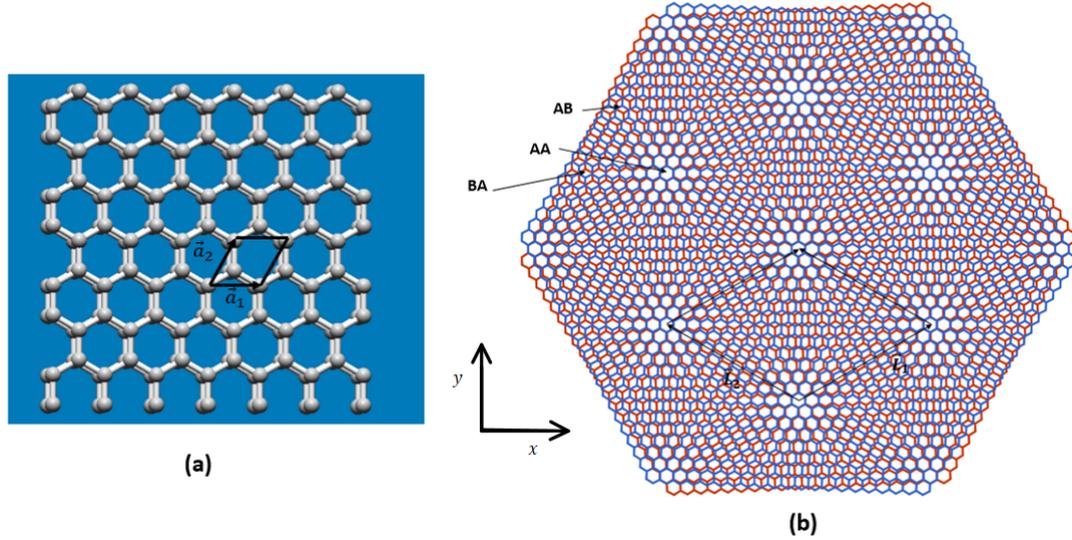
A bicamada de grafeno como vimos anteriormente, consiste no empilhamento de monocamadas de grafeno, porém, existe mais uma maneira de se ter a bicamada de grafeno que é através de uma rotação feita entre as monocamadas com um certo ângulo, ficando conhecida como a bicamada de grafeno rotacionada. Esse material já vinha sendo motivo de estudos teóricos (MOON; KOSHINO, 2013), (SANTOS; PERES; NETO, 2007), (MORELL *et al.*, 2010), entretanto, esse material recebeu um grande holofote com a descoberta da supercondutividade através de um estudo experimental (CAO *et al.*, 2018), e desde então vem sendo estudado por diversos grupos no mundo.

Ao realizar rotações entre as monocamadas, iremos constatar que a estrutura da bicamada de grafeno apresentaram um padrão bem definido como mostra a figura 5.3(b), no qual a rotação possibilita a formação de regiões AA, AB e BA, e essas regiões são vistas para ângulos pequenos, considerados como ângulos mágicos.

O padrão da figura 5.3(b) que é conhecido como padrão de Moiré, pode ser visto não apenas no grafeno, mas na classe de todos materiais de 2D rotacionados, criando uma

¹²Disponível em: <<https://everettyou.github.io/2018/05/21/Moire.html>>. Acesso em 02 Maio. 2021.

Figura 5.3 – Representação (a) da estrutura da bicamada de grafeno no empilhamento AA e (b) estrutura rotacionada entre duas monocamadas que formam o padrão de moiré.



Fonte: Nanotuber Modeler e adaptado de Yi-Zhuang You¹².

área conhecida hoje como *twistronics*¹³ (XIAN *et al.*, 2019)(YANG *et al.*, 2020)(KENNES *et al.*, 2021).

Na figura 5.3(a), encontramos o ponto de partida para realizar as rotações entre as monocamadas. Nessa figura, podemos observar um exemplo da bicamada de grafeno em empilhamento AA com seus vetores primitivos da rede definidos como,

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad (5.1)$$

e,

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{y}, \quad (5.2)$$

com a constante rede $a \approx 0,246nm$.

Com a informação dos vetores primitivos da rede sem rotação, podemos fazer uma relação desses vetores com os números inteiros escolhidos para o cálculo, e formar os vetores da célula unitária Moiré L_1 e L_2 (MOON; KOSHINO, 2013) (VELA *et al.*, 2018), escritos como

$$\vec{L}_1 = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2, \quad (5.3)$$

e também,

$$\vec{L}_2 = R\left(\frac{\pi}{3}\right)\vec{L}_1. \quad (5.4)$$

¹³Área responsável por estudar o comportamento elétrico, térmico e óptico de materiais 2D rotacionados.

Os vetores L_1 e L_2 podem ser observados na figura 5.4(b) e são responsáveis por formar a célula unitária de Moiré e que têm como módulo do vetor L definido por

$$L = a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}. \quad (5.5)$$

Para formação do padrão de Moiré, devemos estabelecer quantos átomos estarão presentes na célula unitária, no nosso caso serão átomos de carbono. De início determinamos a quantidade de átomos por monocamada, e para isso utilizamos

$$N_l = 2(n^2 + nm + m^2), \quad (5.6)$$

onde n , m são números inteiros escolhidos de acordo com o que o autor deseja trabalhar e estes números são os mesmos para determinação dos vetores L_1 , L_2 e módulo do vetor L . Feito o uso dessa equação, acabamos de determinar a quantidade de átomos por monocamada, ou seja, como vamos trabalhar com duas monocamadas para formar uma bicamada, multiplicamos o resultado da equação (5.6) por dois, para obter a quantidade de átomos que deve ter para formar a célula unitária da bicamada.

Após a determinação da quantidade de átomos, podemos calcular qual ângulo mágico vai ser produzido com a escolha daqueles números inteiros, através de

$$\cos \theta = \frac{n^2 + 4nm + m^2}{N_l}. \quad (5.7)$$

Considere um exemplo onde os números inteiros escolhidos são o $n = 35$ e $m = 36$, aplicados na equação (5.6) (CODECIDO *et al.*, 2019), produzirá um

$$N_l = 7562, \quad (5.8)$$

então, cada monocamada para esses valores escolhidos de números inteiros terão exatamente 7562 átomos e a célula unitária da bicamada terá 15124 átomos.

