

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rodrigo Yoshikawa Oeiras

*Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros
princípios*

São Carlos
2007

Rodrigo Yoshikawa Oeiras

*Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros
princípios*

Dissertação apresentada ao departamento de Física
da UFSCar, como requisito para a obtenção do
grau de MESTRE em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira
UFSCAR - Departamento de Física, São Carlos

Co-orientador: Dr. Marcos Veríssimo Alves
ICTP - Trieste, Itália

São Carlos
2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O287ep

Oeiras, Rodrigo Yoshikawa.

Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros princípios / Rodrigo Yoshikawa Oeiras. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Estrutura eletrônica. 2. Grafite. 3. Momento magnético. 4. Semicondutores - defeitos. I. Título.

CDD: 530.4 (20^a)

ATA DA 100ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

MESTRANDO: *Rodrigo Yoshikawa Oeiras*

DATA: 26/02/2007

HORÁRIO: 14:00 h

LOCAL: Sala de Seminários "*Jorge André Swieca*"

TÍTULO: *Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros princípios*

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo-Moreira • Residente - DF/UFSCar
(orientador)

Dr. Marcos Veríssimo Alves (co-orientador) • Membro - ICTP-TRIESTE-ITÁLIA

Prof. Dr. Victor Lopez Richard - Membro - DF/UFSCar

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz • Membro - IF/UFRJ

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do artigo 25 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, para *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título "*Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros princípios*" do(a) candidato(a) *Rodrigo Yoshikawa Oeiras*. A sessão foi aberta pelo(a) Presidente da Banca Examinadora - *Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira*. Após a explanação do(a) candidato(a), o(a) presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreveram:

Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo-Moreira (orientador) conceito = A

Dr. Marcos Veríssimo Alves (co-orientador) conceito = A

Prof. Dr. Victor Lopez Richard conceito = A

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz conceito = A

De acordo com o parágrafo 1º do artigo 26 do Regimento Interno do PPG-FIS, o(a) candidato(a) foi considerado(a) aprovado(a) com o conceito: _____

Encerrada a sessão secreta, o(a) presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu, *Odila Florêncio* - Coordenadora do PPG-FIS, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os membros da Banca Examinadora.

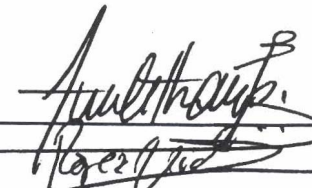
Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo-Moreira
Presidente

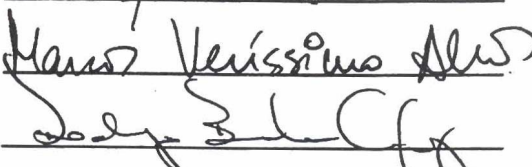
Dr. Marcos Veríssimo Alves
Membro

ProJ Dr. Victor Lopez Richard
Membro

ProJ Dr. Rodrigo Barbosa Capaz
Membro

Profª. Dra. Odila Florêncio
Coordenadora do PPG-FIS





Odila F.

Aos meus pais e irmãs.

Aos meus colegas, Antônio Marcos e Hélio.

Ao Fernando pela força e confiança.

Ao Veríssimo, muito obrigado.

A Eliane, minha companheira.

Resumo

Neste trabalho, apresentamos os estudos realizados para compreender os mecanismos que geram o momento magnético em folhas de grafeno com monovacância. Notamos que o momento magnético que surgiu na folha de grafeno é devido a um átomo de Carbono que ficou com a ligação pendente. Realizamos cálculos para determinar que propriedades magnéticas da folha de grafeno com a monovacância combinada com a adsorção de átomos de Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio. Realizamos tal estudo porque estas espécies são as que existem em maior quantidade na atmosfera terrestre. Os resultados deste estudo nos mostrou que o Oxigênio elimina o magnetismo no grafeno com monovacância. O Nitrogênio elimina o magnetismo na folha de grafeno, mas apresenta um momento magnético em si. Por último, temos que o Hidrogênio adsorvido no grafeno com a monovacância apresenta um momento magnético em vários átomos ao redor do Carbono que faz a ligação com o Hidrogênio, quando efetuamos cálculos de supercélula fixa. Ao realizar cálculos de supercélula variável, notamos que os momentos magnéticos na folha de grafeno é anulado. Para efetuar os cálculos *ab initio* usados neste trabalho, usamos o pacote computacional SIESTA, que trabalha usando o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. A aproximação usada para o potencial de correlação e troca foi o GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof.

Palavras-chave: Grafeno, momento magnético, vacância, teoria do funcional da densidade.

Agradecimentos

A minha família, pela compreensão e paciência. A distância mostrou quanto era bom o tempo em que estávamos juntos, mesmo que o tempo fosse árduo. Ao professor Fernando, sua determinação é encorajadora. Ao Doutor Marcos Veríssimo, cuja dedicação, sensatez e organização são admiráveis. Meu desejo é que um dia eu possa caminhar ao seu lado e nunca mais ao seu encalço. A minha companheira Eliane que torna meus dias menos solitários. Aos meus colegas, principalmente ao Jaka, que me ajudaram quando era necessário. Espero que o caminho que cada um siga seja muito bom e recompensador.

“Apenas mais um passo em uma longa jornada, e o tempo ainda não acabou.”

Sumário

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
1.1 A Hibridização sp^2 do Carbono	1
1.2 Descrição <i>Tight-Binding</i> da Estrutura de Bandas do grafeno	4
1.3 O magnetismo em estruturas de Carbono.	9
1.3.1 Fullerenos	9
1.3.2 Grafite	12
1.3.3 Nanografites	13
1.3.4 Vacâncias de Carbono	15
1.4 Indução de magnetismo em grafite por vacâncias: uma visão geral	16
1.4.1 Ordem magnética induzida por irradiação de próton em grafite	16
1.4.2 Ordem magnética induzida por processo químico	18
1.4.3 Estudo de primeiros princípios do magnetismo em grafite provocado por irradiação	20
1.4.4 Propriedades estruturais, eletrônicas e químicas de vacância em gra- feno	24
2 Teoria do Funcional da Densidade	28
2.1 Introdução	28
2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn	30

SUMÁRIO	6
2.4 As equações de Kohn-Sham	33
2.5 Aproximações para V_{XC} : O LDA e GGA	36
2.6 O método do pseudo-potencial	39
2.6.1 A base de ondas planas	39
2.6.2 Herring: o método das OPW	42
2.6.3 Phillips e Kleinman: O método de pseudo-potenciais	43
2.6.4 Pseudo-Potenciais com Conservação da Norma	44
2.6.5 Um Pseudo-Potencial Eficiente: O Pseudo-Potencial de Troullier e Martins	47
2.7 Bases para Expansão dos Orbitais de Kohn-Sham	49
2.8 Supercélulas	53
2.9 O SIESTA	54
3 Cálculos, Resultados e Discussões	56
3.1 Cálculos de convergência	56
3.2 Determinação do pseudo-potencial para os átomos de C, H, N e O	58
3.3 Determinação dos parâmetros ideais para uma célula unitária de grafeno	64
3.4 Estudo da energia de formação de uma mono-vacância	68
3.5 Momento magnético induzido por defeitos e pela adsorção de átomos	72
3.5.1 Adsorção de um átomo de H sobre o centro magnético	77
3.5.2 Adsorção de um átomo de N sobre o centro magnético	80
3.5.3 Adsorção de um átomo de O sobre o centro magnético	82
4 Discussão final e Conclusões	83
5 Apêndices	87
5.1 Apêndice I: A carga não se conserva para a pseudo-função de onda na formulação de Phillips e Kleinman	87
5.2 Apêndice II: Orbitais de Polarização	88

Lista de Figuras

- 1.1 *Hibridização sp^2 do átomo de Carbono. (a) Configuração eletrônica de um átomo de Carbono no estado fundamental. (b) Configuração eletrônica de um átomo de Carbono com hibridização sp^2 . Um dos elétrons emparelhados no orbital $2s$ é promovido ao orbital $2p_z$, enquanto os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ se recombinam para formar os chamados orbitais sp* 2
- 1.2 *Secção planar dos orbitais híbridos sp^2 do átomo de Carbono. Os sinais $+$ e $-$ referem-se à função de onda eletrônica. Os orbitais mostrados no plano são os chamados orbitais σ ; perpendiculares ao plano ficam os orbitais p_z , com um elétron não-hibridizado.* 3
- 1.3 *Secção de uma folha de grafeno, mostrando as ligações σ , unindo dois átomos no plano de grafeno e indicando a direção ao longo da qual a carga eletrônica das ligações σ está concentrada, e os orbitais p_z com os elétrons deslocalizados no plano (linhas cheias para indicar a porção situada acima do plano e linhas pontilhadas para indicar a porção situada abaixo do plano de grafeno).* 4
- 1.4 *Estrutura de um monocristal de grafite, com as distâncias entre planos e de ligação química do Carbono.* 5
- 1.5 *(a) Rede direta e (b) rede recíproca para o grafeno, com a 1ª Zona de Brillouin sombreada. Os pontos de alta simetria estão indicados, assim como os vetores primitivos das duas redes [2].* 7
- 1.6 *Estrutura de bandas do grafeno ao longo das linhas conectando os pontos de alta simetria da 1ª Zona de Brillouin do grafeno, referente apenas aos orbitais π* 8
- 1.7 *Supercélula para nanofita *armchair* formada a partir de uma folha de grafeno [11].* 14
- 1.8 *Representação de uma folha de grafeno (o grafite é composto por estas folhas) com alguns defeitos estruturais [14].* 15

1.9	Curva de histerese obtida por Esquinazi após o bombardeamento de prótons [15].	17
1.10	Imagem obtida por microscopia de força magnética da amostra de HOPG bombardeada por próton [15], mostrando a presença de trilhas magnéticas.	18
1.11	Espectro Raman das amostras de grafite puro e modificado [17].	19
1.12	Seleção de imagens de uma região do grafite magnético de $10\mu m \times 10\mu m$, correspondendo a topografia (AFM, imagem superior esquerda) e ao comportamento magnético (MFM, imagem superior direita). Na parte inferior temos as correspondentes imagens 3D [17].	20
1.13	a) Estrutura da densidade de carga ($e/\text{Å}^3$) . b) densidade de spin($e/\text{Å}^3$) da vacância em grafeno [19].	21
1.14	a) Geometria Temos e b) densidade de spin da vacância com dois átomos de Hidrogênio[19].	23
1.15	a) Geometria e b) densidade de spin da vacância do grupo C-H[19].	23
1.16	Estruturas atômicas de vários poros[18], que foram formados através da recombinação entre hexágonos. a) monovacância, vemos que há a formação de um pequeno zig-zag. b)um poro formado pela retirada de dois átomos. c) um poro formado pela retirada de três átomos, vemos novamente um zig-zag. d) poro formado pela retirada de quatro átomos.	25
1.17	Densidade de estados do grafeno poroso. V1(linha vermelha), V2(linha azul pontilhada) são os poros observados na figura 1.16. A linha preta representa o defeito de Stone-Wales [18].	27
2.1	Esquema de auto-consistência para a resolução das equações de Kohn-Sham.	36
2.2	Ilustração esquemática do método de pseudo-potenciais [35].	42
2.3	(a) Curvas para o pseudo-potencial do orbital 2p do átomo de C, sendo que a diferença entre as curvas está no sinal considerado para $V''_{PS,\ell}(0)$. (b) Convergência da energia total com a energia de corte [38].	48
2.4	Comparação da convergência da energia total em relação à energia de corte para a estrutura do diamante, para diferentes métodos de geração de pseudo-potenciais [38].	49

2.5	Ilustração esquemática uma molécula em uma supercélula	54
3.1	Derivadas logarítmicas das funções do átomo de Carbono para o caso de $\ell = 0$. Legendas: caso de todos os elétrons AE, pseudo-potencial PS	60
3.2	Derivadas logarítmicas das funções do átomo de Carbono para o caso de $\ell = 1$. Legendas: caso de todos os elétrons AE, pseudo-potencial PS	61
3.3	Energia total do sistema em função do <i>meshcutoff</i> para a estrutura do diamante.	62
3.4	Energia total do sistema em função da grade de Monkhorst e Pack para a estrutura do diamante.	62
3.5	Cálculo do módulo de volume para o diamante usando o Siesta.	63
3.6	Gráfico da variação da energia total em relação à grade de Monkhorst e Pack.	65
3.7	Gráfico da variação dos parâmetros de rede do grafeno em relação à grade de Monkhorst e Pack.	65
3.8	Gráfico da variação dos ângulos entre os vetores de rede em relação à grade de Monkhorst e Pack.	66
3.9	Estrutura de bandas de uma cadeia monatômica linear. (a) A célula de tamanho a , que contém um átomo, e a célula duplicada, de parâmetro de rede $2a$. (b) Estrutura de bandas no esquema de zona estendida para a célula unitária. (c) Esquema de zona reduzida para a célula unitária. (d) Esquema de zona reduzida quando duplicamos o tamanho da célula que contém o átomo.	67
3.10	Supercélula contendo $4 \times 4 \times 1$ células unitárias e uma monovacância.	69
3.11	Energia de formação em função do tamanho da supercélula.	70
3.12	Densidade de spin na supercélula $12 \times 12 \times 1$	72
3.13	DOS, por spin, por átomo, para a supercélula de grafeno com uma monovacância. Vermelho: spin <i>up</i> , azul: spin <i>down</i>	73
3.14	PDOS, por spin, por átomo, para a supercélula de grafeno com uma monovacância. Para os orbitais 2p, vermelho: spin <i>up</i> , azul: spin <i>down</i> . Para os orbitais 2s, verde: spin <i>up</i> , azul claro: spin <i>down</i>	74

- 3.15 Densidade de estados projetada nas componentes s , p_x , p_y e p_z . Vermelho: soma das PDOS. Azul escuro, pontilhado: PDOS para o orbital $2p_z$. Azul claro, pontos e traços: PDOS para o orbital $2s$. Verde, traços: PDOS para o orbital $2p_x$. Violeta, traços: PDOS para o orbital $2p_y$ 75
- 3.16 Densidade de estados para o átomo com a ligação pendente. Vermelho: PDOS para os orbitais $2p$. Verde: PDOS para os orbitais p_z . Azul: PDOS para os orbitais p_x . Rosa: PDOS para os orbitais p_y . Ciano: PDOS para os orbitais $2s$ 76
- 3.17 Densidade de estados para os átomos que se juntam para formar o pentágono. As convenções de cores são as mesmas da Fig. 3.16. 76
- 3.18 Densidade de estados para um átomo distante da vacância. As convenções de cores são as mesmas da Fig. 3.16. 77
- 3.19 Estrutura relaxada de uma folha de grafeno com mono-vacância e um átomo de Hidrogênio adsorvido sobre o átomo do centro magnético. 78
- 3.20 Densidade de estados projetada nas componentes s , p_x , p_y e p_z , para o caso em que um átomo de Hidrogênio está adsorvido sobre o centro magnético. Vermelho: soma das PDOS. Azul escuro, pontilhado: PDOS para o orbital $2p_z$. Azul claro, pontos e traços: PDOS para o orbital $2s$. Verde, traços: PDOS para o orbital $2p_x$. Violeta, traços: PDOS para o orbital $2p_y$ 79
- 3.21 Isosuperfícies de densidade de carga $\delta\rho_\sigma = 0.2$ (cinza), $\delta\rho_\sigma = \pm 0.01$ (vermelho e azul, respectivamente). Nenhuma polarização de spin é observada sobre os átomos de C, a não ser nos átomos mostrados. 81
- 3.22 Densidade de estados para o átomo de Nitrogênio adsorvido sobre a folha de grafeno. 81
- 3.23 Densidade de estados total para o Oxigênio adsorvido sobre o átomo com ligação pendente na folha de grafeno. 82

Lista de Tabelas

3.1	Configuração eletrônica dos átomos de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio.	59
3.2	Raios de caroço para a geração dos pseudopotenciais utilizados neste trabalho.	59
3.3	Comparação entre os autovalores do cálculo de todos os elétrons (AE) e do de pseudo-potencial (PS).	60
3.4	Comparação dos módulos <i>bulk</i> e dos parâmetros de rede do diamante obtidos pelo SIESTA e PWSCF experimentais.	62
3.5	Tabela comparativa para os comprimentos de ligação.	64
3.6	Relação entre o tamanho e a amostragem de uma supercélula com a amostragem equivalente na célula unitária.	68
3.7	Resultados dos cálculos em folhas de grafeno para diversos tamanhos de supercélula: spin total, medido em unidades do spin do elétron, σ_e , pressão residual, vetores de rede, e o ângulo entre eles.	71

1 Introdução

Este Capítulo é dedicado a uma breve introdução as propriedades magnéticas apresentada por sistemas semelhantes ao grafite. Inicialmente, discorreremos sobre a hibridização sp^2 do átomo de Carbono, que dá origem à estrutura do grafite e do grafeno, material no qual estamos interessados. Em seguida, falaremos do que já foi feito na área de magnetismo em Carbono, revisando resultados teóricos e experimentais em diversos sistemas compostos por este elemento tão versátil e surpreendente.

1.1 A Hibridização sp^2 do Carbono

O Carbono tem quatro elétrons de valência, que se dispõem, na última camada, com a configuração $2s^2 2p^2$ [1], e pode se ligar a outros átomos de Carbono em diversos arranjos geométricos, ou *formas alotrópicas*, como o diamante, os fulerenos, o grafite e os próprios nanotubos, para citar algumas. Em particular, vamos considerar o Carbono na forma do *grafeno*, uma estrutura planar na qual os átomos estão dispostos em hexágonos, formando uma rede conhecida como colméia. Como veremos mais adiante, os nanotubos de Carbono podem ser construídos (teoricamente) a partir de uma folha de grafeno, e suas propriedades eletrônicas estão relacionadas às do grafeno.

A Figura 1.1 (a) mostra a configuração eletrônica de um átomo de Carbono no estado fundamental. Energeticamente, para a formação das formas alotrópicas do Carbono, é favorável que os elétrons se reorganizem na camada de valência; este rearranjo é chamado de *hibridização*. A hibridização favorável para a disposição dos átomos de Carbono na estrutura do grafeno é a chamada sp^2 , fazendo com que os elétrons se disponham da forma mostrada na Figura 1.1 (b): um elétron do orbital $2s$ é promovido ao orbital $2p_z$, originalmente vazio, e o orbital s então se combina com os dois orbitais $p_{x,y}$ (daí o nome “ sp^2 ”). Nesta hibridização, os orbitais p formam ângulo de 120° entre si, conforme mostrado na Figura 1.2. Esta hibridização é a responsável não só pela formação de compostos com estrutura gráfitica, mas também de compostos aromáticos.

A hibridização sp^2 permite uma superposição substancial com outros orbitais

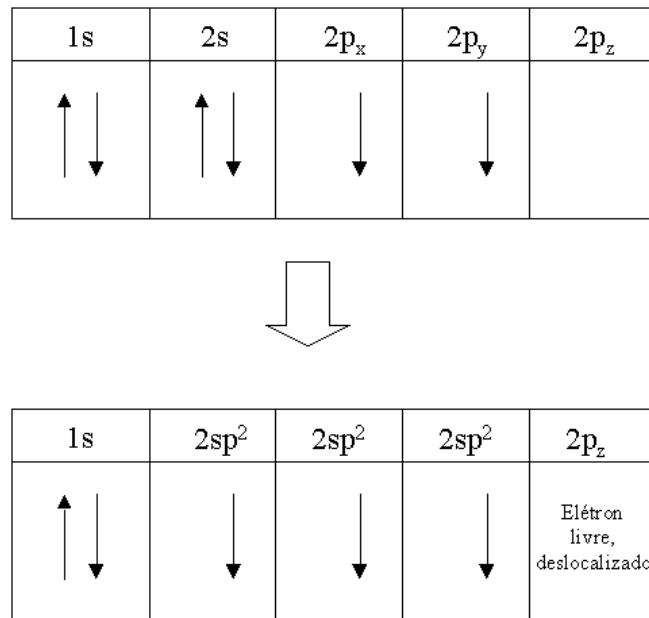


Figura 1.1: *Hibridização sp^2 do átomo de Carbono. (a) Configuração eletrônica de um átomo de Carbono no estado fundamental. (b) Configuração eletrônica de um átomo de Carbono com hibridização sp^2 . Um dos elétrons emparelhados no orbital 2s é promovido ao orbital 2p_z, enquanto os orbitais 2s, 2p_x e 2p_y se recombina para formar os chamados orbitais sp.*

semelhantes, e a ligação química resultante é covalente e bastante forte. A ligação sp^2 é portanto direcional, isto é, a carga eletrônica está concentrada em regiões bem delimitadas ao longo das linhas imaginárias que unem dois átomos, e é denominada ligação σ . Cada átomo de Carbono com hibridização sp^2 se combina com três outros átomos para formar planos de estruturas hexagonais. Cada plano deste tipo é denominado *grafeno*. Na Figura 1.3 mostramos uma seção de uma folha de grafeno, com as ligações σ e os orbitais p_z . Os elétrons dos orbitais p_z tendem a formar as chamadas ligações π , que são ligações muito mais fracas quando comparadas as ligações σ características das ligações sp^2 . Neste capítulo, e no decorrer dos capítulos desta dissertação, chamaremos estes elétrons simplesmente de “elétrons π ”. Estes elétrons são os principais responsáveis pelas propriedades de condução do grafite, uma vez que são mais fracamente ligados e aos átomos de Carbono.

Finalmente, o empilhamento de folhas de grafeno forma o *grafite*, mostrado na Figura 1.4. As diferentes folhas são mantidas juntas apenas por interações de van der Waals, que são fracas. Daí advêm as propriedades do grafite como um bom lubrificante,

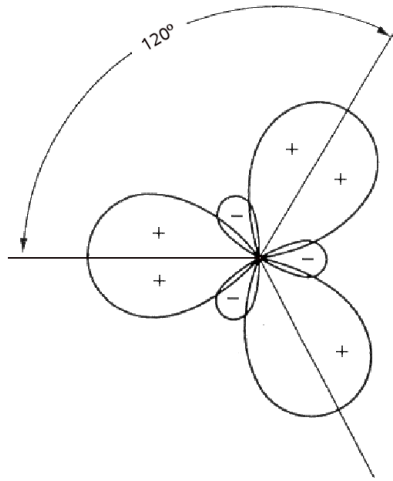


Figura 1.2: *Secção planar dos orbitais híbridos sp^2 do átomo de Carbono. Os sinais + e - referem-se à função de onda eletrônica. Os orbitais mostrados no plano são os chamados orbitais σ ; perpendiculares ao plano ficam os orbitais p_z , com um elétron não-hibridizado.*

ou como instrumento de escrita: o traço produzido por um lápis só é possível pela fraca ligação entre as folhas de grafeno que formam a estrutura do grafite.

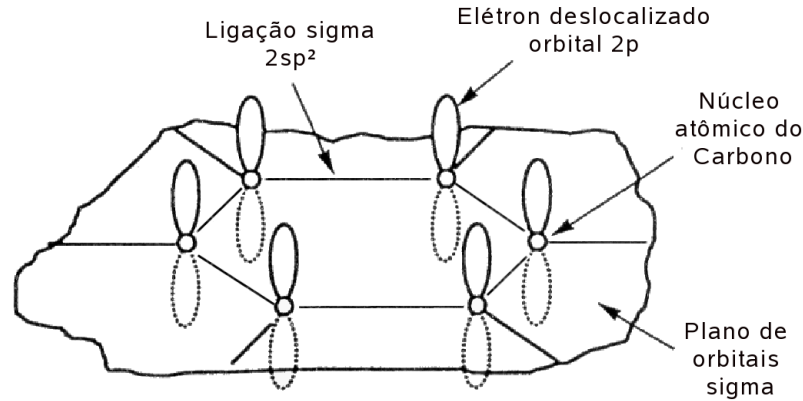


Figura 1.3: *Secção de uma folha de grafeno, mostrando as ligações σ , unindo dois átomos no plano de grafeno e indicando a direção ao longo da qual a carga eletrônica das ligações σ está concentrada, e os orbitais p_z com os elétrons deslocalizados no plano (linhas cheias para indicar a porção situada acima do plano e linhas pontilhadas para indicar a porção situada abaixo do plano de grafeno).*

1.2 Descrição *Tight-Binding* da Estrutura de Bandas do grafeno

Nesta seção aplicaremos o método *tight-binding* ao cálculo da estrutura de bandas do grafeno [2]. Na descrição que faremos, não levaremos em conta os elétrons das ligações σ , e consideraremos apenas interações entre primeiros vizinhos. Esta é uma aproximação razoável em várias situações, e o modelo simples de elétrons π capta uma ampla gama de características essenciais da física do grafeno, com resultados surpreendentemente bons.

Voltando aos elétrons p_z , há dois deles na célula unitária do grafeno. Portanto, na aproximação de um orbital p_z por átomo de Carbono e interações entre primeiros vizinhos, haverá duas bandas π associadas a estes elétrons: uma banda ligante, denominada π , e uma anti-ligante, denominada π^* . Os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos, em coordenadas cartesianas,

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ \vec{a}_2 &= a\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right),\end{aligned}\tag{1.1}$$

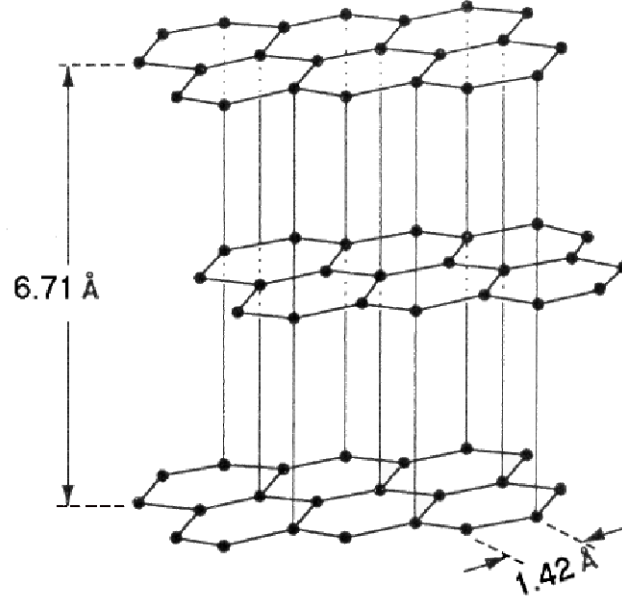


Figura 1.4: *Estrutura de um monocristal de grafite, com as distâncias entre planos e de ligação química do Carbono.*

com $a = a_0\sqrt{3}$ denotando o parâmetro de rede da célula unitária do grafeno e $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ sendo o comprimento de ligação C-C. Os orbitais p_z são perpendiculares à folha de grafeno, e possuem simetria de rotação em torno do eixo z . Os vetores de rede para o grafeno na rede direta são mostrados na Figura 1.5.

Aproveitando a simetria de translação da folha de grafeno, escrevamos uma função de onda que satisfaz ao teorema de Bloch:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n). \quad (1.2)$$

Aqui, \vec{R} são as posições dos átomos e ϕ_j denota a função atômica no estado j . Existem n funções de onda atômicas na célula unitária, e temos n funções de Bloch para um dado \vec{k} (no caso, $n = 2$). N é o número de células unitárias consideradas. As auto-funções para os elétrons no sólido $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$, ($j = 1, \dots, n$), podem ser expressas por uma combinação linear de funções de Bloch $\Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r})$ conforme se segue:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (1.3)$$

onde os $C_{jj'}$ são coeficientes a serem determinados.

O j -ésimo autovalor $E_j(\vec{k})$ é dado por

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j d\vec{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d\vec{r}}, \quad (1.4)$$

onde H é a hamiltoniana do problema. Substituindo a Eq. 1.3 em 1.4, obtemos a seguinte equação:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}, \quad (1.5)$$

onde os elementos de matriz $H_{jj'}$ são chamados de integrais de transferência (em inglês, *hopping*) e as integrais $S_{jj'}$ são chamadas de integrais de superposição (em inglês, *overlap*). Fixando um valor de \vec{k} , derivando $E_i(\vec{k})$ em relação a C_{ij}^* , multiplicando ambos os lados por $\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}$, e substituindo (1.5) na expressão resultante, obtemos

$$\left[\mathbf{H} - E_i(\vec{k}) \mathbf{S} \right] \mathbf{C}_i = 0, \quad (1.6)$$

com

$$\mathbf{C}_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Portanto, as autoenergias podem ser determinadas pela condição

$$\det[\mathbf{H} - E\mathbf{S}] = 0, \quad (1.8)$$

para um determinado valor de \vec{k} . A obtenção das bandas de energia envolve, portanto, o cálculo de (1.8) para diversos valores de \vec{k} ao longo das linhas que conectam os pontos de alta simetria da Zona de Brillouin do sólido em questão. O grafeno, sólido no qual estamos interessados, tem uma Zona de Brillouin (ZB) hexagonal, com três pontos de alta simetria: o ponto Γ , que fica no centro da ZB, o ponto M , que é o ponto médio da aresta do hexágono correspondente à 1ª ZB, e o ponto K , localizado nos vértices do hexágono, que é o mais importante dos três: neste ponto se localiza o nível de Fermi para o grafeno. A Fig. 1.5 mostra a rede direta e a 1ª ZB para o grafeno, com os pontos de alta simetria. Na rede direta estão indicados os vetores primitivos de translação e a célula unitária em linha pontilhada, com os dois átomos de Carbono inequivalentes, que denominaremos do tipo A ou B . Na rede recíproca podemos ver os dois vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 ,

cujas coordenadas são

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (1.9)$$

correspondendo a uma constante de rede de $\frac{4\pi}{3a}$ no espaço recíproco.

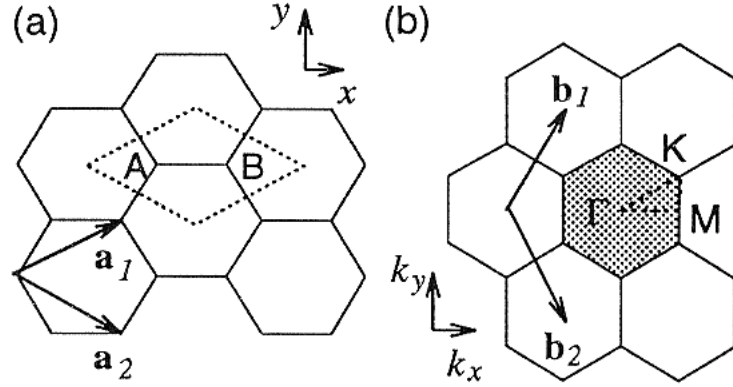


Figura 1.5: (a) Rede direta e (b) rede recíproca para o grafeno, com a 1ª Zona de Brillouin sombreada. Os pontos de alta simetria estão indicados, assim como os vetores primitivos das duas redes [2].

Considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, teremos dois elementos de matriz não nulos, $H_{AA} = H_{BB}$ e $H_{AB} = H_{BA}^*$. Os elementos de matriz H_{AA} são

$$\begin{aligned} H_{AA}(r) &= \frac{1}{N} \sum_{R_A, R'_A} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}'_A)} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}'_A) | H | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A = \vec{R}'_A} \epsilon_{2p} + \sum_{\langle R'_A \rangle} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}'_A) | H | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Quando consideramos apenas as interações de primeiros vizinhos, a segunda soma do lado direito de (1.10) pode ser desprezada, sobrando apenas o termo constante de energia *on-site* ϵ_{2p} (pois os termos desta soma referem-se a átomos vizinhos mais distantes). O termo H_{AB} é dado por

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle (e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3}) \\ &= t f(k), \end{aligned} \quad (1.11)$$

onde

$$t = \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \quad (1.12)$$

e

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (1.13)$$

Portanto, as matrizes hamiltoniana e de *overlap* podem ser escritas:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ tf^*(k) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf^*(k) & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

A solução da Eq. (1.8) resulta em

$$E_g(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})}. \quad (1.15)$$

Na Eq. 1.15, os sinais positivos são referentes às bandas de valência (ou π), enquanto que os sinais negativos são referentes às bandas de condução (ou π^*). A função $w(\vec{k})$ é dada por

$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (1.16)$$

A Fig. 1.6 mostra as bandas de energia referentes aos orbitais π do grafeno, para parâmetros $\epsilon_{2p} = 0$, $t = -3,033$ eV e $s = 0,129$. Estes parâmetros são amplamente difundidos na literatura e provêm de um ajuste da Eq. 1.15 a cálculos de primeiros princípios da estrutura de bandas do grafeno, ao longo das linhas que conectam os pontos de alta simetria. O cálculo das bandas de energia, observe a Figura 1.6, mostra que o grafeno é um semiconductor de *gap* zero. Note que há o cruzamento das bandas π^* e π em $E = 0$ e que não há *gap* de energia entre estas bandas (em alguns livros traduzidos para o português usa-se o termo hiato de energia no lugar de *gap* de energia). Este mesmo comportamento é esperado ao se analisar a densidade de estados.

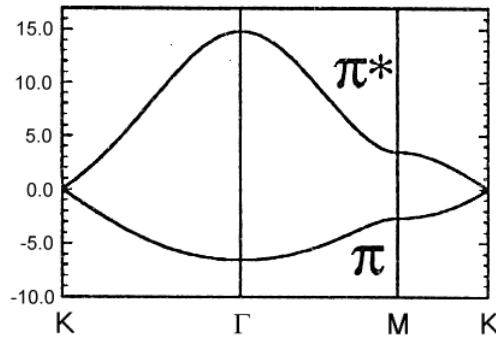


Figura 1.6: *Estrutura de bandas do grafeno ao longo das linhas conectando os pontos de alta simetria da 1ª Zona de Brillouin do grafeno, referente apenas aos orbitais π .*

É bastante comum negligenciar o parâmetro de *overlap* para aproximar a estrutura de bandas do grafeno, e assim facilitar os cálculos, principalmente na obtenção da

estrutura de bandas dos nanotubos de Carbono. Neste caso, com $\epsilon_{2p} = 0$, ficamos com a seguinte expressão para a estrutura eletrônica do grafeno:

$$E_g(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (1.17)$$

Esta aproximação, denominada *aproximação de Slater-Koster* para a estrutura de bandas do grafeno, será utilizada no Capítulo 4. Surpreendentemente, ela é capaz de captar uma variedade de nuances da estrutura eletrônica.

1.3 O magnetismo em estruturas de Carbono.

1.3.1 Fulerenos

O fulereno é o terceiro alótropo mais estável do Carbono (o diamante e a grafite são os mais estáveis, respectivamente) e são classificados como compostos aromáticos, mesmo que não possuam todas as características apresentadas pelos compostos aromáticos. Cerca de 15 anos antes, o nome superaromaticidade foi usado nos estudos de correntes que geram o comportamento diamagnético numa estrutura hipotética tridimensional de Carbono (um pedaço de icosaedron). Esse tipo de corrente aparece nas estruturas de fulerenos e são conhecidas como correntes anelares *ring current*, cujo percurso envolve vários átomos.

Os elétrons em um composto aromático (os elétrons mais fracamente ligados, equivalentes aos elétrons π do grafeno), quando submetidos a um campo magnético externo, ocasionam o surgimento de uma corrente no anel aromático que provoca o surgimento de um campo magnético contrário ao campo magnético externo, enfraquecendo o campo no interior do anel e reforçando o campo magnético ao redor do anel. Portanto, teremos um reforço das propriedades diamagnéticas nos compostos aromáticas. O diamagnetismo surgido em compostos aromáticos a partir das correntes anelares não é uma propriedade isotrópica nos mesmos, tal propriedade é devido ao fato que o diamagnetismo do anel aromático aparece apenas quando este encontra-se perpendicular ao campo magnético externo, fazendo com que a anisotropia esteja relacionada a posição espacial do vetor normal a superfície do anel aromático em relação ao campo magnético externo.

Posteriormente, um estudo sobre o magnetismo gerado no C_{60} pelos elétrons π foi realizado. Observou-se que correntes paramagnéticas fluem nos pentágonos que

compõem o fulereno. Os efeitos destas correntes são compensadas devido às contribuições diamagnéticas dos hexágonos no fulereno[3] que são maiores que as contribuições paramagnéticas. Os estudos para determinar o fluxo de correntes no fulereno como um todo, mostrou que teremos regiões aromáticas e anti-aromáticas atribuídas aos hexágonos e pentágonos, respectivamente[4]. Isso indica que se aumentarmos o tamanho do fulereno (isso significa o aumento do número de hexágonos enquanto o número de pentágonos permanece inalterado), teremos que as contribuições paramagnéticas tornam-se irrisórias e as propriedades magnéticas do fulereno se aproximam das apresentadas pelo grafite (composto apenas por hexágonos). Esse comportamento foi observado apenas em cálculos *tight-binding* [5] simulando estruturas muito grandes de fulerenos (C_{5000}).