O próximo passo é determinar qual será o ângulo produzido com esses números inteiros, nesse sentido iremos utilizar a equação (5.7), e que portanto resulta em,

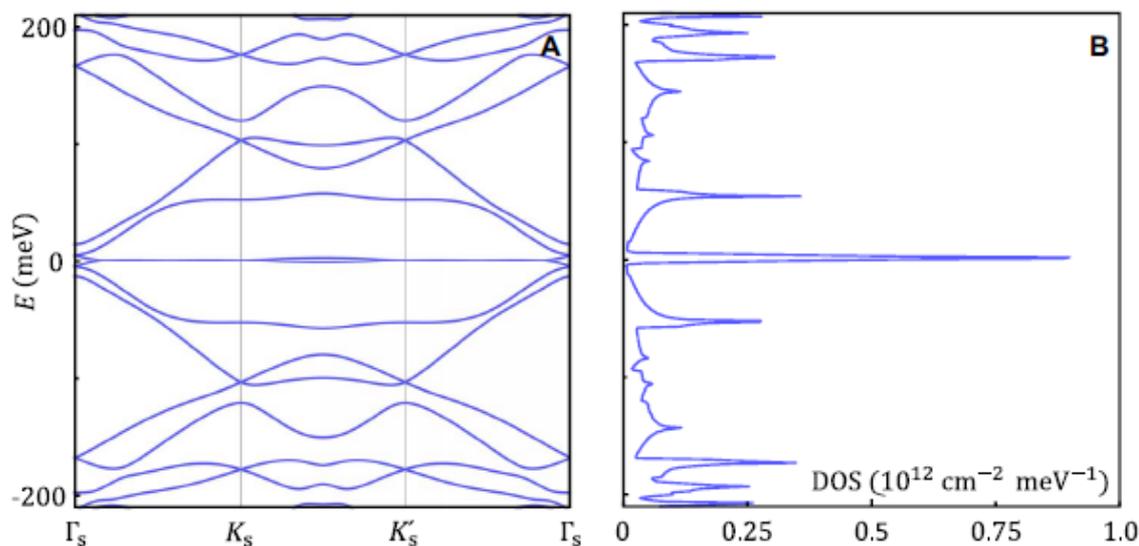
$$\theta \approx 0.93^\circ, \quad (5.9)$$

assim, dado a escolha do números inteiros chegamos a quantidade de átomos que a célula unitária suporta, e qual ângulo é possível obter com essa escolha.

Como dito anteriormente, dentre os materiais da classe 2D que são rotacionados, apenas a bicamada de grafeno apresentou resultados positivos para supercondutividade em um trabalho experimental (CAO *et al.*, 2018).

Com a figura 5.4, observamos dois resultados que retratam a estrutura de bandas e a densidade de estados para um ângulo 0.93° . Quando é feita a estrutura de bandas do

Figura 5.4 – Cálculo de estrutura eletrônica para o ângulo de 0.93° com (a) a estrutura de bandas e (b) densidade de estados.



Fonte: (CODECIDO *et al.*, 2019).

material, é possível notar a formação de bandas *flat* próximo à energia de Fermi como mostra a parte da figura 5.7(a), e estas bandas *flat* são observadas apenas para ângulos mágicos muito pequenos. Na figura 5.5(b) é observando a densidade de estados do material, percebemos que pela figura, temos a presença de estados na energia de Fermi, formando um pico nesse ponto do gráfico. Essas duas análises teóricas mostram um comportamento de um material supercondutor e podem servir como base para outros estudos teóricos.

6 Resultados

Devidos aos fatos mencionados sobre a supercondutividade na bicamada de grafeno rotacionada, decidimos realizar uma investigação da estrutura eletrônica utilizando o programa WIEN2K. Nesse sentido, procuramos primeiro estabelecer qual o ângulo deveria ser investigado levando em conta o tempo de processamento. Para células unitárias com muitos átomos, ficava impraticável pelo programa utilizado, nesse sentido, não daria para trabalhar com ângulos muito pequenos, pois, como vimos no exemplo do capítulo anterior, para um ângulo de 0.93° deveríamos ter na ordem de mais dez mil átomos carbono na célula unitária de Moiré. Para evitar essa problemática, escolhemos o nosso ângulo de rotação através da escolha dos números inteiros $n = 1$ e $m = 2$, onde utilizando a equação (5.1), obtemos

$$N_L = 14, \quad (6.1)$$

e que portanto, a nossa célula unitária de Moiré comportaria 28 átomos de carbono, sendo 14 deles distribuídos na monocamada inferior e 14 na monocamada superior.

O ângulo de rotação obtido com esses números inteiros através da equação (5.2) foi de

$$\theta \approx 21.8^\circ. \quad (6.2)$$

A escolha do ângulo de 21.8° resulta numa menor demanda de esforço computacional, visto que há poucos átomos carbonos na célula unitária de Moiré.

O módulo do vetor da rede após rotação foi obtida utilizando a expressão (5.7),

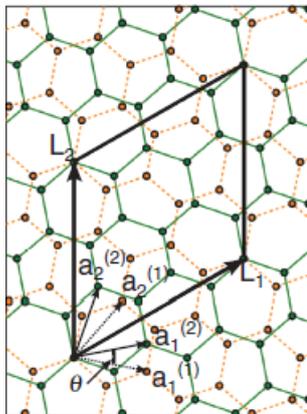
$$L \approx 0.65 \text{ nm}. \quad (6.3)$$

A partir da escolha do ângulo podemos realizar a primeira parte do trabalho de investigar a bicamada rotacionada.

Na figura 6.1 encontramos a estrutura da bicamada com rotação de 21.8° destacando os vetores da rede da célula unitária de Moiré L_1 e L_2 .

Na segunda parte do trabalho, tínhamos como motivação um estudo teórico (LARSON *et al.*, 2020) que realizava uma investigação da intercalação do lítio na bicamada rotacionada, então, nesse trabalho realizamos uma investigação com intercalação do lítio utilizando o programa WIEN2K. O átomo de lítio em nosso trabalho foi intercalado na posição *hollow*, que é justamente a posição na qual o átomo fica posicionado no centro

Figura 6.1 – Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8° com os vetores da célula unitária de Moiré.