Algo interessante observado é que a inclusão de elétrons ao fulereno C_{60} fazia com que as correntes correspondentes ao comportamento paramagnético passassem a gerar um comportamento diamagnético[5], mostrando que os fulerenos têm uma certa tendência a apresentar propriedades diamagnéticas. E este comportamento foi confirmado experimentalmente pela medida da susceptibilidade magnética com valor $\chi = -0,3510^{-6}$ *emu/g*.

Em 1996, foram reportadas propriedades ferromagnéticas em fulerenos polimerizados. Isso foi observado irradiando uma luz de alta intensidade numa amostra sob a presença de Oxigênio[6]. E esse resultado foi obtido novamente expondo-se os fulerenos sob as mesmas condições em um experimento que durou durante um período de 30 dias. Entretanto, quando o sistema foi irradiado numa célula selada sob vácuo, nenhuma mudança nas propriedades magnéticas foi observada.

Como observamos, normalmente o fulereno apresenta um comportamento diamagnético e a susceptibilidade magnética normalmente independe da temperatura mostrando sempre o mesmo comportamento diamagnético, exceto em casos em que a temperatura é muito baixa, onde as contribuições paramagnéticas para a susceptibilidade tornam-se importantes. Observou-se que quando o fulereno é exposto ao Oxigênio na escuridão, a magnitude do paramagnetismo de Curie é aumentado. E isso acontece porque o Oxigênio apresenta-se intercalado ao fulereno. Portanto, uma certa característica paramagnética deve ser atribuída ao fulereno quando na presença de Oxigênio.

Experimentos envolvendo pressão e temperatura altas, foram realizados em fulerenos. Uma fase magnética foi reportada numa amostra de C_{60} romboédrica submetida

a uma pressão de 6 *GPa* sob uma temperatura de aproximadamente 1000 *K* [7]. A magnetização observada na medida não muda em temperaturas de 10 *K* e 300 *K*. A temperatura de Curie foi estimada em torno de 500 *K* nesse experimento. Em trabalhos posteriores a esse, o comportamento obtido novamente e confirmado ao submeter as amostras a uma pressão de 6 *GPa* e a uma variação na temperatura na faixa de 1000 *K* < *T* < 1065 *K* [8]. Uma diferença entre os dois experimentos descritos está na magnetização observada: no primeiro foi medido $M=0,015$ em/g e no segundo um valor 4 vezes maior. Outra diferença esta na temperatura de Curie estimada, no primeiro é de 500 *K* e no segundo é de 820 *K*.

Numa linha de raciocínio semelhante, foram realizados estudos em fulerenos polimerizados. Um comportamento paramagnético foi observado para uma pressão de 2,5 *GPa*, onde existem a coexistência de ligações sp^2 e sp^3 . As amostras foram submetidas a uma variação de temperatura de 1000 *K* < *T* < 1075 *K*, sendo que o maior sinal magnético foi observado em torno da temperatura de 1025*K*. Amostras submetidas a temperaturas maiores que 1100 *K*, apresentaram comportamento diamagnéticos, que são muito parecidos com o comportamento observado para o grafite e para o fulereno não polimerizado[16]. Ao aumentar a pressão para 9 *GPa*, observamos que as amostras são diamagnéticas a uma temperatura inferior a 800 *K*, quando a temperatura é superior a esse valor, temos que o comportamento é paramagnética.

Pelo que relatamos até o presente momento, observamos que sob diferentes condições de temperatura e pressão, diferentes comportamentos magnéticos são demonstrados pelos fulerenos. Como sua estrutura é bem simples, uma análise da mesma pode fornecer informações importantes sobre o magnetismo. Na estrutura dos fulerenos polimerizados, vemos que existe uma mudança na estrutura do fulereno, em que átomos hibridizados $sp^{2.2}$ (um tipo de hibridização que ocorre no fulereno) mudam para átomos hibridizados sp^2 e sp^3 . Um ponto importante observado é que a direção das moléculas nos fulerenos polimerizados é importante para interação de troca. Outro fator importante, é que durante o processo de fabricação do fulereno polimerizado podemos ter a formação de uma fase magnética devido a presença dos defeitos estruturais mencionados, como defeitos na estrutura do fulereno (vacância, Stone Wales, *clusters*, etc) ou por causa das mudanças que ocorrem nas ligações entre as mesmas. Essas características devem ser determinantes para o surgimento do magnetismo, uma vez que estas são as principais mudanças ocorridas no fulereno sob as influências de pressões, temperaturas e de excitações ópticas.

1.3.2 Grafite

O grafite puro apresenta diamagnetismo, fazendo com que o aparecimento de uma magnetização seja atribuída a alguma desordem topológica que possa surgir em sua estrutura hexagonal. Como a densidade de estados no grafite é baixa no nível de Fermi, isso faz com que não esperemos que o sistema apresente propriedades ferromagnéticas. Entretanto, a presença da desordem topológica mencionada pode favorecer o aparecimento de um pico no nível de Fermi, e favorecer o aparecimento de uma ordem ferromagnética (critério de *Stoner*).

Do ponto de vista experimental, existe um material de Carbono com muitos defeitos estruturais e com propriedades interessantes, conhecido como Carbono microporoso (MCY). Este material pode ser produzido através de um processo de deposição de vapor químico (CVD - *chemical vapor deposition*), formando uma amostra com uma área superficial muito grande, em torno de $3600 \text{ m}^2/\text{g}$. Este material consiste de uma rede de planos de grafite tridimensional curvada, e a estrutura do MCY apresenta ainda a existência de pentágonos e heptágonos, além de exibir a presença de impurezas contendo Fe (64 ppm), Co (4.4 ppm) e Ni (3,5 ppm). A temperatura ambiente, observou-se o MCY exibe uma curva de histerese, cuja magnetização varia de $0,004 \text{ emu/g}$ à $-0,004 \text{ emu/g}$.

Como vimos na seção anterior, houve um caso de C_{60} na presença de Oxigênio, que sob uma luz de alta energia apresentava um ordenamento ferromagnético. Inspirado nesse trabalho e também no trabalho do MCY, Kopelevich [9] exploraram o magnetismo devido a presença de Oxigênio em pó de grafite. Nesses trabalhos as suas amostras tinham uma pureza muito grande, cerca de 99,9995 % de Carbono, que significava a existência de impurezas na proporção de 1 ppm. Ele submeteu essas amostras em diferentes atmosferas (Ar , He , N_2 , H_2 , O_2 , etc), mas o caso de interesse neste trabalho é o HOPG submetido a atmosfera do O_2 . Os autores observaram que a amostra de grafite mostra uma clara curva de histerese quando exposto a atmosfera de O_2 , entretanto, esse comportamento desaparece no momento em que a amostra é retirada do ar.

Os resultados sugerem que a adsorção e a posterior desadsorção do gás de O_2 na superfície de grafite é o que provoca o surgimento e o posterior desaparecimento do ferromagnetismo. O processo utilizado em [9] para obter as amostras exibe também muitos defeitos estruturais em sua estrutura, e era sabido que estruturas que sofrem oxidação, tais como nanotubos e o grafite, possuem defeitos em suas estruturas. Entretanto, se

houvesse uma oxidação da sua amostra, o comportamento magnético deveria permanecer quando o gás fosse retirado. O que ele especulou então é que o O_2 fica preso nos defeitos da amostra enquanto mantiver o gás. E em trabalhos anteriores[10], já havia sido mostrado que o magnetismo é acentuado no tratamento de calor de uma amostra de HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) em uma atmosfera de baixo vácuo. Ele concluiu, então, que a presença de gases adsorvidos sobre os defeitos de sua amostra devem ter papel fundamental para o comportamento magnético observado.

1.3.3 Nanografites

Atualmente, existe muita pesquisa relacionada à materiais compostos de Carbono, exemplos dessa tendência são os investimentos empregados no estudo de nanotubos e fulerenos. Além destas, existe uma classe importante de sistemas que são os de contorno abertos, que são conhecidos como nanografites (*nanographites*). Estes sistemas apresentam propriedades diferentes dependendo das bordas que apresentarem. Estas bordas podem ser de dois tipos: zig-zag ou *armchair* (poltrona), que são denominações comuns aos utilizados no tratamento dos nanotubos. No zig-zag, vemos que os estados de borda (*edge states*) estão próximos do nível de Fermi enquanto que no *armchair* isso não ocorre. Diferenças como estas tem importantes implicações nas propriedades magnéticas dos sistemas uma vez que são os elétrons próximos ao nível de Fermi que normalmente apresentam contribuições para o magnetismo em metais. Uma característica da estrutura dessas bordas é que os átomos que a compõe está o com as ligações incompletas o que faz com que sejam altamente reagentes. Devido às características apresentadas, esses sistemas apresentam importantes propriedades eletrônicas, de transporte e magnéticas. Um destes sistemas é a *nanoribbon* (nanofita), que apresenta um dos dois tipos de bordas mencionadas neste paragrafo e possui um estrutura relativamente simples de analisar devido sua a periodicidade, como mostra a Figura 1.7.

Na análise desta estrutura, podemos considerar dois pontos de vista. No primeiro, consideramos que não há interação entre os spins dos elétrons e no segundo a presença da interação. Ao desconsiderar a interação entre os spins, observa-se que o magnetismo na nanofita é de natureza diamagnética e paramagnética apenas [11].

O grafite apresenta susceptibilidade diamagnética bem elevada, enquanto nas nanofitas, esta susceptibilidade é baixa, mostrando que a susceptibilidade é sensível ao ta-

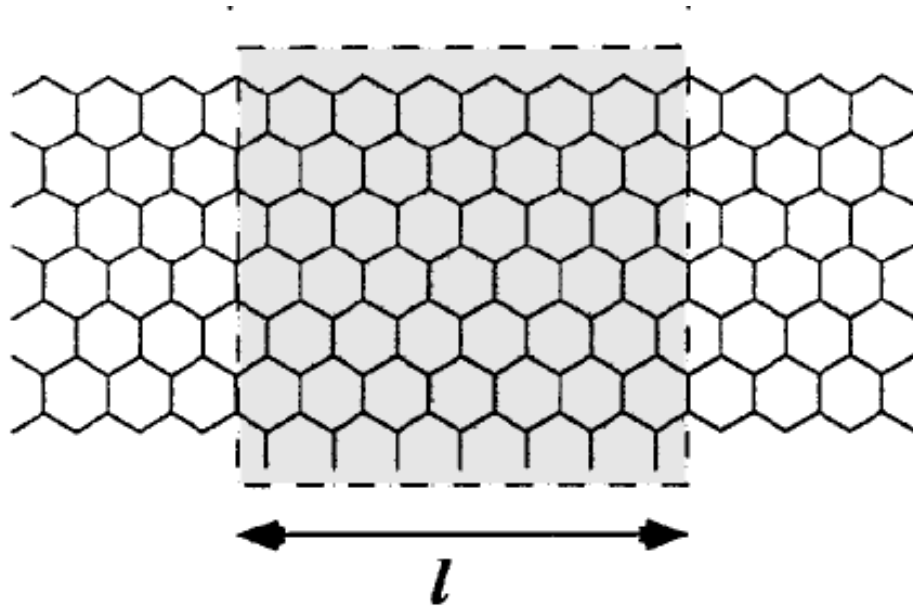


Figura 1.7: Supercélula para nanofita *armchair* formada a partir de uma folha de grafeno [11].

manho dos fragmentos de grafite. Mas o pico elevado na densidade de estados da nanofita com borda zig-zag, mostra uma tendência do sistema ter susceptibilidade paramagnética. Trabalhos realizados por Wakabayashi [11], mostram que as nanofitas com borda zig-zag apresentam a tendência a comportar-se diamagneticamente em altas temperaturas e paramagneticamente à baixas temperaturas, desconsiderando a interação entre os spins. Isso é interessante, pois caso consigamos medir experimentalmente um comportamento paramagnético em uma certa amostra de grafite, temos uma evidência indireta que o material possui estados de borda em sua estrutura. No caso de bordas *armchair* temos apenas um comportamento diamagnético.

Considerando a interação entre os spins, é possível que haja o surgimento de uma ordem ferromagnética devido a presença do pico elevado no nível de Fermi devido aos estados de borda. Wakabayashi [11], realizou um estudo considerando o modelo de Hubbard no formalismo de Hartee-Fock irrestrito, para determinar o que aconteceria em relação ao ferromagnetismo em bordas zig-zag e *armchair*. O estudo em *armchair* mostrou o não aparecimento de qualquer ordem ferromagnética. O zig-zag foi mais interessante sob este aspecto, mostrando um alinhamento de spins bem acentuado nas bordas da nanofita e uma ordenação de spin na parte interna da mesma, entretanto, com uma rápida diminuição de ordenação de spin a medida consideramos camadas mais internas da nanofita.

1.3.4 Vacâncias de Carbono

Na figura 1.8, observamos uma folha de grafeno com alguns defeitos estruturais. Vemos uma mono-vacância e as bordas zig-zag e *armchair* descritas na seção anterior. Da seção anterior, sabemos que a borda zig-zag apresenta ferromagnetismo e observando bem sua estrutura e comparando com a estrutura da monovacância vemos que são parecidas, sendo que a monovacância parece um pequena fração da borda. Esta semelhança sugere que a monovacância pode apresentar um comportamento ferromagnético.

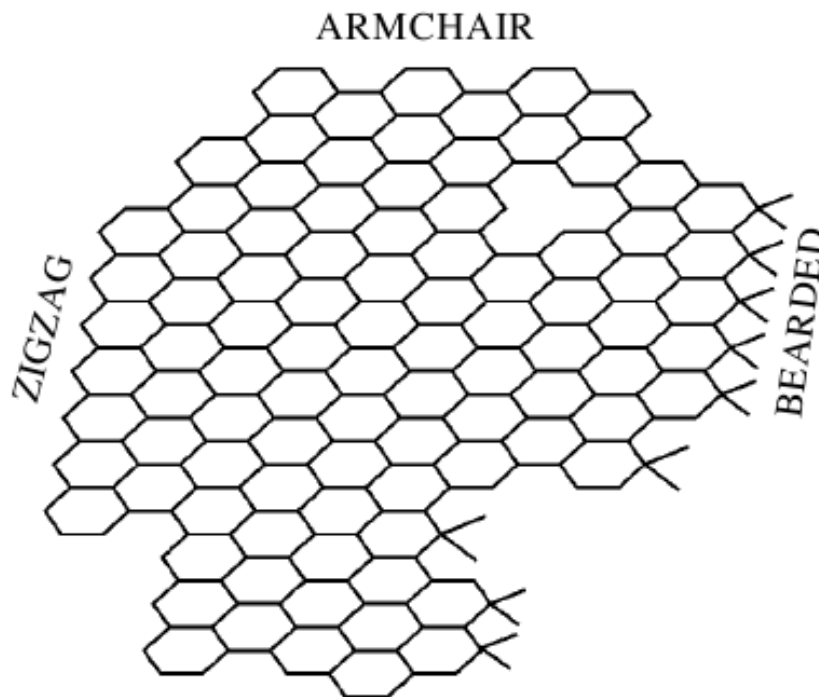


Figura 1.8: Representação de uma folha de grafeno (o grafite é composto por estas folhas) com alguns defeitos estruturais [14].

Na próxima seção abordaremos com mais detalhes este possível mecanismo para a geração do magnetismo em Carbono, uma vez que é o mecanismo que queremos abordar em nosso trabalho.

1.4 Indução de magnetismo em grafite por vacâncias: uma visão geral

Nesta seção, falaremos sobre como defeitos estruturais (vacâncias) em grafeno e grafite podem induzir o aparecimento de magnetismo. Trabalhos experimentais, geralmente, concentram-se em grafite, pela dificuldade em produzir-se folhas de grafeno. No entanto, com recentes avanços na produção de folhas de grafenos [12, 13], podemos esperar o surgimento de trabalhos experimentais sobre magnetismo produzido por vacâncias em um futuro bastante próximo.

Trabalhos teóricos, por sua vez, costumam concentrar-se basicamente sobre grafenos. Provavelmente, esta limitação deve-se ao fato de que os trabalhos são feitos com DFT, que é uma teoria que não descreve a interação de van der Waals, tão importante para a coesão entre os planos de grafeno. O DFT é bastante custoso para sistemas com mais de duas centenas de átomos, que é a quantidade de átomos necessária para a descrição de vacâncias isoladas nestes sistemas.

Nas subseções a seguir, falaremos de alguns trabalhos experimentais e teóricos que mostram evidências que o magnetismo em grafeno e grafite possam estar relacionadas ao surgimento de vacâncias em sua estrutura.

1.4.1 Ordem magnética induzida por irradiação de próton em grafite

Nos trabalhos de Esquinazi [15], uma amostra de grafite HOPG foi bombardeada por prótons de energia de 2,25 MeV. Posteriormente foi medido um ordenamento magnético a temperatura ambiente com o SQUID (*superconducting quantum interferometer device*) e com o microscópio de força magnética (MFM - *magnetic force microscope*), que mostraram o aparecimento do magnetismo na amostra. A realização desse trabalho foi inspirado pelos resultados publicados por Makarova [16] sobre o magnetismo em fulerenos C_{60} .

As amostras de HOPG usadas por Esquinazi tinham impurezas metálicas de 1ppm, e as dimensões eram de aproximadamente $2 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$. Antes do bombardeamento, o HOPG foi preso a um substrato de silício de alta pureza. Foram adotadas

as devidas medidas - verificação de impurezas com RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*) e PIXE (*particle induced x-ray emission*) - para averiguar a contaminação de possíveis impurezas magnéticas e a influência de possíveis fontes de campos magnéticos na amostra em todas as etapas de preparação da amostra magnética pelo bombardeamento de prótons. Observando a figura 1.9, vemos a curva de histerese obtida a partir da amostra bombardeada, essa é uma clara evidência do aparecimento de uma ordem ferromagnética a temperatura de 300 K. O momento magnético medido foi de $3,5 \cdot 10^{-6}$ emu. A figura 1.10 mostra uma imagem feita por microscopia de força magnética, nela vemos claras trilhas magnéticas na amostra de HOPG. Entretanto, Esquinazi não determinou qual mudança na estrutura do HOPG provoca o aparecimento do magnetismo observado pelas técnicas de microscopia. Ele conjecturou que o bombardeamento provocaria defeitos estruturais tão grandes na amostra que o aparecimento do magnetismo seria decorrente da coexistência de Carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 . Outra suposição proposta por Esquinazi foi a o surgimento de bordas hidrogenadas na amostra. O grafite com tais defeitos estruturais é conhecido como grafite nanoporoso (NPC - *nanoporous carbon*), que nada mais que um grafite menos ordenado que não se tornou totalmente amorfo.

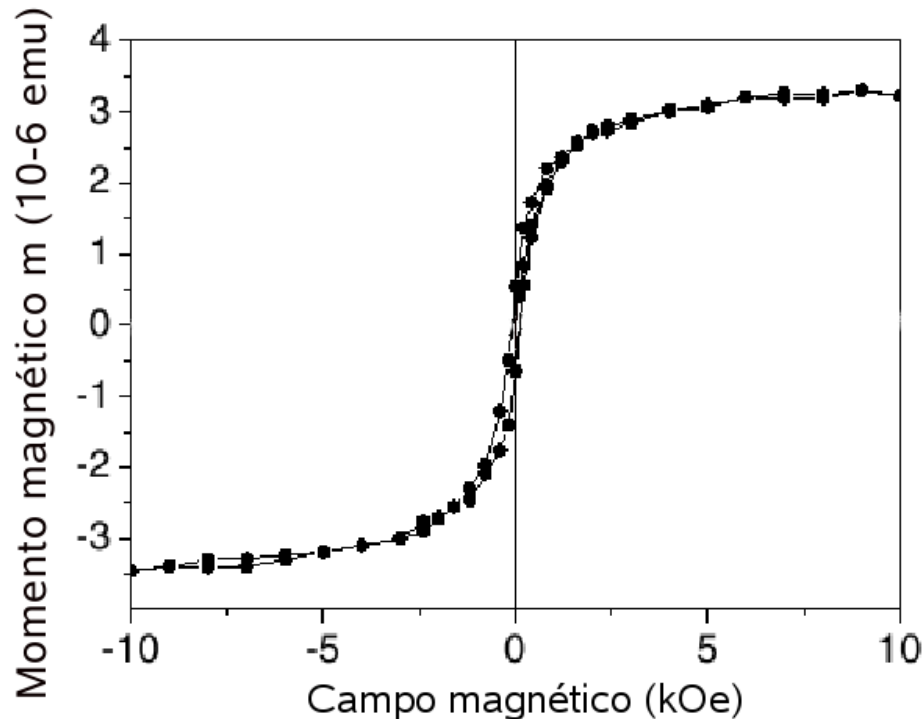


Figura 1.9: Curva de histerese obtida por Esquinazi após o bombardeamento de prótons [15].

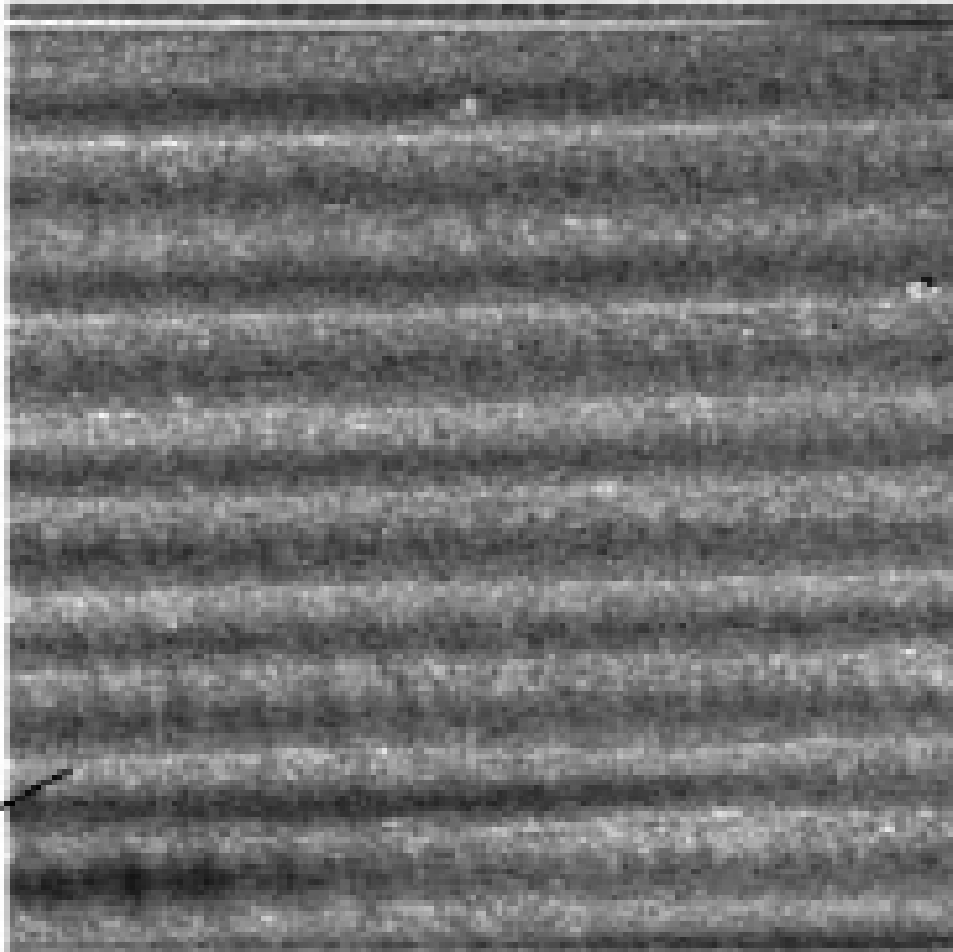


Figura 1.10: Imagem obtida por microscopia de força magnética da amostra de HOPG bombardeada por próton [15], mostrando a presença de trilhas magnéticas.

1.4.2 Ordem magnética induzida por processo químico

Este tipo de processo para a geração de defeitos em grafite foi proposto e patenteado por Mombrú *et al* [17]. Neste processo, temos que o grafite modificado é obtido através de uma reação de oxi-redução. São colocados, separadamente, óxido de cobre CuO e grafite num forno que é preenchido com um gás inerte sendo aquecido até 1200° Celsius e mantido a essa temperatura por 24 horas. Isso faz com que o Oxigênio do óxido de cobre se desligue e reaja com o grafite provocando defeitos em sua estrutura através da retirada de Carbono do grafite na forma de CO (monóxido de Carbono). Posteriormente, a amostra foi testada para comprovar que a amostra estava livre de impurezas metálicas, cujo resultado foi que amostra continha apenas Carbono em sua estrutura.

A amostra obtida após o processo, foi testada com o intuito de comprovar a existência de defeitos em sua estrutura e se o magnetismo estava presente. A figura 1.11

mostra o espectro Raman do grafite puro e do modificado. Vemos que houve realmente uma modificação em sua estrutura devido a um pico que surgiu em 1350 cm^{-1} .

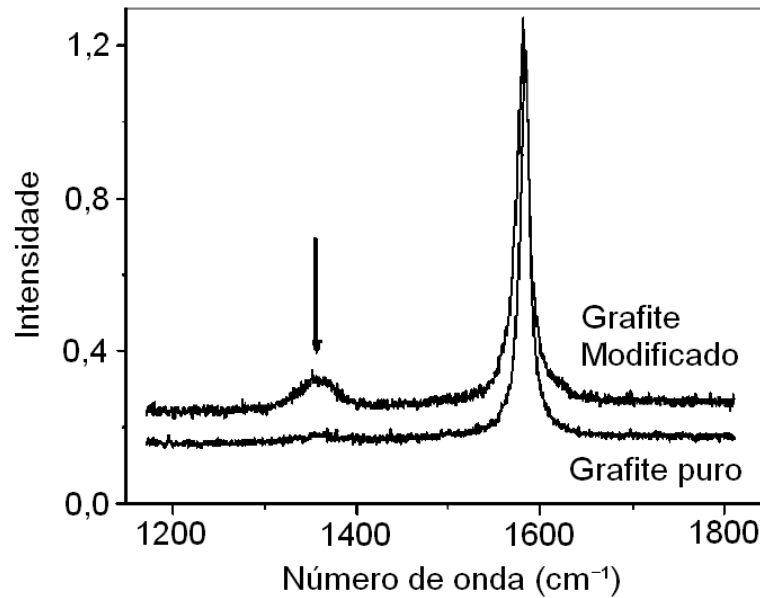


Figura 1.11: Espectro Raman das amostras de grafite puro e modificado [17].

Além do espectro Raman, foi utilizado a microscopia de força atômica para verificar os defeitos sobre a superfície da amostra (AFM - *atomic force microscopy*). A microscopia de força magnética (MFM - *magnetic force microscopy*) foi utilizada para ver as regiões magnéticas na amostra.

Vemos claramente a presença de poros na topografia da amostra de grafite modificado mostrada na imagem de AFM da figura 1.12. Os domínios magnéticos são evidenciados pelas trilhas vistas na imagem MFM da figura 1.12, a distância entre as trilhas é de $1\ \mu\text{m}$. Fazendo-se um estudo mais aprofundado entre a topografia e o magnetismo sobre seção diagonal mostrada nas imagens da figura 1.12, observou-se que o magnetismo está mais intimamente relacionado aos poros do que as outras imperfeições sobre a superfície da amostra.

Foi realizada também o estudo do magnetismo na presença de um campo magnético externo, observou-se que, à temperatura de 2 K e a campos magnéticos de até 50 kOe , a amostra apresentou uma saturação de magnetização de $0,58\text{ emu/g}$. A temperaturas de 300 K, a magnetização de saturação foi de $0,25\text{ emu/g}$. Esses estudos evidenciaram o caráter ferromagnético da amostra de grafeno modificado por processo químico.

1.4.3 Estudo de primeiros princípios do magnetismo em grafite provocado por irradiação

Um trabalho realizado que é importante para explicar o magnetismo produzido por defeitos provocados por irradiação (prótons, núcleo de He, etc) em grafite, foi feito por Nieminem [19]. Como vimos, existem vários experimentos que mostram que o grafite pode adquirir um caráter ferromagnético, como por exemplo o caso de grafite irradiado por prótons. Entretanto, notou-se que se a irradiação grafite fosse feito por íons de He ao invés de prótons [20, 21], o efeito não seria o mesmo e essa foi a motivação de Nieminem, ou seja, explicar o mecanismo que faz com que a irradiação que próton produza um sinal magnético muito mais apreciável que o produzido pela irradiação de íons de Hélio. Para esse estudo, Nieminem efetuou cálculos de DFT para tentar descrever as interações entre as espécies de Hidrogênio e Hélio com o Carbono e assim explicar o sinal magnético observado nas amostras experimentais.

Os cálculos de Nieminem foram feitos com o pacote computacional VASP (*Vienna ab Initio Simulation Package*) que realiza cálculos com o formalismo da DFT. A

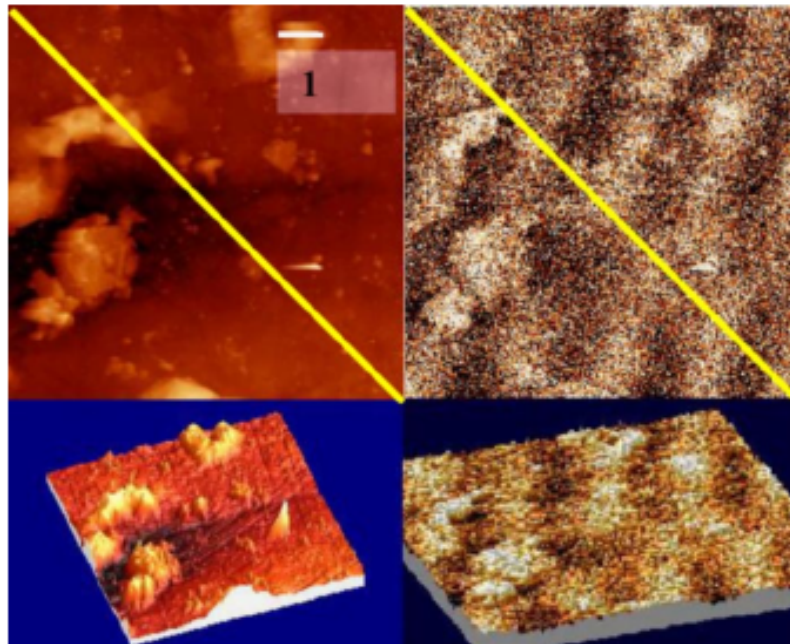


Figura 1.12: Seleção de imagens de uma região do grafite magnético de $10\mu m \times 10\mu m$, correspondendo a topografia (AFM, imagem superior esquerda) e ao comportamento magnético (MFM, imagem superior direita). Na parte inferior temos as correspondentes imagens 3D [17].

base utilizada no cálculo é a de ondas planas e o funcional de correlação de troca utilizado foi do tipo GGA. Ele considerou que a interação de *van der Waals* entre as camadas de grafite é muito fraca, permitindo que a influência dos defeitos no sistema poderia ser aproximado por defeitos em uma folha de grafeno. A supercélula utilizada nos cálculos continha 128 átomos.

Analisando os trabalhos de Esquinazi [15], ele observou que as energias usadas no experimento devem gerar uma quantidade maior de vacâncias que a quantidade de íons implantados na amostra. Espera-se que os íons de Hélio não reajam com as vacâncias e espera-se que os íons de Hidrogênio o façam. Então, espera-se encontrar às amostras irradiadas as vacâncias, o Hidrogênio ligado nas bordas das vacâncias e pequenos *clusters* de Carbono (estes últimos podem surgir por causa das combinações entre as vacâncias e as imperfeições que possam existir no grafite).

Nieminem realizou cálculos para simular o defeito do tipo monovacância, como mostra a figura 1.13(a). Vemos que dois dos átomos que ficaram com a ligação pendente formaram uma ligação entre si formando um pentágono. O átomo com a ligação pendente deslocou-se para fora do plano por uma distância de $0,18 \text{ \AA}$. O átomo que ficou com a ligação pendente apresenta a concentração do momento magnético com um valor de $1,04 \mu_B$. Na figura 1.13(b), vemos como fica a densidade de spin líquido em torno do átomo com ligação pendente.

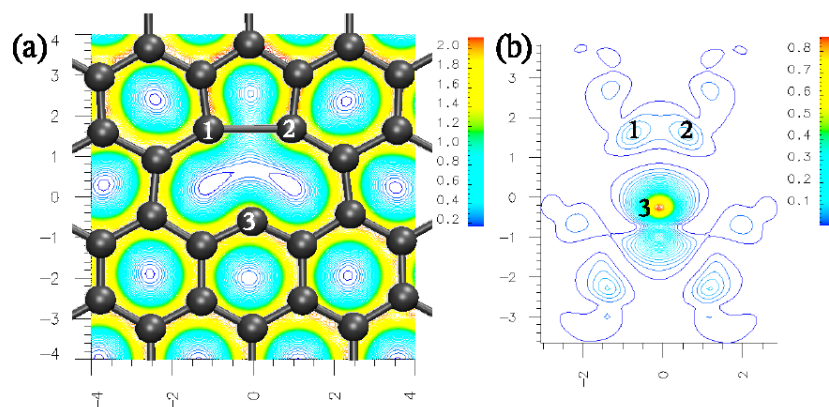


Figura 1.13: a) Estrutura da densidade de carga ($e/\text{\AA}^3$) . b) densidade de spin($e/\text{\AA}^3$) da vacância em grafeno [19].

Nieminem discute ainda a presença de átomos de C adsorvidos soltos sobre a superfície de grafeno. Estes átomos tem uma mobilidade muito grande, o que faz com que se recombinem com as vacâncias. A barreira teórica para a migração desses átomos

é de $0,45 \text{ eV}$ [22] enquanto que os dados experimentais mostram que os valores para a barreira entre planos é de $0,1 \text{ eV}$ [23] o que pode facilitar a migração entre planos dos átomos soltos sobre a superfície. Os cálculos mostraram que a formação de *clusters* sobre as superfícies é favorável, e que estes tendem a ser não magnéticos ou a possuírem um magnetismo que decai rapidamente.

No caso do Hélio, os cálculos mostram que a ligação entre este e o grafeno não é favorável. Para a ligação com o grafeno perfeito, a energia de adsorção é de -15 meV e nenhum sinal magnético é observado. Se considerarmos o caso das vacâncias, a distância de ligação seria de $3,06 \text{ \AA}$ sobre a vacância, com uma energia de adsorção de 16 meV e momento magnético de $1 \mu_B$. Entretanto, o Hélio não possui uma posição metaestável e logo o momento magnético desaparece. Na prática, introduzir o Hélio na vacância custa uma energia de $3,29 \text{ eV}$ sendo, portanto, extremamente desfavorável. então, a função do Hélio é apenas fazer a vacância no grafeno e as formações de *clusters* na vacância nos fornece um baixo sinal magnético.

A energia de adsorção de Hidrogênio nas folhas grafeno perfeitas é de $0,87 \text{ eV}$ e a posição favorável para a adsorção é sobre o átomo de Carbono. Esta configuração não tem momento magnético. O Hidrogênio adsorvido é ligeiramente móvel sobre a folha de grafeno, possibilitando que este migre para um lugar com vacância. Ao encontrar uma vacância, ele satura a ligação que estiver pendente e fica ligado a uma altura de $1,25 \text{ \AA}$ sobre o plano, com uma energia de adsorção de $4,36 \text{ eV}$. Sobre o magnetismo, os autores do trabalho observaram que esta configuração é não-magnética. Fazendo com que o Hidrogênio entre no plano do grafeno, o momento magnético observado é de $2,3 \mu_B$. Esta configuração é meta-estável com uma energia de $1,3 \text{ eV}$ maior que a estrutura anterior sem o momento magnético.

Duas configurações estáveis e magnéticas são possíveis envolvendo Hidrogênio no grafeno. Na primeira, o átomo de Hidrogênio encontra outro átomo já adsorvido sobre uma vacância. O átomo, então, faz uma ligação com um outro Carbono que está com ligação pendente na vacância com uma energia de adsorção de $3,2 \text{ eV}$, com uma distância de $0,76 \text{ \AA}$ sobre o plano, veja conforme mostrado na figura 1.14(a). O átomo de Hidrogênio que já estava na vacância eleva-se a uma distância de $0,89 \text{ \AA}$ do plano. Esta configuração tem um momento magnético de $1,2 \mu_B$, localizado no átomo com a ligação pendente. Caso seja adsorvido um terceiro átomo de Hidrogênio, isso elimina o momento magnético, mas para isso o átomo de Hidrogênio deverá ultrapassar a energia de adsorção de $4,0 \text{ eV}$.

A segunda configuração estável e magnética, é quando o Hidrogênio encontra um outro Carbono e o agrupamento C-H faz a ligação com dois átomos de Carbono que estão com ligação pendente, como mostra a) da figura 1.15. Um átomo permanece ainda com a ligação pendente, sendo que este fica com o momento magnético. A distância do Hidrogênio sobre o plano é de 2,1 Å e a energia de adsorção é de 3,8 eV. O resultado do grupo C-H tem um momento magnético de 0,9 μ_B , como pode-se ver da figura 1.15(b).