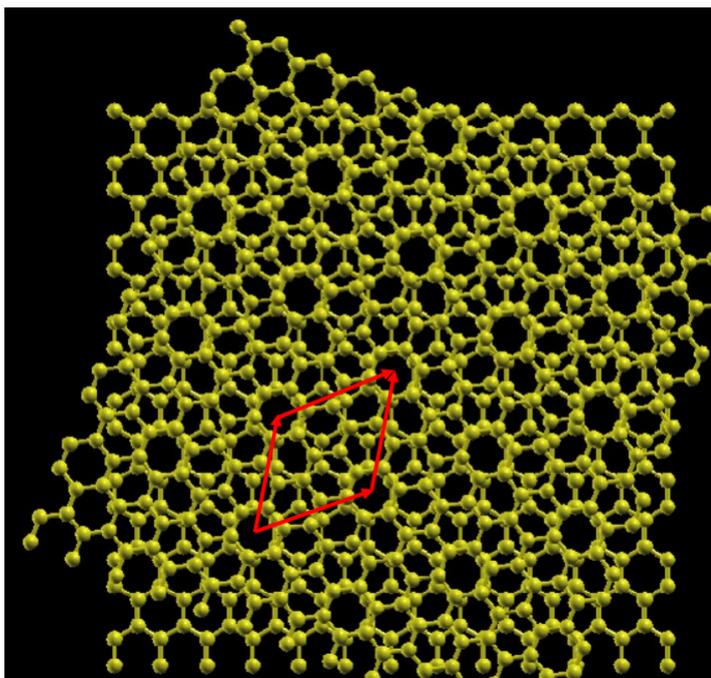
Fonte: (MOON; KOSHINO, 2013)

do hexágono encontrado na monocamada inferior e próximo ao ponto de empilhamento. Nesse sentido, nossa célula unitária de Moiré passou a ter 29 átomos.

6.1 Propriedades da Bicamada de Grafeno Rotacionada

Para obter informações importantes sobre os nossos sistemas, iremos utilizar a densidade de estados, estrutura de bandas e densidade eletrônica. Com esses três, podemos tirar conclusões sobre o sistema estudado.

Figura 6.2 – Estrutura da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8° .



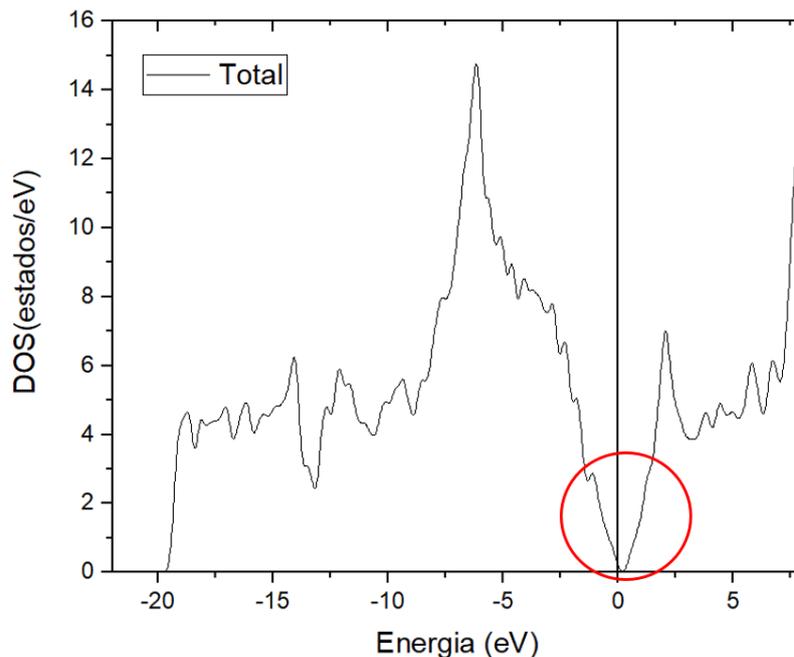
Fonte: XCrySDen.

Na figura 6.2, encontramos a nossa estrutura de 21.8° , na qual a rotação foi executada em uma das monocamadas, e assim nos podendo possibilitar a formação da célula unitária de Moiré e visualização do padrão de Moiré em todo o cristal. Como podemos ver na figura, não formação clara de regiões AA, AB e BA, regiões essas que são visualizadas para os ângulos mágicos.

6.1.1 Densidade de Estados

A densidade de estados é uma representação do número de estados por energia, e também nos fornece informações importantes acerca das características elétricas do sistema ao fazer a análise na energia de Fermi, que é conhecido como nível mais alto de energia ocupado pelos elétrons no estado fundamental.

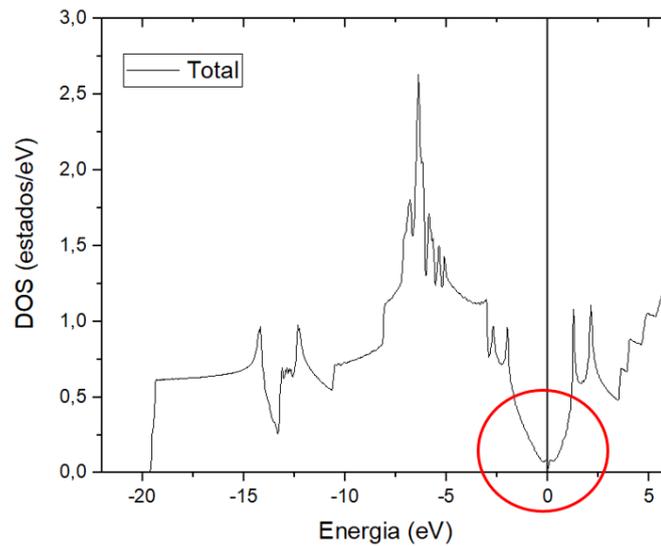
Figura 6.3 – Densidade de estados total para o sistema da bicamada grafeno rotacionada.



Fonte: Origin.

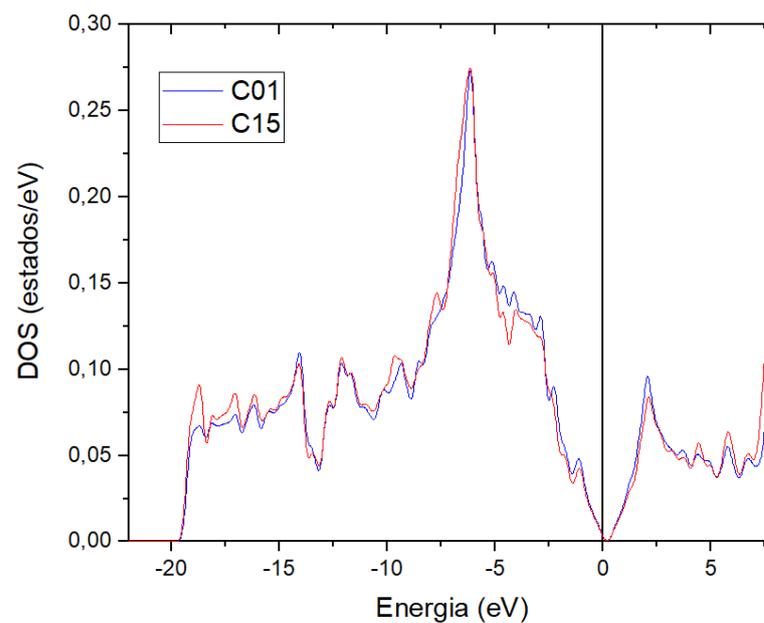
É possível notar que ao realizar a rotação entre as monocamadas de grafeno, existe uma tendência da diminuição da distância entre os picos do tipo de singularidade de Van Hove, no sentido, de que para ângulos pequenos, os picos se sobrepõem mostrando um pico pronunciado na energia de Fermi (MOON; KOSHINO, 2013). Ao compararmos as densidades de estados totais entre bicamada de grafeno rotacionada e a bicamada de grafeno no empilhamento AA, já podemos notar que pelas regiões em vermelho das figuras 6.3 e 6.4, a existência da tendência de aproximação dos picos. No gráfico da figura 6.3 observamos um pequeno deslocamento da energia de Fermi para a esquerda no qual também veremos esse comportamento também na estrutura de bandas.