Nieminem faz uma estimativa para ver se seus resultados concordam com os valores experimentais observados. Em seu trabalho [19], ele mostra que se a irradiação é feita com uma carga de 10 μC , o valor do magnetismo observado é de 1,0 μemu . Sua estimativa esta em boa concordância com o resultado experimental de 0.8 μemu .

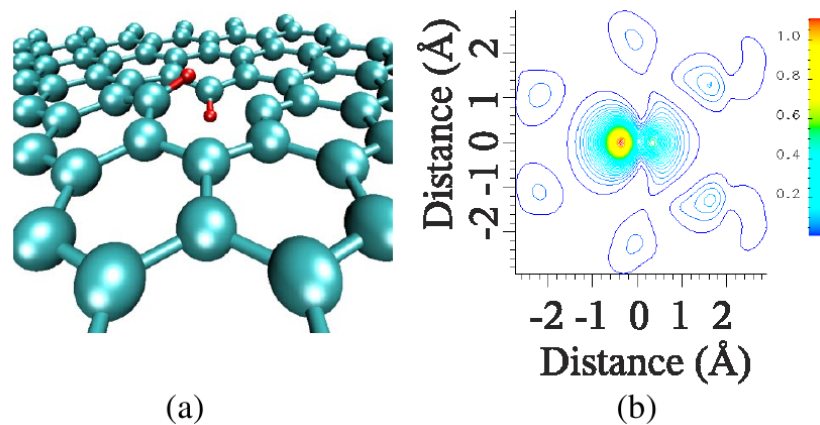


Figura 1.14: a) Geometria e b) densidade de spin da vacância com dois átomos de Hidrogênio[19].

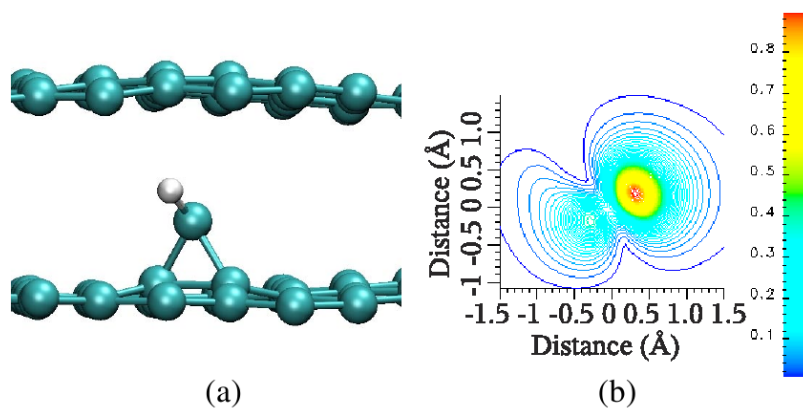


Figura 1.15: a) Geometria e b) densidade de spin da vacância do grupo C-H[19].

1.4.4 Propriedades estruturais, eletrônicas e químicas de vacância em grafeno

Alguns estudos sobre vacâncias em folhas de grafenos foram realizadas por Carlsson *et al* [18]. Sua motivação para realizar estes estudos está relacionada ao fato que os materiais de Carbono não-tratados, com os processos que descrevemos nas seções anteriores, devem ter baixa concentração de defeitos, tornando-os inertes quimicamente. Entretanto, observou-se que certos materiais de Carbono apresentavam uma certa atividade catalítica. A estrutura exata de tal material ainda é desconhecida, mas supõe-se que a forma desses materiais seja semelhante ao de um sistema de Carbono nanoporoso.

Com o intuito de simular os poros no grafeno, Carlsson [18] simulou combinações entre os hexágonos do grafeno que ficaram com a lateral incompleta da devido a retirada de alguns átomos da estrutura do grafeno. Compreendendo como as vacâncias afetam as propriedades das ligações sp^2 do grafeno, seria possível generalizar essa compreensão para explicar as propriedades de nanotubos, fulerenos e grafite com defeitos do tipo vacância. Segundo Carlsson, as vacâncias devem controlar as propriedades químicas do material: a presença de poros provocaria o surgimento de estados de defeito no nível de Fermi, análogos aos estados de borda vistos na seção de nanofitas, que fariam com que houvesse uma carga livre nos defeitos. Esta carga provocaria interações com outras moléculas que estiverem se aproximando.

Para realizar a simulação em seu sistema, Carlsson usou o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade com o funcional de correlação e troca de Perdew-Burke-Ernzerhof. A base utilizada no cálculo foi a de ondas planas (será abordada nos próximos capítulos) com uma energia de corte de 50 Ry . O parâmetro de rede obtido dos cálculos foi de 2,46 Å para a célula unitária e a supercélula construída para simular o grafeno foi composta de 4×7 células unitárias, ou seja, 112 átomos de Carbono. A amostragem da zona de Brillouin utilizada foi de $6 \times 6 \times 1$.

Carlsson [18] aumentou o tamanho de sua vacância retirando mais e mais átomos, como mostra a figura 1.16. Observe que os átomos se rearrumaram para compensar a ausência do átomo que foi retirado, mas em alguns dos casos, um dos átomos fica sem formar ligação, pois não há mais nenhum átomo para fazer uma ligação com ele. O anel formado pelas novas ligações foi chamado de anel de vacância. O comprimento das ligações que formam os anéis de vacância variam de 1,42 Å à 1,8 Å. Esses comprimentos

de ligações são maiores que os obtidos a partir da hibridização sp^2 , mostrando que estas ligações são mais fracas que as sp^2 . Todas as deformações e relaxações no grafeno são conseqüências da formação desses poros. A interpretação de um trabalho sobre difração de nêutrons em Carbono nanoporoso [24], confirma que as deformações presentes neste material são devidas a estruturas não hexagonais em sua estrutura.

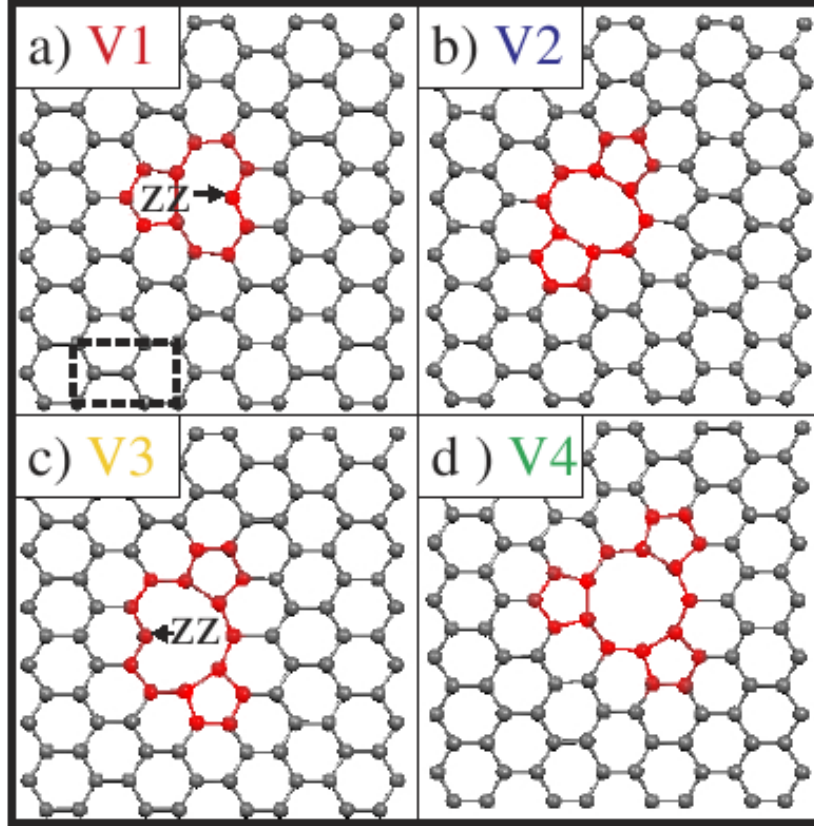


Figura 1.16: Estruturas atômicas de vários poros[18], que foram formados através da recombinação entre hexágonos. a) monovacância, vemos que há a formação de um pequeno zig-zag. b) um poro formado pela retirada de dois átomos. c) um poro formado pela retirada de três átomos, vemos novamente um zig-zag. d) poro formado pela retirada de quatro átomos.

A energia de formação, neste trabalho, é calculada com a seguinte fórmula:

$$E_{form}(\mu_c, q, \epsilon_F) = \{E^{poro}(n_c, q) + n_c\mu_c\} - E^G + q\epsilon_F, \quad (1.18)$$

onde E^G e E_{form} referem-se a energia total da folha de grafeno antes e depois do defeito ser criado. O n_c seria o número de Carbonos trocados com um certo reservatório com potencial μ_c . O que representa o estado de defeito ϵ_F é a energia de Fermi.

A energia de formação calculada com a fórmula (1.18) mostra que os poros

formados com a retirada de um número par de átomos são os mais prováveis. Isso ocorre porque as energias de formação de vacâncias formadas com um número ímpar e com um número par de átomos são semelhantes se o μ_c da região onde está o átomo a ser retirado for o mesmo μ_c do resto da folha de grafeno como um todo.

Um estudo da meta estabilidade, através do calor de formação calculado com o auxílio da (1.18):

$$H(C_i) = H_G \sum_i C_i E_{form}^i(\mu_{\mu_c}^G), \quad (1.19)$$

onde C_i é a concentração do poro i no grafeno, mostra que o calor de formação para o presente sistema, com uma concentração de poro de 1% é comparável ao calor de formação de um nanotubo de paredes em zig-zag. Isso indica que o grafeno poroso em estudo é meta-estável para uma quantidade moderada de poros enquanto a barreira para a grafitização for grande o suficiente.

A presença de poros influencia a estrutura eletrônica do grafeno poroso, pois aparecem estados no nível de Fermi que antes não existiam no grafeno puro. Isso fica claro se observarmos a DOS (densidade de estados) do grafeno poroso na figura 1.17.

A formação do poro perturba o alinhamento dos orbitais p_z , que antes estavam somente banda π . A consequência disso é que o orbital p_z na banda π divide-se mostrando um pico adicional próximo ao nível de Fermi, como mostra a figura 1.17. Note que tanto os poros formados com a retirada de um átomo e de dois, possuem esta característica. O estado p_z fica, então, semi localizado, apresentando as maiores amplitudes sobre os átomos que rodeiam o poro. Os poros formados com a retirada de um número ímpar de átomos mostram o surgimento de um estado de ligação pendente (*dangling bond*). Os novos estados aparecem, na banda de energia, na região do *gap* de energia, entre a ocupada e desocupada banda σ . Isso indica os novos estados estão localizados no átomo com ligação pendente e torna-se, assim, polarizado. E este fato pode ser observado na figura 1.17, onde vemos que a DOS do spin up é claramente diferente da DOS do spin down para o caso V1.

Um resultado bastante interessante deste trabalho é que as vacâncias que apresentam momento magnéticos são aqueles em que há uma ligação pendente, semelhante é borda zig-zag das nanofitas. É esse tipo de defeito que nos concentraremos em nossos estudos, no presente trabalho.

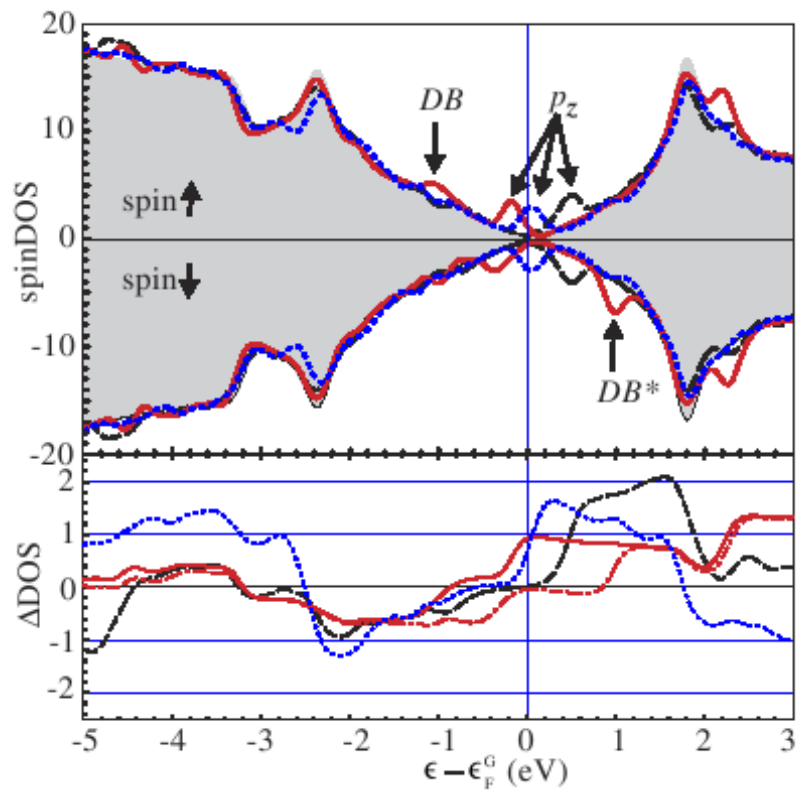


Figura 1.17: Densidade de estados do grafeno poroso. V1(linha vermelha), V2(linha azul pontilhada) são os poros observados na figura 1.16. A linha preta representa o defeito de Stone-Wales [18].

2 Teoria do Funcional da Densidade

2.1 Introdução

Neste capítulo, veremos o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory), que é uma das teorias mais populares atualmente no estudo de diversos materiais. Esta teoria foi proposta em 1960 por Walter Kohn e colaboradores, e o sucesso da mesma concedeu a Kohn o prêmio nobel de Química em 1998. À primeira vista, a solução da equação de Schrödinger parece ser impraticável para um sistema de muitos corpos. Como veremos neste capítulo, a DFT surge como uma alternativa para tornar a solução da equação de Schrödinger possível na prática.

Começaremos o capítulo vendo a aproximação de Born-Oppenheimer, que nos permite resolver apenas a parte eletrônica da equação de Schrödinger. Isto é necessário uma vez que os principais responsáveis pelas ligações químicas e outras propriedades de uma molécula ou sólido são os elétrons. A seguir, veremos que é possível descrever o problema de muitos corpos usando a densidade eletrônica como variável básica, ao invés da função de onda. Os teoremas que nos asseguram que podemos usar a densidade eletrônica sem perda de formalismo na descrição das propriedades dos materiais são os teoremas de Hohenberg-Kohn[25].

Apesar do uso da densidade eletrônica simplificar nosso problema, os teoremas de Hohenberg-Kohn não nos fornecem uma forma prática de resolver a equação de Schrödinger, por isso utilizamos o mapeamento de um sistema de elétrons interagentes entre si para um sistema de elétrons não-interagentes entre si, proposto por Kohn e Sham [26]. Ao fazer essa mudança, estabelecemos um termo no Hamiltoniano que contém todas as aproximações, contribuições quânticas, relativísticas, e correções necessárias para restabelecermos as propriedades do sistema de elétrons interagentes. Este é o termo de *correlação e troca* (E_{XC}). Duas aproximações muito utilizadas para estes termos são conhecidas como LDA (Local Density Approximation - Aproximação de Densidade Local) e GGA (Generalized Gradient Approximation - Aproximação de Gradientes Generalizados).

Apesar de termos uma forma prática de resolver o problema de um sistema

com muitos átomos, esse ainda é um problema que apresentará um custo computacional elevado. Uma maneira de fazê-lo é dado pela *método de pseudo-potenciais*. Para finalizar o capítulo, veremos que as possíveis escolhas para a base na qual expandiremos nossas funções de onda podem tornar nosso cálculo ainda menos custoso computacionalmente, mas mantendo a qualidade dos resultados obtidos.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Ao tratar um sistema físico composto por elétrons e núcleos, precisamos determinar seu Hamiltoniano para poder escrever a equação de Schrödinger e assim determinar, entre outros observáveis, a sua energia total E , e sua função de onda $\Psi(\vec{r})$. O Hamiltoniano tem componentes que referem-se a todas as interações possíveis no sistema:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}, \quad (2.1)$$

onde \hat{T}_N é a energia cinética dos núcleos, \hat{V}_{N-N} é o potencial de interação entre os núcleos, \hat{V}_{N-e} é o potencial de interação entre os elétrons e núcleos, \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons e \hat{V}_{e-e} é o termo de interação entre os elétrons.

Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, qualquer mudança nas posições dos núcleos é sentida essencialmente de maneira imediata pelos elétrons ao redor. Podemos, então, fazer a aproximação de que os elétrons estão sempre no estado fundamental, para qualquer configuração dos núcleos. Isso nos permite escrever a função de onda como:

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi^{ele}(\vec{r}_i; \sigma_i) \psi^{nucl}(\vec{R}_I; \sigma_I), \quad (2.2)$$

onde $\psi^{ele}(\vec{r}_i; \sigma_i)$ é a função de onda dos elétrons e $\psi^{nucl}(\vec{R}_I; \sigma_I)$ é a função de onda dos núcleos. Os termos \vec{r}_i e σ_i são as coordenadas espaciais e de spin do i -ésimo elétron, e \vec{R}_I e σ_I são as coordenadas espaciais e de spin do I -ésimo núcleo. A substituição de (2.2) na equação (2.1) nos permite separar o Hamiltoniano em duas partes, uma correspondendo a parte nuclear e a outra correspondendo a parte eletrônica:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuc}, \quad (2.3)$$

e resolver a parte nuclear separadamente da parte eletrônica.

A equação correspondente à parte eletrônica é:

$$\hat{H}_{ele}\psi^{ele}(\vec{r}_i; \sigma_i) = E\psi^{ele}(\vec{r}_i; \sigma_i), \quad (2.4)$$

com

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.5)$$

onde \hat{V}_{ext} é o potencial externo ao sistema eletrônico, que contém a interação dos elétrons com os núcleos do sistema, e pode também conter potenciais elétricos, magnéticos, deformação mecânica e outros. Neste potencial temos, então, o termo referente à interação entre núcleos e elétrons \hat{V}_{N-e} . Como os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{e-e} da eq. (2.5) dependem apenas do Laplaciano e da distância relativa entre os elétrons, respectivamente, estes termos são os mesmos para qualquer sistema. então, a determinação do potencial externo nos permite escrever o Hamiltoniano \hat{H}_{ele} de maneira unívoca, como será mostrado a seguir.