Figura 6.4 – Densidade de estados total para o sistema da bicamada de grafeno no empilhamento AA.



Fonte: Origin.

Figura 6.5 – Densidade de estados total para os átomos 01 e 15 presentes em monocamadas distintas.

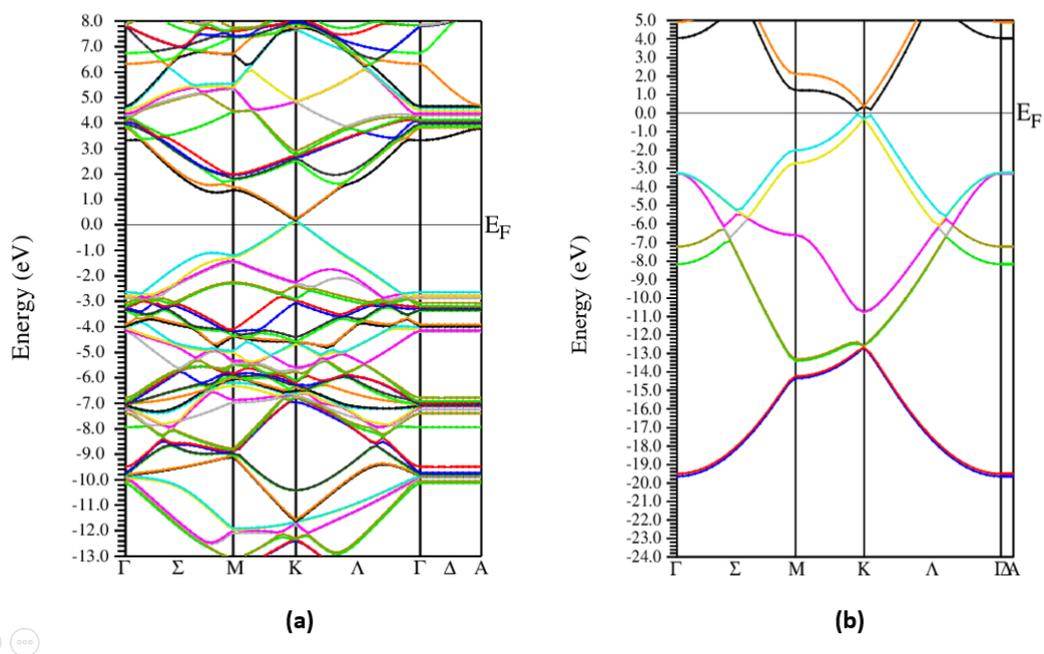


Fonte: Origin.

Com a figura 6.5, podemos ver a densidade de estados projetadas em um átomo da monocamada inferior (C1) e um átomo da monocamada superior (C15), que são os átomos que se encontram um acima do outro. Observamos diferenças pequenas na densidade de estados entre os átomos, mas próximo da energia de Fermi são iguais.

6.1.2 Estrutura de Bandas

Figura 6.6 – Estrutura de bandas (a) da bicamada de grafeno rotacionada no ângulo de 21.8° e (b) da bicamada de grafeno não rotacionada no empilhamento AA.



Na figura 6.6(a) temos a estrutura de bandas para o sistema da bicamada grafeno rotacionada, na qual podemos observar que a energia de Fermi se desloca para abaixo, em comparação a figura 6.6(b). Observamos também uma dispersão quase linear em 6.6(a) na direção M-K, diferente da figura 6.6(b), e as duas bandas (amarelo e azul claro) se sobrepõem e tendem a ficar perto a energia de Fermi para obter as bandas *flats* que caracteriza um supercondutor.

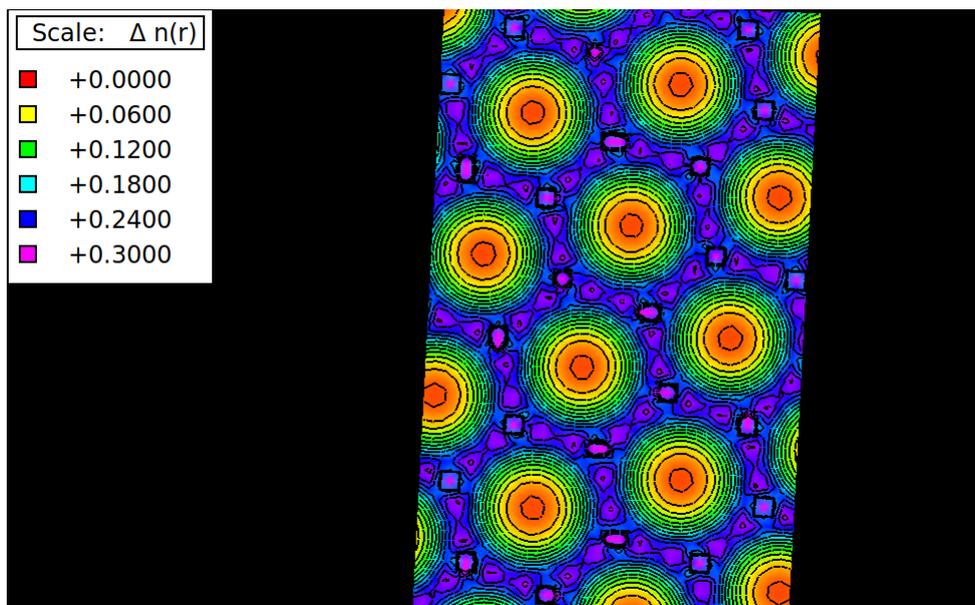
6.1.3 Densidade Eletrônica

A apresentação da densidade eletrônica dos materiais, nos possibilita fazer observações acerca das ligações químicas e observar a distribuição dos elétrons ao longo do cristal.

A figura 6.7 foi produzida na monocamada inferior. Podemos notar que a cor lilás representa a região onde estão os átomos de carbono e próximo a essa região de cor, em um

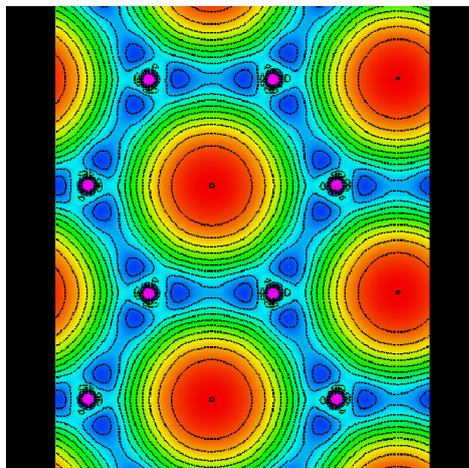
tom próximo ao de azul, temos os elétrons desses átomos carbono fazendo as suas ligações covalentes. A região em vermelho é onde não é observado presença de partículas. Outra informação importante que podemos extrair dessa figura 6.7 uma distribuição eletrônica não homogênea em todo o plano, se comparado a densidade eletrônica da bicamada de grafeno no empilhamento AA, como mostra a figura 6.8, na qual podemos observar nessa figura a existência de uma densidade eletrônica uniforme.

Figura 6.7 – Densidade eletrônica da monocamada inferior da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8° .



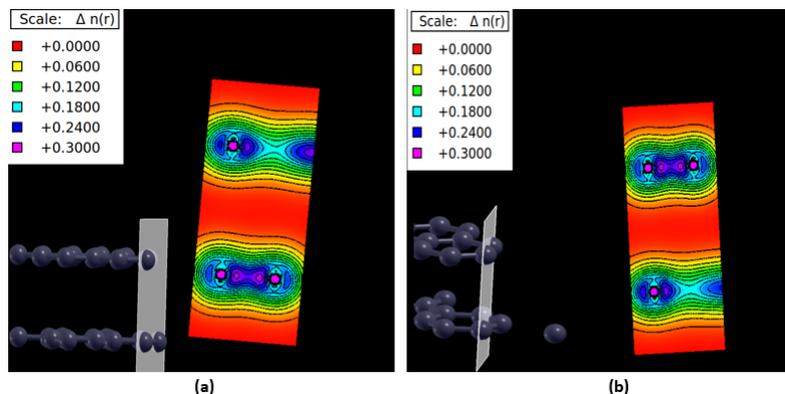
Fonte: XCrySDen.

Figura 6.8 – Densidade eletrônica da monocamada inferior da bicamada de grafeno no empilhamento AA.



Fonte: XCrySDen.

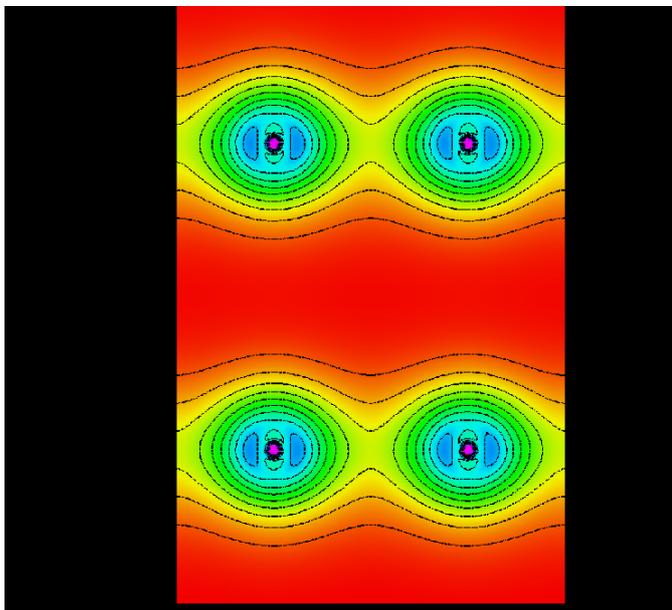
Figura 6.9 – Densidade eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de 21.8° (a) com destaque aos átomos da monocamada inferior e (b) com destaque aos átomos da monocamada superior.



Fonte: XCrySDen.

Na figura 6.9(a) temos a densidade eletrônica em um plano perpendicular a bicamada incluindo dois átomos da camada inferior e na fig. 6.9(b) incluindo os dois átomos na camada superior. Observamos uma grande concentração de elétrons entre os átomos, em relação ao empilhamento AA fig. 6.10.

Figura 6.10 – Densidade eletrônica da bicamada de grafeno no empilhamento AA.

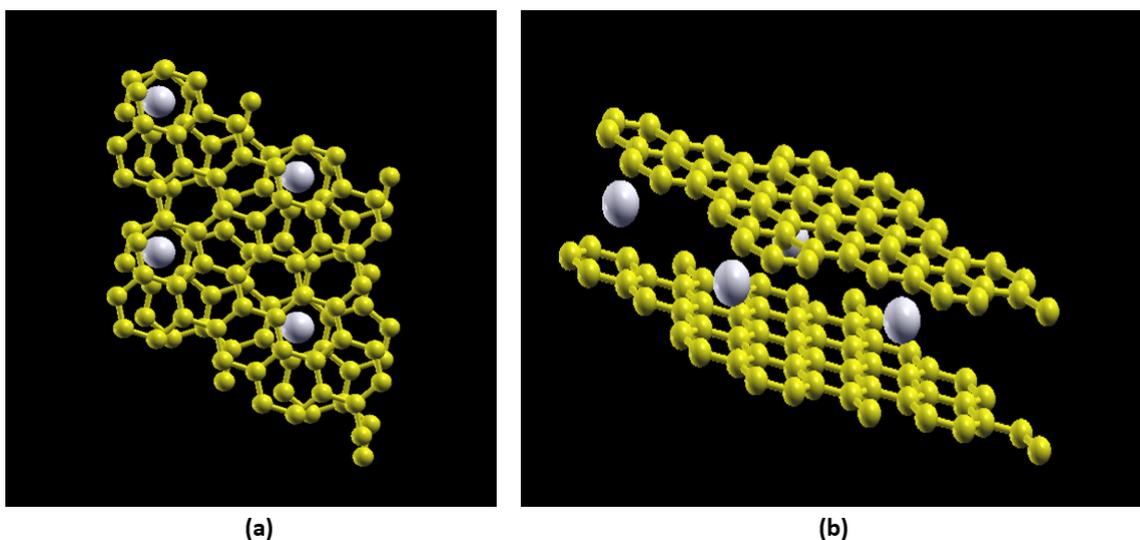


Fonte: XCrySDen.