2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, trabalharemos apenas com a parte eletrônica, pois os graus de liberdade nucleares estão fixos. A função de onda $\psi(\{\vec{r}_i; \sigma_i\})$, com a qual trabalharemos a partir de agora, é a da nuvem eletrônica, que é uma função complexa que depende das coordenadas de spin e das coordenadas espaciais de cada um dos N elétrons do sistema, ou seja, esta função depende de $4N$ coordenadas ao todo.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn nos asseguram que podemos utilizar a densidade eletrônica como variável básica para o tratamento do sistema. Isto simplifica o problema, uma vez que a densidade é uma função escalar tri-dimensional (quadri-dimensional, se contarmos o spin), bem mais fácil de ser trabalhada que uma função de $4N$ coordenadas.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que, se encontrarmos a densidade exata do estado fundamental, poderemos determinar univocamente o potencial externo \hat{V}_{ext} sentido pelos elétrons. Assim, determinaremos também univocamente o Hamiltoniano, a energia total do sistema e sua função de onda do estado fundamental. A prova mais simples para o teorema é dada a seguir.

Consideremos dois potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} , que suporemos diferirem por mais que uma constante e determinam Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' , respectivamente. Mostraremos

agora que os Hamiltonianos destes potenciais, que são diferentes, não levam à mesma função de onda do estado fundamental. Apliquemos os Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' a $\psi_o(\vec{r})$ e $\psi_o'(\vec{r})$, que são funções de onda do estado fundamental para cada um dos Hamiltonianos, respectivamente:

$$\hat{H}\psi_o(\vec{r}) = \epsilon_o\psi_o(\vec{r}) \quad (2.6)$$

$$\hat{H}'\psi_o'(\vec{r}) = \epsilon_o'\psi_o'(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Supondo que $\psi_o(\vec{r}) = \psi_o'(\vec{r})$, subtraímos a eq. (2.6) da eq. (2.7) e, lembrando que o Hamiltoniano é escrito como (2.5), temos:

$$\left(\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}\right)\psi_o = (\epsilon_o - \epsilon_o')\psi_o \quad (2.8)$$

e concluímos que se $\psi_o(\vec{r}) = \psi_o'(\vec{r})$, os potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} não diferirão por mais que uma constante, contrariando nossa suposição inicial. Logo, potenciais diferentes levam a funções de onda diferentes. O que obtivemos pode ser esquematizado como:

$$\hat{V}_{ext} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \psi_o, \quad (2.9)$$

ou seja, \hat{V}_{ext} determina univocamente \hat{H} , que por sua vez determina univocamente a função de onda do estado fundamental do sistema, ψ_o .

Com isso em mente, resta mostrar que estas funções de onda (diferentes) que determinam um único potencial, não podem gerar a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Com esta finalidade, calcularemos o valor médio de \hat{H} para a função de onda ψ_o' , obtendo:

$$\epsilon_o' < \langle \psi_o' | \hat{H} | \psi_o' \rangle. \quad (2.10)$$

Aqui usamos o principio variacional de Rayleigh-Ritz (supondo que as funções de ondas $|\psi_o\rangle$ e $|\psi_o'\rangle$ já são normalizadas). Temos a desigualdade acima porque o estado $|\psi_o'\rangle$ não é auto estado de \hat{H} , e sim de \hat{H}' , assim o termo $\langle \psi_o' | \hat{H} | \psi_o' \rangle$ deve ser maior que o valor de $\epsilon_o' = \langle \psi_o' | \hat{H}' | \psi_o' \rangle$ que é a energia do estado fundamental do Hamiltoniano \hat{H}' . O termo da direita da eq. (2.10) pode ser trabalhado e nos leva a [27]:

$$\epsilon_o < \epsilon'_o + \int d\vec{r} \rho'_o(\vec{r}) \left(\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \right). \quad (2.11)$$

Podemos fazer algo análogo aplicando \hat{H}' ao estado $|\psi\rangle$:

$$\epsilon'_o < \epsilon_o + \int d\vec{r} \rho_o(\vec{r}) \left(\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} \right). \quad (2.12)$$

Supondo que os dois potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} levam à mesma densidade eletrônica do estado fundamental, isto é, $\rho_o(\vec{r}) = \rho'_o(\vec{r})$, somamos as equações (2.11) e (2.12) termo a termo:

$$\epsilon_o + \epsilon'_o < \epsilon_o + \epsilon'_o. \quad (2.13)$$

Obtivemos então uma contradição. Esta contradição mostra que não é possível existir dois potenciais diferentes que correspondam à mesma densidade ρ_o do estado fundamental. Isso significa que existe apenas um único potencial \hat{V}_{ext} que nos leva à densidade eletrônica do estado fundamental. Inversamente, se encontrarmos a densidade do estado fundamental estaremos determinando o potencial externo do problema e assim os observáveis do sistema. Podemos esquematizar a situação:

$$\rho_o \longrightarrow \hat{V}_{ext} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \text{Observáveis}. \quad (2.14)$$

Demonstramos assim o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn. Com ele, a densidade eletrônica pode ser usada como variável básica e podemos escrever o funcional da energia (desconsiderando o spin, por simplicidade):

$$E_o[\rho_o] = T[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o] + V_{ext}[\rho_o]. \quad (2.15)$$

Vamos agora ao segundo teorema de Hohenberg e Kohn. Como vimos, a densidade eletrônica estabelece um único potencial externo, e um único Hamiltoniano, permitindo-nos escrever a energia total do sistema na forma de um funcional da densidade eletrônica tal como na eq. (2.15). O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que uma densidade eletrônica diferente daquela do estado fundamental fornecerá uma energia maior que a energia do estado fundamental:

$$E[\rho_o] < E[\rho], \quad (2.16)$$

que é fácil de observar considerando o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn.

Toda a teoria que mostramos foi para sistemas não-degenerados, mas é possível estender os teoremas de Hohenberg-Kohn para sistemas degenerados e também para os sistemas com spins. O teorema de Hohenberg-Kohn é uma simplificação bastante útil para o tratamento do problema de muitos corpos, nos permitindo escrever as grandezas importantes em função da densidade eletrônica, mas não nos diz como resolver a equação de Schrödinger de forma prática. Nesse contexto surgem as equações de Kohn-Sham, que são equações amplamente usadas hoje para o estudo de sistemas de muitos corpos.

2.4 As equações de Kohn-Sham

A equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos trata de muitos elétrons interagentes entre si, o que faz com que o problema seja extremamente difícil de se resolver, mesmo com a simplificação introduzida pelos teoremas de Hohenberg e Kohn. O formalismo de Kohn e Sham nos permite tratar, em princípio exatamente, os sistemas de muitos corpos usando como artifício o mapeamento do sistema de elétrons interagentes entre si em um sistema de elétrons não-interagentes entre si, se movendo sob a ação de um potencial efetivo. Este mapeamento consiste em uma reorganização dos termos existentes no Hamiltoniano para que possamos escrevê-lo como:

$$\hat{H} = \hat{T}_{KS} + \hat{V}_{KS}, \quad (2.17)$$

onde \hat{T}_{KS} é o termo de energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e \hat{V}_{KS} é o potencial efetivo de Kohn-Sham, que definiremos mais adiante.

Para chegarmos à equação (2.17), escrevemos o funcional da energia total na forma:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ &= T[\rho] - T_{KS}[\rho] + T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - U_H[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad , \quad (2.18) \\ &= T_{KS}[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned}$$

onde o termo $T_{KS}[\rho]$ representa a energia cinética de um gás de elétrons clássico e $V_{ext}[\rho]$ é a soma de todos os potenciais externos ao sistema eletrônico (devido a eventuais campos elétricos e magnéticos, além do potencial criado pelos núcleos do sistema). $U_H[\rho]$ é o termo Coulombiano clássico de interação entre os elétrons (termo de Hartree) e $E_{xc}[\rho]$ é o

termo de correlação e troca, que contém as contribuições quânticas que não sabemos, em princípio, escrever de maneira exata (abordaremos esse termo de forma mais satisfatória na próxima seção). Por isso, temos que fazer aproximações para o termo $E_{xc}[\rho]$ a fim de que possamos efetuar os cálculos. Agora, o funcional da energia total, E , fica na forma:

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{KS}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.19)$$

onde $v_{KS}(\vec{r})$ é a energia potencial de Kohn-Sham, por elétron, e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do sistema.

Em princípio a energia acima não é mínima, não correspondendo assim à energia do estado fundamental. Para obtermos a energia total do sistema no estado fundamental, temos que minimizar o funcional $E_{KS}[\rho]$, sendo que empregamos a teoria das variações:

$$\delta E_{KS}[\rho] = 0. \quad (2.20)$$

Além disso, estabelecemos o vínculo

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0, \quad (2.21)$$

que garante a conservação do número de elétrons, N , do nosso sistema, e por conseqüência, a obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental igual à densidade eletrônica do sistema de elétrons interagentes entre si.

Assim, a variação no funcional de energia é escrita como:

$$\delta \{ E_{KS}[\rho] - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) N \} = 0, \quad (2.22)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange que podemos associar ao potencial químico. Minimizando o funcional de energia total, eq. (2.19), chegamos:

$$\mu = \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{KS}[\rho] \quad (2.23)$$

que nos fornece o potencial efetivo:

$$V_{KS}[\rho] = \frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.24)$$

Como agora estamos trabalhando com elétrons não-interagentes, temos que resolver uma equação de Schrödinger para cada um dos N elétrons do sistema através da equação:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{KS} \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

onde $\phi_i(\vec{r})$ são auto-funções para os elétrons não-interagentes individuais, as *orbitais* de Kohn-Sham.

Como cada orbital é uma auto-função que corresponde ao i -ésimo elétron, escrevemos a densidade eletrônica total do sistema como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.26)$$

A equação (2.25) é mais simples de resolver que o problema correspondente de muitos corpos, uma vez que o termo de energia cinética desta equação não é complicado como o termo de energia cinética do problema de muitos corpos. Isto possibilita uma solução prática e a consequente obtenção da densidade eletrônica.

As equações (2.24), (2.25) e (2.26) são chamadas de equações de Kohn-Sham. Com estas equações em mente, apresentamos o processo auto-consistente de solução destas equações na Figura 2.1. Este processo é necessário para que encontremos a densidade eletrônica e o potencial do problema, já que existe uma relação entre eles. Vimos, anteriormente, que o potencial é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, portanto o potencial fica determinado, completo e univocamente, se temos a densidade eletrônica.

Neste esquema, escolhemos uma densidade inicial ρ_{i-1} para determinar o potencial V_{KS} e resolver a eq. (2.25). A solução desta equação nos fornece uma nova densidade ρ_i (eq. (2.26)). Comparamos a densidade ρ_i com a densidade inicial ρ_{i-1} para observar se elas não diferem entre si por mais que um certo parâmetro de tolerância que definimos. Caso isso seja verdadeiro, determinamos a densidade eletrônica do estado fundamental que queríamos, e o problema está resolvido. Caso contrário, devemos propor uma nova densidade inicial ρ_{i+1} , que pode ser feita, por exemplo, como uma combinação linear da forma $\rho_{i+1} = \rho_i - \alpha\rho_{i-1}$, onde α é um parâmetro para a mistura das densidades. Com esta nova densidade, repetimos o processo até obtermos $\rho_i = \rho_{i-1}$.

Toda a teoria mostrada até esta seção é formalmente exata, mas não podemos utilizá-la a menos que tenhamos o conhecimento do termo de energia de correlação e troca, E_{xc} , que obtivemos em (2.18). Até o presente momento, entretanto, não há uma forma fechada para este termo, nos levando a procurar aproximações para ele. Duas aproximações

muito usadas, dentre as várias existentes na literatura, são conhecidas como LDA (*Local Density Approximation* - Aproximação de Densidade Local) e GGA (*Generalized-Gradient Approximation* - Aproximação de Gradientes Generalizados).

2.5 Aproximações para V_{XC} : O LDA e GGA

Antes de apresentar as aproximações LDA e GGA, discutiremos um pouco sobre a energia de correlação e troca, E_{xc} . Havíamos mencionado anteriormente que este termo carrega as contribuições quânticas do nosso problema. Isso é fácil de observar pela equação (2.18), que encontramos na seção anterior. Por definição, E_{xc} é dado por:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - U_H[\rho]. \quad (2.27)$$

Em palavras, E_{xc} contém a diferença entre as energias cinéticas e potenciais do sistema de elétrons interagentes e do sistema de elétrons não-interagentes entre si, mostrando que $E_{xc}[\rho]$ deve conter o termo de correlação e o de troca.

Na prática, o termo $E_{xc}[\rho]$ é dividido dois termos. Um termo é o $E_x[\rho]$, que está relacionado com o princípio de exclusão de Pauli (energia de troca), e o outro termo é o $E_c[\rho]$, que está relacionado às correlações. Este o termo que contém a energia de correlação. Existem várias propriedades que os funcionais $E_{xc}[\rho]$, $E_c[\rho]$ e $E_x[\rho]$ apresentam

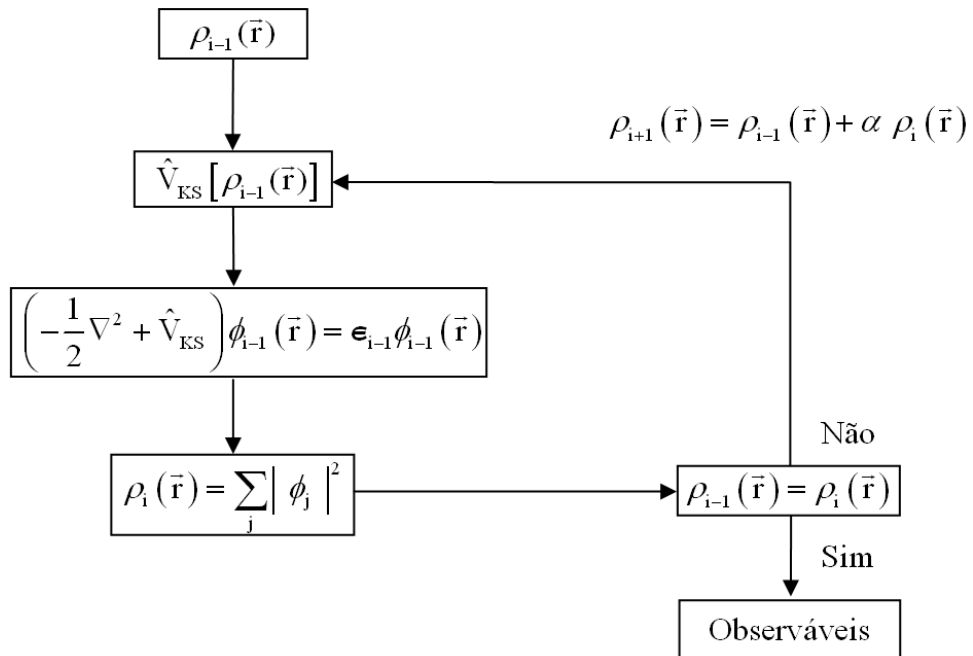


Figura 2.1: Esquema de auto-consistência para a resolução das equações de Kohn-Sham.

[28, 29, 30, 31], e estas propriedades podem ser usadas como vínculos ou guias para a determinação de $E_c[\rho]$ e $E_x[\rho]$, como no caso da Aproximação de Gradientes Generalizados. Logo, temos várias formas de calcular estes termos, e o que devemos ter em mente, então, é que estamos querendo incluir todas as interações ausentes fora do termo $E_x[\rho]$ na equação (2.18), elaborando funções que descrevam os termos $E_c[\rho]$ e $E_x[\rho]$. Finalmente, gostaríamos de comparar nossos resultados, fazendo uso destas funções em cálculos de sistemas reais, com os dados disponíveis para estes sistemas.

Este tipo de estudo foi feito por A. Williams [32], que realizou cálculos para quase todos os elementos da tabela periódica usando uma aproximação para $E_{xc}[\rho]$ conhecida atualmente como LDA. Posteriormente a este trabalho, muitos cálculos foram feitos usando-se a aproximação LDA e mostraram que os resultados obtidos estavam concordância quase perfeita com os dados experimentais disponíveis da época. Por isso, acreditava-se que as pequenas discrepâncias existentes entre os resultados dos cálculos e os dados experimentais eram devidas a flutuações numéricas. Posteriormente, notou-se que haviam muitos problemas com a LDA, principalmente em sistemas semelhantes a moléculas, o que tornou a LDA impopular entre os químicos durante um certo tempo.

Vejamos em maiores detalhes o termos E_{xc} . A energia de correlação e troca é dada por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') (\epsilon_x[\rho(\vec{r}')] + \epsilon_c[\rho(\vec{r}')]), \quad (2.28)$$

onde ϵ_{xc} , ϵ_x e ϵ_c são as densidades de energia (por elétron, por unidade de volume) de correlação e troca, troca, e correlação, respectivamente. Substituindo as densidades de energia por expressões aproximadas, obtemos a energia de correlação e troca dentro da aproximação considerada. No caso da LDA, esta energia de correlação e troca fica:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}')] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r}')] = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \epsilon_{xc}^h[\rho_h(\vec{r}')], \quad (2.29)$$

onde $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r}')]$ é a densidade de energia de correlação e troca de um gás homogêneo de elétrons interagentes com densidade $\rho_h(\vec{r}')$. O que fazemos agora é substituir a densidade $\rho_h(\vec{r}')$ pela densidade real $\rho(\vec{r})$, e calculamos, para cada ponto \vec{r} , ϵ_{xc} , integrando o lado direito de 2.29.