6.2 Propriedades da Bicamada de Grafeno Rotacionada intercalada com Lítio.

O próximo passo do trabalho foi investigar como a bicamada de grafeno reagia a intercalação com o átomo de lítio. Mantivemos a estrutura da bicamada de grafeno com seus 28 átomos de carbono, mas com a adição do vigésimo nono átomo sendo o lítio, nesse sentido, nossa célula unitária de Moiré passou a ter 29 átomos.

Figura 6.11 – Bicamada de grafeno rotacionada intercalada com átomo de lítio.



Fonte: XCrySDen.

Na figura 6.11 encontramos a esquerda uma visão da parte superior da bicamada e a direita uma vista lateral. O átomo de lítio foi intercalado no intermédio das monocamadas e com a posição *Hollow* na monocamada inferior.

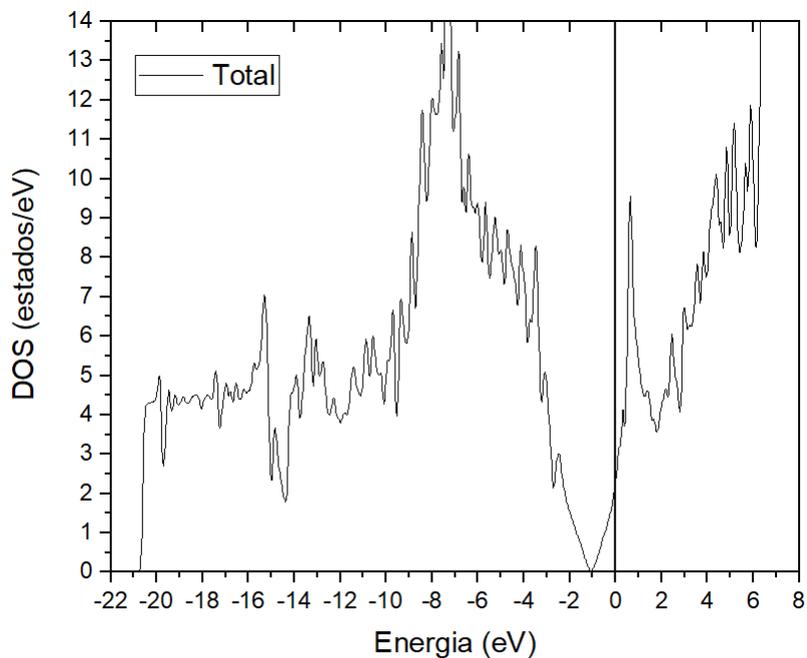
6.2.1 Densidade de Estados

Fizemos os cálculos de densidade estados para nosso sistema, na figura 6.12 podemos observar o resultado da densidade de estados totais com a intercalação do lítio. Observamos que a energia de Fermi foi deslocada para a direita nesse sistema e mostra transferência de elétrons do Li para a bicamada de grafeno.

Na figura 6.13 mostramos a densidade de estados projetadas nos átomos de carbono *C01* e *C15* que são os átomos que estão um acima do outro e também o átomo de lítio. Podemos notar que a contribuição do carbono é bastante relevante em todo o intervalo de energia.

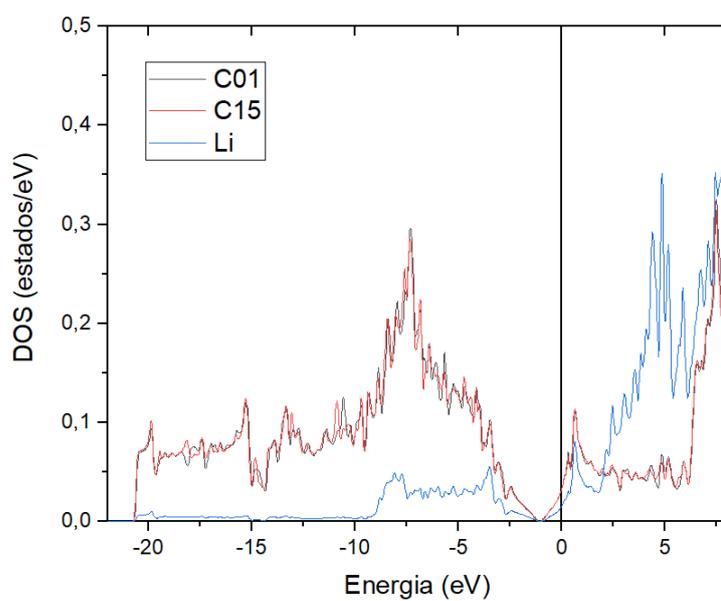
Na figura 6.14 temos a densidade de estados projetado na banda *s* do carbono e Li, onde observamos que o carbono contribui até -3 eV e o Li na energia de Fermi já que ele tem só um elétron *s*.

Figura 6.12 – Densidade de estados totais da Bicamada intercalada com átomo de Lítio.



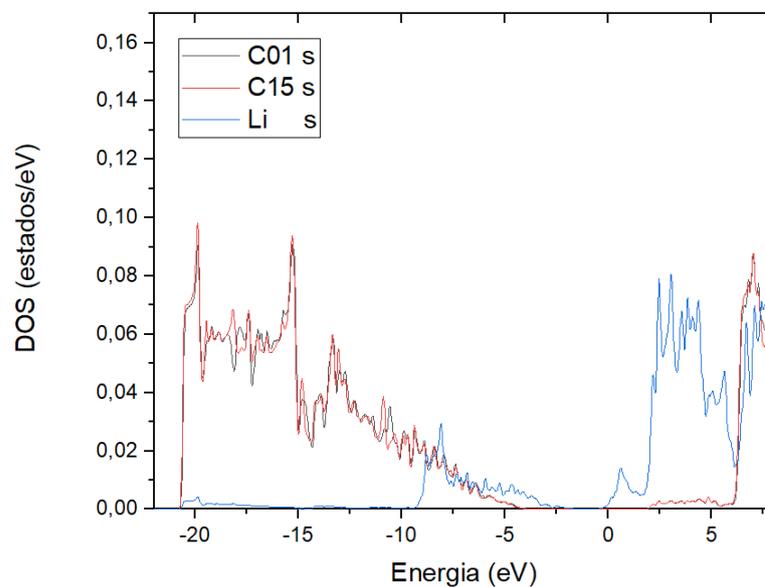
fonte: Origin.

Figura 6.13 – Densidade de estados projetadas nos átomos C01, C15 e Li.



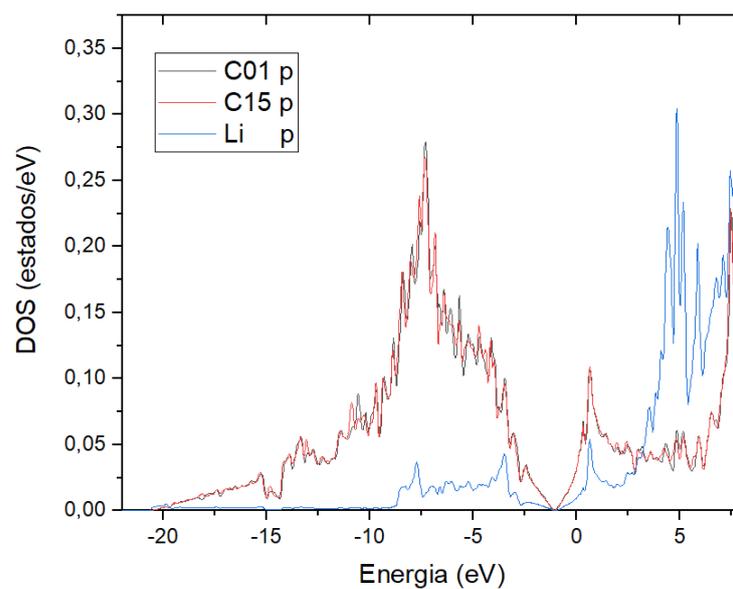
Fonte: Origin.

Figura 6.14 – Densidade de estados projetados na banda s dos átomos de carbono 01, 15 e lítio



Fonte: Origin.

Figura 6.15 – Densidade de estados projetados na banda p dos átomos de carbono 01, 15 e lítio.

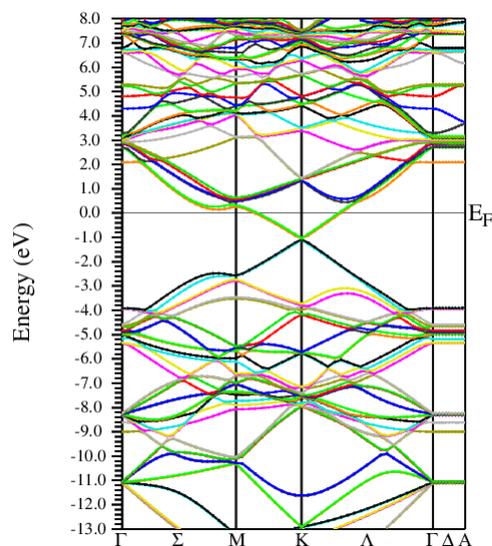


Fonte: Origin.

Na figura 6.15 observamos a maior contribuição na energia de Fermi dos elétrons p do átomo de carbono e também observamos que o Li tem elétrons p.

6.2.2 Estrutura de Bandas

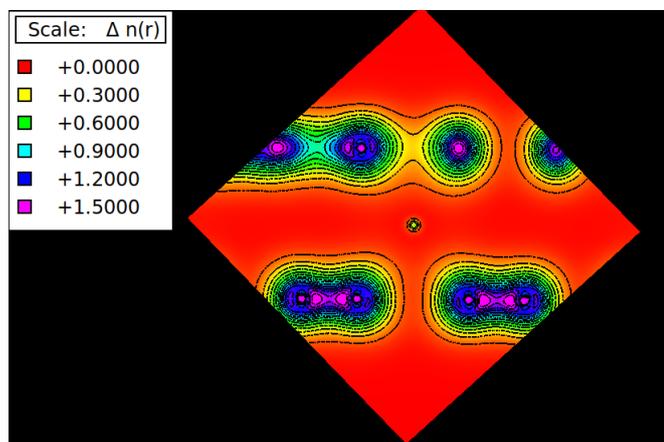
Figura 6.16 – Estrutura de bandas da bicamada de grafeno rotacionada intercalada com o lítio.



Com a figura 6.16 podemos observar a estrutura de bandas do material, onde observamos o deslocamento da energia de Fermi para acima, mostrando transferência de carga do Li pra a bicamada.

6.2.3 Densidade Eletrônica

Figura 6.17 – Estrutura de bandas da Bicamada de Grafeno Rotacionada Intercalada com o Lítio.



Fonte: XCrySDen.

Em relação a figura 6.17, observamos maior concentração de elétrons entre os átomos da bicamada.

7 Conclusão

Neste trabalho, foi realizado cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo $21,8^\circ$ e intercalada com o átomo de Lítio, baseado na Teoria Funcional da Densidade, utilizando o método de Potencial Total de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas, que estão inseridos nos códigos computacionais WIEN2K.

Com o ângulo de $21,8^\circ$ não foi possível observar regiões de empilhamento AA, AB e BA, entretanto a célula unitária de Moiré foi obtida e a célula unitária de Moiré continha 28 átomos.

A densidade de estados de nosso sistema nos mostra que os picos tipo Van Hove ficam mais perto, mostrando uma tendência de formar um pico pronunciado na energia de Fermi, que caracteriza a supercondutividade que se observa quando a rotação é nos ângulos mágicos.

Na estrutura de bandas, observamos bandas com dispersão linear na direção M-K e as bandas se superpõem e ficando mais perto da energia de Fermi, onde mostra a tendência de formar bandas *flat* que caracteriza a supercondutividade observada em ângulos mágicos.

Observamos que a densidade eletrônica não é uniforme no plano da bicamada e no plano perpendicular ao plano da bicamada observamos uma grande concentração de elétrons.

Na bicamada de grafeno rotacionado intercalado com Li, observamos que a energia de Fermi, na densidade de estados, se desloca para a direita mostrando transferência de elétrons do Li para a bicamada de grafeno.

Na estrutura de bandas da bicamada de grafeno rotacionado intercalado com Li, observamos que a energia de Fermi foi deslocado para acima.

A densidade eletrônica para bicamada de grafeno rotacionado intercalado com Li, nos mostra uma grande concentração de elétrons entre os átomos de carbono.

Referências Bibliográficas

ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. **Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)**, American Physical Society, v. 12, n. 8, p. 3060–3083, 1975. Copyright (1975) by the American Physical Society.

ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Phys. Rev.**, v. 108, p. 1175–1204, 1957.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high t_c superconductivity in the $ba-l_a-cu-o$ system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, p. 189–193, 1986.

BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. Wien2k: An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. **Technische Universität Wien, Wien**, v. 28, 2001.

BOHR, N. I. on the constitution of atoms and molecules. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 26, n. 151, p. 1–25, 1913.

BORN, M.; HEISENBERG, W.; JORDAN, P. Zur quantenmechanik ii. **Zeitschrift für Physik**, v. 35, p. 557–615, 1926.

BORN, M.; JORDAN, P. Zur quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 34, p. 858–888, 1925.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

BROGLIE, L. D. **Recherches sur la théorie des quanta**. 1924. Tese (Doutorado em Física), université en cours d'affectation, 1924. Français.

CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; JARILLO-HERRERO, P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, v. 556, p. 43–50, 2018.

CODECIDO, E.; WANG, Q.; KOESTER, R.; CHE, S.; TIAN, H.; LV, R.; TRAN, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; ZHANG, F.; BOCKRATH, M.; LAU, C. N. Correlated insulating and superconducting states in twisted bilayer graphene below the magic angle. American Association for the Advancement of Science, v. 5, n. 9, 2019.

COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum Mechanics, Volume 1**. Wiley, 1991. ISBN 9780471164333. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=iHcpAQAAMAAJ>>.

- COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. **Phys. Rev.**, v. 104, p. 1189–1190, 1956.
- DIRAC, P. A. M. A new notation for quantum mechanics. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 35, n. 3, p. 416–418, 1939.
- EINSTEIN, A. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. **Annalen der Physik**, v. 322, n. 6, p. 132–148, 1905.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioprietà dell’atomo. **Rendiconti Accademia Dei Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.
- FILE, J.; MILLS, R. G. Observation of persistent current in a superconducting solenoid. **Phys. Rev. Lett.**, v. 10, p. 93–96, 1963.
- FRÖHLICH, H. Theory of the superconducting state. i. the ground state at the absolute zero of temperature. **Phys. Rev.**, v. 79, p. 845–856, 1950.
- GIAEVER, I. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. **Phys. Rev. Lett.**, v. 5, p. 147–148, 1960.
- GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. *Zhurnal Eksperimental’noi i Teoreticheskoi Fiziki*, v. 10, p. 1064–1082, 1950.
- HEISENBERG, W. Quantum-theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations. **Z. Phys**, v. 33, p. 879–893, 1925.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964.
- HUNT, A.; DIKIN, D.; KURMAEV, E.; LEE, Y.; LUAN, N.; CHANG, G.; MOEWES, A. Modulation of the band gap of graphene oxide: The role of aa-stacking. **Carbon**, v. 66, p. 539–546, 2014.
- JANSEN, H. J. F.; FREEMAN, A. J. Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 30, p. 561–569, Jul 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.561>>.
- JOSEPHSON, B. Possible new effects in superconductive tunnelling. **Physics Letters**, v. 1, n. 7, p. 251–253, 1962.
- JÉROME, D.; MAZAUD, A.; RIBAUT, M.; BECHGAARD, K. Superconductivity in a synthetic organic conductor (tmtsf)₂pf₆. **Journal de Physique Lettres**, v. 41, n. 4, p. 95–98, 1980.
- KAMIHARA, Y.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Iron-based layered superconductor. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 130, n. 11, p. 3296–3297, Mar 2008.
- KENNES, D. M.; CLAASSEN, M.; XIAN, L.; GEORGES, A.; MILLIS, A. J.; HONE, J.; DEAN, C. R.; BASOV, D. N.; PASUPATHY, A. N.; RUBIO, A. Moiré heterostructures as a condensed-matter quantum simulator. **Nature Physics**, v. 17, n. 2, p. 155–163, Feb 2021.

- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.
- LARSON, D. T.; CARR, S.; TRITSARIS, G. A.; KAXIRAS, E. Effects of lithium intercalation in twisted bilayer graphene. **Phys. Rev. B**, v. 101, p. 075407–1 – 075407–6, Feb 2020.
- LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the supraconductor. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 149, p. 71–88, 1935.
- MCMILLAN, W. L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. **Phys. Rev.**, v. 167, p. 331–344, 1968.
- Meissner, W.; Ochsenfeld, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. **Naturwissenschaften**, v. 21, n. 44, p. 787–788, nov. 1933.
- MILLIKAN, R. A. A direct photoelectric determination of planck's " h ". **Phys. Rev.**, v. 7, p. 355–388, 1916.
- MOON, P.; KOSHINO, M. Optical absorption in twisted bilayer graphene. **Phys. Rev. B**, v. 87, p. 205404, 2013.
- MORELL, E. S.; CORREA, J. D.; VARGAS, P.; PACHECO, M.; BARTICEVIC, Z. Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations. **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 121407–1 – 121407–4, 2010.
- NORMAN, M. R. The challenge of unconventional superconductivity. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 332, n. 6026, p. 196–200, 2011.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- ONNES, H. Further experiments with liquid helium. d. on the change of electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc. v. the disappearance of the resistance of the resistance of mercury. **Proceedings**, 1911.
- PRIBRAM-JONES, A.; GROSS, D. A.; BURKE, K. Dft: A theory full of holes? **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 283–304, 2015.
- SANTOS, J. M. B. Lopes dos; PERES, N. M. R.; NETO, A. H. C. Graphene bilayer with a twist: Electronic structure. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, p. 256802, 2007.
- SCHRÖDINGER, E. An ondulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **The Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.
- SINGH, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, p. 6388–6392, 1991.
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 51, p. 846–851, 1937.

STEGLICH, F.; AARTS, J.; BREDL, C. D.; LIEKE, W.; MESCHEDE, D.; FRANZ, W.; SCHÄFER, H. Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: *ccCu₂Si₂*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, p. 1892–1896, 1979.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

VELA, A.; MOUTINHO, M. V. O.; CULCHAC, F. J.; VENEZUELA, P.; CAPAZ, R. B. Electronic structure and optical properties of twisted multilayer graphene. **Phys. Rev. B**, v. 98, p. 155135, 2018.

XIAN, L.; KENNES, D. M.; TANCOGNE-DEJEAN, N.; ALTARELLI, M.; RUBIO, A. Multiflat bands and strong correlations in twisted bilayer boron nitride: Doping-induced correlated insulator and superconductor. **Nano Letters**, v. 19, n. 8, p. 4934–4940, 2019.

YANG, Y.; LI, J.; YIN, J.; XU, S.; MULLAN, C.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.; MISHCHENKO, A. In situ manipulation of van der waals heterostructures for twistrionics. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 6, n. 49, 2020.