A forma do termo $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r}')]$ é encontrada se determinarmos os termos $\epsilon_x[\rho_h(\vec{r}')]$ e $\epsilon_c[\rho_h(\vec{r}')] (veja equação 2.28). O termo $\epsilon_x^{hom}[\rho_h(\vec{r}')] pode ser facilmente calculado analiticamente [27], sendo o resultado análogo ao realizado na aproximação de Thomas-Fermi$$

para a energia cinética:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho_h(\vec{r})] \approx \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3e}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\vec{r}))^{\frac{4}{3}}. \quad (2.30)$$

O termo $\epsilon_c^{hom}[\rho_h(\vec{r})]$ é complicado e não há uma expressão analítica exata para ele. Para este termo, utiliza-se geralmente parametrizações dos dados obtidos pelo cálculo de *Monte Carlo Quântico* de Ceperley e Alder para o gás de elétrons homogêneo [33]. Obtida a energia $E_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r})]$, podemos calcular o termo do potencial efetivo que refere-se a correlação e troca pelo cálculo da derivada funcional existente eq. (2.24)

Com a finalidade de ir além do que a LDA possibilitava, houve a idéia de utilizar funções gerais para escrever a densidade de energia de correlação e troca:

$$E^{GGA}_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r}). \quad (2.31)$$

A função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ depende da densidade, $\rho(\vec{r})$, e de seu gradiente, $\nabla\rho(\vec{r})$. Ela não é uma simples expansão de ϵ_{xc} em uma série de potências, mas uma função de forma indeterminada, a priori, que obedece a certos limites assintóticos. Esta distinção é necessária uma vez que na busca de uma aproximação alternativa à LDA se expandiu o termo $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em uma série de potências. Aos funcionais $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ encontrados com tais funções, chamamos de GGA (Generalized Gradients Aproximation - Aproximação de Gradientes Generalizados). Escolhas diferentes para a função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ caracterizam diferentes GGAs, e a presença do gradiente da densidade fornece uma liberdade a mais para termos diferentes funções $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$. Na LDA não há esta liberdade; ela pode ser parametrizada por diferentes formas mas isso apenas corresponde a representar a mesma função de diferentes maneiras.

A GGA pode ser semi-empírica (usado em química quântica) ou de "primeiros princípios", baseada em certos vínculos (usado pelos físicos). Dentre as várias GGA's existentes, usamos neste trabalho a GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [34], pois fornece bons resultados para as propriedades eletrônicas e estruturais de uma grande quantidade de sólidos e moléculas.

2.6 O método do pseudo-potencial

Resumindo o que vimos até aqui: usamos a densidade como variável básica, ao invés da função de onda de muitos corpos; mudamos de um sistema de elétrons interagentes, que tornava os termos do Hamiltoniano muito complicados, para um sistema auxiliar de elétrons não-interagentes, caracterizando assim o formalismo de Kohn-Sham, que nos forneceu equações para a resolução prática. Mas mesmo com este formalismo, o custo computacional para resolver as equações de Kohn-Sham é muito alto, o que levou a formulação teóricas mais sofisticadas para tornar os cálculos menos custosos, neste contexto surgiu o método do pseudo-potencial.

2.6.1 A base de ondas planas

Em um átomo, temos que os elétrons mais próximos ao núcleo, que chamamos de elétrons de caroço, sofrem uma forte atração Coulombiana, o que faz com que estes elétrons fiquem fortemente ligados ao núcleo atômico. Os elétrons mais externos, que são os elétrons de valência, estão mais fracamente ligados ao núcleo, devido à blindagem do potencial Coulombiano causada pelos elétrons de caroço. Essa situação faz com que sejam os elétrons de valência os principais responsáveis pelas ligações químicas e logo pelas propriedades dos materiais. Isto nos permite, então, separar a estrutura eletrônica dos átomos em duas componentes, denominadas de valência e de caroço.

Para resolver a equação de Kohn-Sham (2.25), temos que escrever as funções $\phi_i(\vec{r})$ como uma combinação linear de base:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_i c_i \zeta_i(\vec{r}), \quad (2.32)$$

onde c_i e ζ_i seriam os coeficientes da combinação linear e as funções de base, respectivamente. Dependendo da escolha da base, poderemos ter muitas funções ζ_i a ser trabalhadas no cálculo, o que pode provocar um aumento do custo computacional para resolver as equações (2.25) e (2.26).

Esta relação base-custo computacional pode ser observada através das equações (2.25) e (2.26). Vemos que a densidade eletrônica pode ser escrita em função da base. Lembrando de mecânica quântica básica, temos que o Hamiltoniano e a função de onda (logo a densidade também) têm uma representação matricial. O número de coeficientes

que teremos nessas matrizes depende da base utilizada, logo quanto maior for a base, maior será o esforço para resolver o problema de autovalores. Então, uma vez que os elétrons de valência são os principais responsáveis pelas propriedades físicas do sistema, e as funções de onda dos elétrons de caroço basicamente não se deformam (ou deformam-se muito pouco), seria interessante se pudéssemos realizar os cálculos considerando apenas os elétrons de valência. Desta maneira, economizaríamos bastante esforço computacional.

A dimensão da economia computacional fica ainda mais evidente, tomando como exemplo, se levarmos em conta que uma base bastante interessante para cálculos em sólidos é a base de ondas planas (PW - Plane Waves). Historicamente, a razão para o uso desta base reside no teorema de Bloch, sobre o qual falaremos posteriormente. Inicialmente, os físicos centravam seu interesse principalmente em sistemas periódicos, e o teorema de Bloch é decorrente deste tipo de sistema. A função que satisfaz o teorema de Bloch é a onda plana, por isso foi natural utilizá-la para descrever sistemas periódicos. Uma função de onda pode ser expandida nesta base:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.33)$$

onde os \vec{G} são vetores da rede recíproca associada à rede de Bravais.

O problema na expansão (2.33) é que, rigorosamente, precisamos usar um número infinito de funções de base para descrever a função de onda. O que se faz então é truncar a expansão para incluir apenas um número finito de funções. As funções de base que permanecerem na expansão após o truncamento devem, obviamente, ser em número suficiente para descrever as propriedades eletrônicas de forma satisfatória.

O critério que nos diz quantas ondas planas são necessárias para descrição do problema é a energia de corte. Devido ao teorema de Bloch, usando-se uma base de ondas planas é vantajoso trabalhar o Hamiltoniano no espaço recíproco:

$$\sum_{\vec{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} \cdot \vec{G}') \right) c_{\vec{k}+\vec{G}'} = E c_{\vec{k}+\vec{G}'} \quad (2.34)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo é a energia cinética e o segundo termo é o potencial. \vec{G} é o vetor de translação no espaço recíproco[35]. A cada termo da energia cinética, temos um coeficiente $c_{\vec{k}+\vec{G}'}$ associado (quando $\vec{G}' = \vec{G}$). Os termos da energia cinética com os menores valores no espaço recíproco são tipicamente os mais importantes, pois fornecem as contribuições mais importantes para a energia total no estado fundamental.

Então, truncamos a expansão da função de onda preservando os coeficientes que correspondem a termos de energia cinética com um valor numérico menor que o da energia de corte.

Voltando à questão das PW, temos que a função de onda dos elétrons de valência deve oscilar fortemente na região de caroço por causa da condição de ortogonalidade com os estados de caroço. Isso faz com que precisemos de muitas ondas planas para descrever a oscilação da função de onda dos elétrons de valência nessa região: para o caso simples dos elétrons 1s do átomo de Carbono, precisaríamos de aproximadamente 250.000 ondas planas para termos uma descrição satisfatória.

Tal número de ondas planas ocorre porque o orbital 1s é muito localizado espacialmente, e o uso de uma base de PW envolve, essencialmente, a expansão das funções 1s em uma série de Fourier. Para átomos mais pesados, como Ba, a situação piora muito porque as funções de onda dos elétrons com n e ℓ mais altos oscilam e, apesar de serem mais deslocalizados, precisam de várias ondas PW para representar as oscilações. Fica claro que se pudermos usar apenas os elétrons de valência, o custo computacional para a diagonalização das matrizes Hamiltonianas geradas ao longo dos cálculos autoconsistentes ficará muito reduzido.

A teoria de pseudo-potenciais [36] possibilita que a expansão da função de onda seja feita com um número menor de PW. Esta teoria explora o fato que as propriedades físicas do sólido dependem principalmente dos elétrons de valência, permitindo que se remova os elétrons de caroço, e que o seu forte potencial iônico possa ser substituído por um pseudo-potencial mais fraco. Este pseudo-potencial, por sua vez, atua numa pseudo-função de onda suave, conforme mostra a Figura 2.2. Como a pseudo-função de onda é mais suave, precisaremos de menos ondas planas para descrevê-la, o mesmo acontecendo para o potencial efetivo total, no espaço recíproco. A teoria de pseudo-potenciais foi desenvolvida tendo em vista a base de ondas planas, mas nada impede que este formalismo seja utilizado em cálculos com uso de bases diferentes das PW (tais como as gaussianas ou as estritamente numéricas); o programa SIESTA, que utilizamos para efetuar os cálculos desta dissertação, faz uso deste esquema dentro do formalismo da DFT. Nas subseções que seguem, aprofundaremos, de maneira mais detalhada, a teoria de pseudo-potenciais. Começamos com o método OPW, proposto por Herring [37].

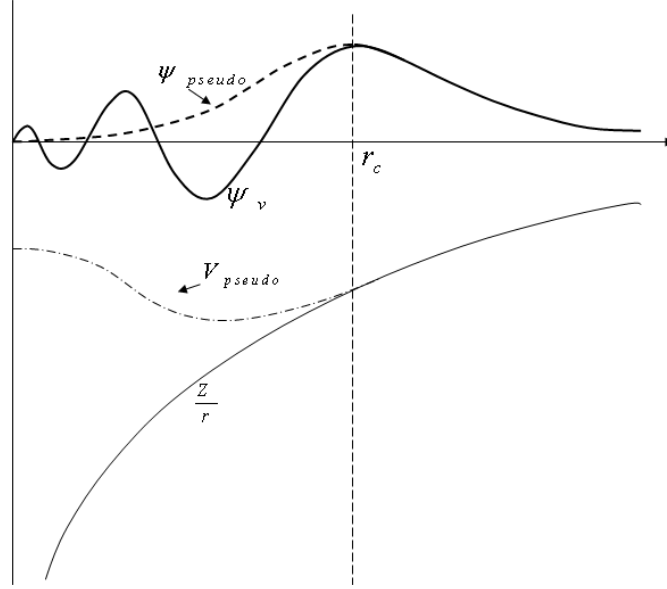


Figura 2.2: Ilustração esquemática do método de pseudo-potenciais [35].

2.6.2 Herring: o método das OPW

Com o objetivo de diminuir o número de PW necessárias para descrever o problema de autovalores, em 1940, Herring[37] propôs um método conhecido como OPW (*Orthogonalized Plane Waves* - Ondas Planas Ortogonalizadas). Nesse método, a OPW é construída superpondo as PW com os estados de caroço, e fazendo com que seja ortogonal a cada um deles,

$$\chi_k(\vec{r}) = \frac{e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}}{V^{\frac{1}{2}}} + \sum_{\nu} \sum_{nl} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_{\nu})} A_{nl}(\vec{k}) u_{nl;\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_{\nu}), \quad (2.35)$$

onde V é o volume do sólido, \vec{k} é o vetor de onda, \vec{R}_{ν} é o vetor de translação do espaço real, n é o número quântico principal, l é o número quântico orbital, o $u_{nl;\vec{k}}$ é a aproximação para o orbital de caroço obtida pela solução da equação de Schrödinger para um potencial $V(\vec{r})$ semelhante ao potencial cristalino na região de caroço, e o índice ν varre todos os átomos no sólido. O $A_{nl}(\vec{k})$ é dado pela seguinte expressão:

$$A_{nl}(\vec{k}) = \int_{\infty} d\vec{r} \frac{e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}}{V^{\frac{1}{2}}} u_{nl;\vec{k}}^*(\vec{r} - \vec{R}_{\nu}). \quad (2.36)$$

Herring mostrou que a função de onda de um elétron expandida como combinação linear das OPW converge rapidamente, possibilitando que se use poucas PW no primeiro termo da equação(2.35). A desvantagem desse método é que o processo de orthogonalizar as PW aos estados de caroço faz com que se perca a simetria esférica da

região de caroço. Isso faz com que os termos que aparecem na equação secular sejam muito complicados, fazendo com que os cálculos sejam muito trabalhosos e impossibilitando uma interpretação física dos termos no Hamiltoniano. A teoria de pseudopotenciais de Phillips e Kleinman, que veremos na próxima subseção, mostrou-se uma alternativa viável ao método de OPW e hoje é uma das metodologias mais utilizadas no estudo de materiais em cálculos de DFT.

2.6.3 Phillips e Kleinman: O método de pseudo-potenciais

Em 1959 Phillips e Kleinman [36] mostraram que era possível obter os mesmos resultados do método OPW de Herring com cálculos mais simples e usando PW. O método empregado por Phillips e Kleinman ficou conhecido como *método do pseudo-potencial*. Nesse método reescrevemos a função de onda $|\psi\rangle$ dos elétrons de valência como:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_n a_n |\chi_n\rangle, \quad (2.37)$$

onde $|\varphi\rangle$ é uma função suave, sem nós, que não conhecemos ainda e os $|\chi_n\rangle$ são os estados de caroço.

Sabemos que os estados de caroço devem ser ortogonais aos estados de valência, isso nos leva a:

$$\langle \chi_m | \psi \rangle = 0 = \langle \chi_m | \varphi \rangle + \sum_n a_n \delta_{mn} \Rightarrow a_m = - \langle \chi_m | \varphi \rangle. \quad (2.38)$$

Com isto, a equação 2.37 torna-se:

$$|\Psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle. \quad (2.39)$$

Substituindo (2.39) na equação de Schrödinger, obtemos:

$$\hat{H} \left(|\varphi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \right) = E \left(|\varphi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \right) \quad (2.40)$$

Sabendo que E_n e $|\chi_n\rangle$ são o autovalor e o autoestado de \hat{H} , respectivamente, podemos reorganizar os termos da equação (2.40) e, finalmente,

$$\hat{H} |\varphi\rangle + \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.41)$$

Esta é a equação de Schrödinger para os $|\varphi\rangle$. Ela pode ser reescrita, ainda, na forma:

$$\left[\hat{H} + \hat{V}_{nl} \right] |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle, \quad (2.42)$$

onde,

$$\hat{V}_{nl} = \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n|. \quad (2.43)$$

Vemos que obtivemos uma equação de Schrödinger com a mesma energia E do estado de valência, mas com um autoestado e potencial diferentes. Este autoestado é chamado de *pseudo-função de onda* e o potencial \hat{V}_{nl} , eq. (2.43) é chamado de *pseudo-potencial*. Observando a equação (2.43), vemos que ela depende dos estados de caroço, mostrando que sua atuação encontra-se nesta região. Como \hat{V}_{nl} é positivo, ele é repulsivo, o que provoca um cancelamento parcial do forte potencial Coulombiano na região de caroço, gerando assim um potencial mais suave e uma função de onda suave que pode ser descrita com um número menor de PW.

Apesar de representar um avanço a priori, o método de Phillips e Kleinman não fornecia bons resultados. Posteriormente, determinou-se que isso ocorria porque a carga de valência não era conservada. O que se fez então foi buscar pseudo-potenciais com as mesmas características do pseudo-potencial de Phillips e Kleinman, mas que descrevessem a carga de valência corretamente. Como resultado, surgiram os *pseudo-potenciais com conservação de norma*.

2.6.4 Pseudo-Potenciais com Conservação da Norma

Com os estudos feitos sobre a teoria de pseudo-potenciais de Phillips e Kleinman, observou-se que um pseudo-potencial proporcionaria resultados satisfatórios nos cálculos se possuísse as seguintes características:

- (i) Os autovalores correspondentes aos auto-estados de valência devem ser iguais aos autovalores obtidos pelo uso do pseudopotencial. Vimos que isto é possível quando apresentamos a teoria de pseudo-potenciais desenvolvida por Phillips e Kleinman.
- (ii) A pseudo-função deve ser tão suave quanto possível, e reproduzir a função de onda de todos os elétrons a partir de um certo raio de caroço $r_c > r$. A razão de uma forma suave para a pseudo-função de onda é a possibilidade de usar um número menor de ondas planas, quando comparada ao número de ondas planas necessária para descrever a função de onda de todos os elétrons.
- (iii) O pseudo-potencial deve ter uma boa *transferibilidade*. Queremos dizer com isso

que o pseudo-potencial deve gerar bons resultados para diferentes tipos de sistemas, moleculares ou sólidos. Obviamente isso dá credibilidade para o uso do pseudo-potencial em diferentes ambientes (cristalinos, moleculares ou líquidos).

- (iv) Nas regiões de caroço ($0 < r < r_c$) e de valência ($r > r_c$) a pseudo-densidade deve reproduzir a mesma densidade de carga produzida pela função de valência de todos os elétrons. É neste ponto que entra a questão da conservação da norma.

No esquema de pseudo-potenciais, impomos que a pseudo-função de onda dos elétrons de valência tem uma forma suave na região $0 < r < r_c$. A forma suave é obtida substituindo-se a parte da função de onda real que entra na região $0 < r < r_c$ por uma função analítica $f(\vec{r})$ que reproduz uma curva suave. Fora desta região, $r > r_c$, a pseudo-função tem a mesma forma da função de onda real, conforme a equação abaixo:

$$P_{nl}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} f(\vec{r}) & \text{para } 0 < r < r_c \\ \psi^{AE}(\vec{r}) & \text{para } r > r_c \end{cases} \quad (2.44)$$

Obtida a pseudo-função, podemos inverter a parte radial da equação de Schrödinger para achar o pseudo-potencial:

$$V_{nl}^{PS}(\vec{r}) = E_\ell - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{\dot{P}_{nl}^{PS}(\vec{r})}{P_{nl}^{PS}(\vec{r})}, \quad (2.45)$$

onde o primeiro termo é a energia referente a um dado momento angular ℓ , o segundo termo é a contribuição centrífuga, e no último termo, temos a pseudo-função ($P_{nl}^{PS}(\vec{r})$) e sua derivada espacial ($\dot{P}_{nl}^{PS}(\vec{r})$).

Em (2.45), o último termo pode ser reescrito como:

$$\frac{1}{2} \frac{\dot{P}_{nl}^{PS}(\vec{r})}{P_{nl}^{PS}(\vec{r})} = \frac{d}{dr} \ln [P_{nl}^{PS}(\vec{r})]. \quad (2.46)$$

Se estivéssemos usando a função de onda ψ^{AE} ao invés de $P_{nl}^{PS}(\vec{r})$, a forma da equação (2.46) seria a mesma. Uma medida da transferibilidade do pseudopotencial é, portanto (mas não a única), a comparação das derivadas logarítmicas da função de todos os elétrons e da pseudo-função na região $r < r_c$:

$$\frac{d}{dr} \ln [P_{nl}^{PS}(r_c, E)] = \frac{d}{dr} \ln [\Psi(r_c, E)]. \quad (2.47)$$

Caso as derivadas logarítmicas sejam iguais, isso nos fornece um primeiro indício de que o pseudo-potencial pode ser transferível. Esta comparação não é um teste

absoluto para o pseudo-potencial, porque é válido apenas quando o ambiente atômico permanece constante. Para assegurar que o pseudo-potencial obtido seja satisfatório, realizamos cálculos para alguns sistemas simples e comparamos os dados desse cálculos, tais como a energia, o parâmetro de rede e o módulo de elasticidade volumétrico, com os dados experimentais e teóricos existentes na literatura para os sistemas simples. Caso tenhamos uma boa concordância, o pseudo-potencial encontrado é satisfatório.

A conservação da norma é obtida matematicamente através de:

$$\int_{\infty} dr r^2 P_{nl}^{PS*}(r) P_{nl}^{PS}(r) = \int_{\infty} dr r^2 \psi_{nl}^*(r) \psi_{nl}(r). \quad (2.48)$$

O que estamos fazendo com a equação (2.48) é impor que norma seja conservada mesmo sendo a pseudo-função $P_{nl}^{PS*}(r)$ diferente da função de todos os elétrons $\psi_{nl}^{AE*}(r)$, garantindo assim a conservação da carga de valência. Mais ainda, as propriedades de espalhamento do sistema devem ser preservadas, ou seja, o espalhamento de um elétron pelo potencial Coulombiano, e o espalhamento pelo pseudo-potencial devem produzir o mesmo deslocamento de fase. É possível mostrar que isto é garantido igualando-se a derivada primeira, em relação à energia, da derivada logarítmica:

$$-P_{nl}^{PS*}(r)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \left[\frac{1}{r} P_{nl}^{PS*}(r) \right]_{r=r_c} = \int_0^{r_c} P_{nl}^{PS*}(r)^2 dr. \quad (2.49)$$

Pela teoria de espalhamento, esta equação nos assegura que os efeitos do caroço iônico, são levadas em conta na pseudo-função e no pseudo-potencial acarretando o menor erro possível.

A partir da pseudo-densidade de carga, pode-se calcular o potencial blindado, que é dado pela soma do termo de Coulomb e de correlação e troca. Para obter o pseudo-potencial iônico sem blindagem, subtraímos o termo de correlação e troca, do potencial blindado de $V_{nl}^{PS}(r)$. Esta mesma configuração é usada para o pseudo-átomo em diferentes ambientes químicos.

Devemos ter cuidado com a escolha do r_c para cada orbital de valência. A escolha, em princípio, é arbitrária, mas dependendo da escolha que fazemos, podemos ter um pseudo-potencial com boa transferibilidade com um custo computacional razoável. Normalmente toma-se o r_c próximo ao pico mais externo da função de onda de valência, como valor tentativo para r_c e varia-se r_c até que tanto os auto-valores e as derivadas logarítmicas tenham boa concordância com os resultados de cálculos de todos os elétrons.

2.6.5 Um Pseudo-Potencial Eficiente: O Pseudo-Potencial de Troullier e Martins

Na equação (2.44), podemos escolher diversas formas para a função $f(\vec{r})$. Não há, em princípio, uma forma fechada para $f(\vec{r})$. Desta maneira existe um número muito grande de pseudo-potenciais que obedecem às condições estabelecidas na seção anterior. Isso é um ponto positivo do método já que isso nos fornece uma liberdade para a escolha de um pseudo-potencial que melhor satisfaça nossas necessidades. Neste contexto, Troullier e Martins apresentaram um processo simples e prático para gerar pseudo-potenciais de norma conservada.

Como vimos nas equações (2.44) e (2.45), temos que gerar uma pseudo-função suave para obter um pseudo-potencial também suave. Deste modo, precisaremos de menos ondas planas para descrever a função de onda e o pseudo-potencial. O problema está em gerar uma pseudo-função suave que nos leve ao uso de um menor número de ondas planas sem comprometer a descrição das propriedades do sistema em estudo. Um outro problema que pode surgir é que alguns pseudo-potenciais apresentam problemas de continuidade. Cientes destes problemas, Troullier e Martins criaram um método para geração de pseudo-funções suaves que levam a uma rápida convergência para a energia total em relação à energia de corte. Para tanto Troullier e Martins escolheram a forma de $f(\vec{r})$ como:

$$f(r) = p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12} \quad (2.50)$$

Na equação 2.50, os sete coeficientes c_i são encontrados com o auxílio das condições (i) a (iv) vistas na seção anterior, e igualando-se a função de onda e suas derivadas para $r \rightarrow r_c^-$ e $r \rightarrow r_c^+$. Uma vez determinados os c_i , basta inserir a pseudo-função na equação de Schrödinger invertida, e encontrar o pseudo-potencial. As condições (i) a (iv), Troullier e Martins adicionaram mais uma, que o pseudo-potencial deve ter derivada segunda nula em $r = 0$. Eles observaram que isso fazia com que a convergência da energia total em relação à energia de corte fosse mais rápida. A Figura 2.3 (a) mostra diferentes potenciais para o orbital $2p$ do átomo de Carbono, com diversas derivadas em $r = 0$, e (b) mostra a convergência da energia total para os diversos potenciais de (a). A convergência global da energia total é muito mais rápida para a linha cheia, que representa justamente o caso em que $V''_{PS,\ell}(0) = 0$.

Algo interessante de se notar é que o polinômio (2.50) não possui potências

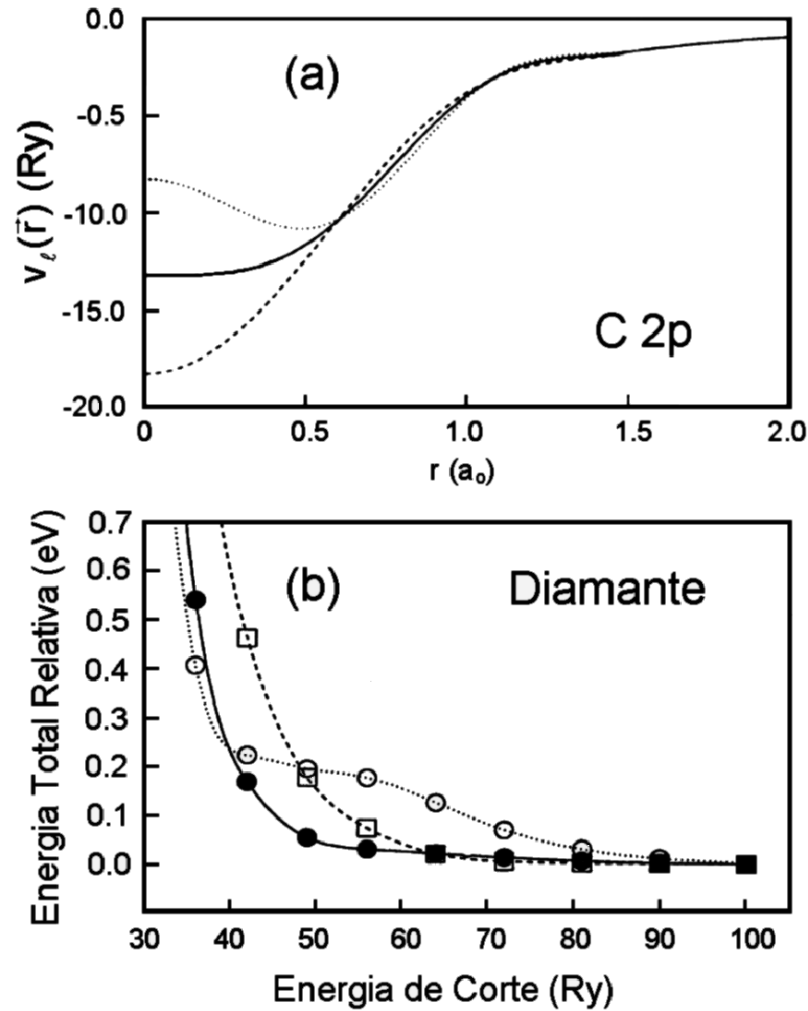


Figura 2.3: (a) Curvas para o pseudo-potencial do orbital 2p do átomo de C, sendo que a diferença entre as curvas está no sinal considerado para $V''_{PS,\ell}(0)$. (b) Convergência da energia total com a energia de corte [38].

ímpares. Troullier e Martins fizeram um estudo de um polinômio com todas as potências presentes (de 1 a 10) substituído na pseudo-função de onda e chegaram à conclusão que, mantendo apenas os coeficientes pares, eliminariam problemas no comportamento assintótico do potencial gerado. Para ter uma maior liberdade variacional, aumentaram a ordem do polinômio utilizado para 12, pois assim estariam compensando a falta dos termos de expoentes ímpares.

A Figura 2.4 mostra a convergência da energia total em relação a energia de corte comparada para diferentes métodos de geração de pseudo-potenciais, mostrando que o método de Troullier e Martins apresenta os melhores resultados.

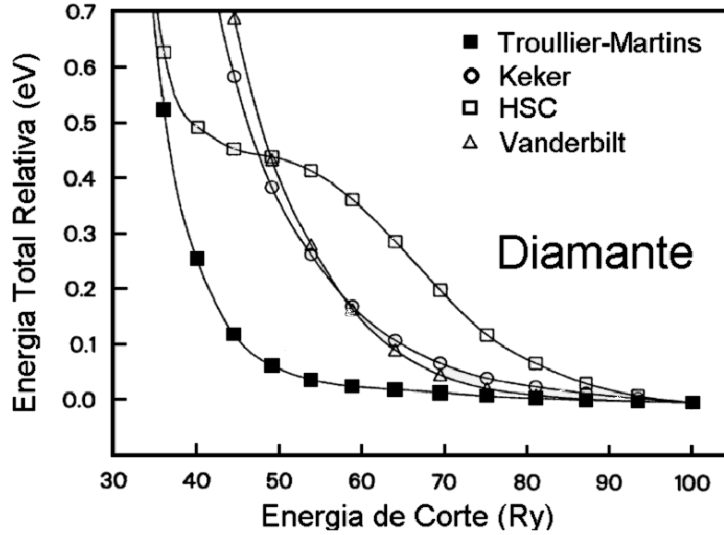


Figura 2.4: Comparação da convergência da energia total em relação à energia de corte para a estrutura do diamante, para diferentes métodos de geração de pseudo-potenciais [38].

2.7 Bases para Expansão dos Orbitais de Kohn-Sham

Como sabemos de mecânica quântica básica, podemos escrever a função de onda (que no formalismo de Kohn-Sham é o orbital atômico) como uma combinação linear de funções de base. Diferentes bases podem ser usadas para escrever estas funções de onda. Nesta seção, falaremos um pouco sobre as bases mais utilizadas em cálculos de DFT.

As PW, mencionadas na seção anterior, começaram a ser usadas por volta de 1933, depois da formulação do teorema de Bloch, que é válido para funções de onda em sistemas periódicos. Por este teorema,

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

onde R_n é o vetor de translação no espaço real. O teorema é interpretado como sendo a condição de contorno para as soluções da equação de Schrödinger na célula unitária do material. Note que esta condição apresenta o vetor de onda \vec{k} , mostrando que há uma relação estreita entre as soluções da equação de Schrödinger do material periódico e o espaço recíproco.

A inclusão de \vec{k} como um novo número quântico permitiu obter os auto-valores da equação de Schrödinger do sistema periódico e obter auto-funções correspondentes a

estes auto-valores com a seguinte propriedade:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.52)$$

onde a função $u(\vec{k}, \vec{r})$ é uma função periódica com a mesma periodicidade da rede de Bravais. Note que a função acima obedece o teorema de Bloch.

Portanto, teremos que a função que tem a forma exponencial $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ satisfaz o teorema de Bloch e nos permite expandir o estado eletrônico caracterizado por um dado \vec{k} como:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.53)$$

onde \vec{G} é o vetor de translação da rede recíproca.

A função exponencial na equação acima é uma onda plana. A substituição da função de onda (2.53) na equação de Schrödinger nos fornece uma equação mais simples de ser trabalhada, porém pode exigir um número razoável de funções de base para que a função de onda do sistema seja descrita de forma satisfatória. Para resolver as equações de Kohn-Sham, aplica-se o método auto-consistente, e se tivermos muitas funções de bases a ser trabalhadas no processo auto-consistente, os cálculos podem ser muito custosos computacionalmente, já para sistemas com algumas dezenas de átomos.

Por volta de 1950 surgiram os *Gaussian-type orbitals* (GTO - orbitais do tipo Gaussiano), que tinham por finalidade simplificar o cálculo de integrais do método SCF (*Self Consistent Field method* - método de campo auto-consistente), derivado do método de Hartree-Fock e proposto em 1928. A função Gaussiana centrada em um dado núcleo a tem a forma:

$$\varphi^{GTO} = r^\ell e^{-\zeta r_a^2} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (2.54)$$

onde r_a é a localização do sítio, Y é um harmônico esférico e $\zeta = (Z - s_{n\ell})/n$. O n é o número quântico principal, ℓ é o número quântico orbital, o Z é o número atômico e $s_{n\ell}$ é a constante de projeção.

A constante de projeção é calculada dividindo-se os orbitais em grupos((1s), (2s,2p), (3s,3p), etc) e cada $s_{n\ell}$ é calculada através do método SCF considerando-se moléculas pequenas. A expansão dos orbitais como combinação linear dessas funções Gaussianas tornaram os cálculos muito menos custosos do que para outras bases existentes na época, sendo portanto um avanço importante.

Algo que temos que discutir sobre bases localizadas é o conceito de *split-valence*. Do formalismo de Kohn-Sham, obtemos os orbitais dos elétrons de valência, sendo que cada um desses orbitais pode ser representado, por exemplo, com uma GTO. No caso do Carbono, teremos os orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Para escrever esse orbitais precisaremos então de 5 GTO's, uma para cada orbital.

O uso de apenas uma GTO, entretanto, pode não fornecer uma descrição satisfatória da forma dos orbitais, e neste caso, precisaremos aumentar o número de GTO's para obter uma descrição razoável de um dado orbital. Podemos fazer isso através de uma combinação linear destas funções de base:

$$\sum_i^n c_i \varphi_i^{GTO}. \quad (2.55)$$

As funções φ^{GTO} diferem entre si pela mudança do ζ que foi mostrado na equação[2.54]. Por isso podemos chamar a base que utiliza as funções φ^{GTO} como base $n - \zeta$. Se utilizarmos 2 GTO's para descrever cada orbital, teremos que esta base será chamada de *double-zeta*. Com este procedimento podemos fazer uma base de múltiplos- ζ , apenas adicionando funções de base.

Outra possível seleção de bases que podem ser utilizadas são os NAO (*Numerical Atomic Orbitals* - Orbitais Atômicos Numéricos), que são estritamente numéricos, ou seja, são obtidos da solução numérica da equação de Kohn-Sham para o pseudo-átomo isolado sem o uso de qualquer função analítica. Esta base, quando suficientemente localizada, proporciona um desempenho muito bom nos cálculos de DFT para sólidos e moléculas [39], sendo uma boa alternativa às ondas planas, para sistemas com muitos átomos.

Dentre as bases que vimos, usaremos os orbitais pseudo-atômicos numéricos estritamente localizados, pois são mais eficientes que a base de PW em cálculos envolvendo centenas de átomos. Isso se deve ao fato da matriz Hamiltoniana ser esparsa fora da diagonal principal, o que permite usar técnicas especiais para acelerar o cálculo da diagonalização. Para cálculos envolvendo a diagonalização do Hamiltoniano, o esforço computacional aumenta como:

$$\alpha N^3, \quad (2.56)$$

onde α é um pré-fator e N é o número de átomos, e temos que $\alpha_{NAO} < \alpha_{PW}$. A questão dos pré-fatores não tem tanta influência em sistemas pequenos, da ordem de uma ou duas

dezenas de átomos, mas é um elemento severamente limitante para sistemas da ordem de centenas de átomos.

Como havíamos mencionado anteriormente, os NAO's têm algumas características que devem ser consideradas, tais como tamanho, alcance e forma. Quando nos referimos ao **tamanho** da base de NAO's, estamos nos referindo à quantidade de funções necessárias para descrever os orbitais de cada um dos átomos que estamos considerando no cálculo: a cada orbital é associado a um momento angular ℓ , que determina quantas funções de base serão usadas para descrever o orbital.

Usando a idéia de *split-valence* (valência dividida) usada em química quântica na utilização de múltiplos- ζ , temos que a menor base que poderíamos construir, que é chamada de base mínima (*single- ζ* (SZ)) descreveria cada orbital definido por um ℓ com um único *zeta*, ou seja, uma única função numérica. Os cálculos que utilizarão esta base requererão um baixo esforço computacional mas muito provavelmente não fornecerão bons resultados quantitativos sobre as propriedades do material, porque não há muita liberdade variacional para a determinação dos coeficientes c_i nas combinações lineares destas funções.

No sentido de aumentarmos a precisão na descrição das propriedades, adicionamos uma segunda função ζ . A base assim formada chama-se *double- ζ* (DZ). Os orbitais são então expandidos como uma combinação linear dessas funções de base e os coeficientes desta combinação fornecem maior liberdade variacional para uma construção mais satisfatória dos orbitais que a base SZ. Se for necessário aumentar ainda mais a precisão, incluímos mais ζ 's na base.

O **alcance** estabelece como os orbitais estão limitados no espaço. Os *zeta*'s são estritamente localizados, o que significa os orbitais serão zero a partir de um certo raio de corte. O efeito disso é que as matrizes Hamiltoniana e de superposição tornam-se esparsas, ou seja, alguns termos são zero. Para fazer com que estes orbitais sejam localizados, o raio de corte é controlado por um parâmetro chamado de *energy shift* (deslocamento de energia). Esse parâmetro representa o aumento de energia cinética causado pelo confinamento do orbital devido ao potencial cristalino e dos outros elétrons da vizinhança. Este aumento da energia cinética ocorre por causa do princípio da incerteza:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (2.57)$$

onde Δx é a incerteza na posição e Δp é a incerteza no momento. Uma vez que a incerteza

na posição diminui, a incerteza no momento linear aumenta, e portanto o elétron tem um ganho na sua energia cinética. Assim, especificando o *energy shift*, estamos especificando o grau de localização espacial para o elétron, em relação à sua localização espacial em um átomo livre. É desta maneira que os raios de corte dos orbitais são determinados com o parâmetro *energy shift*.

Sobre a forma dos orbitais, o ideal é que possamos ter os orbitais estritamente localizados sem que estes possuam descontinuidades, para evitar problemas de convergência numérica. Para tanto, o SIESTA gera um potencial adicional para o confinamento, que faz com que os orbitais vão a zero continuamente à medida que nos aproximamos do raio de confinamento, e resolve-se a equação de Schrödinger com este potencial de confinamento e com a dada pelo *energy shift* para obtermos os novos orbitais. Estes orbitais serão usados como funções de base em lugar das funções do átomo livre.

2.8 Supercélulas

Por volta de 1979, Ihm, Zunger e Cohen [40] mostraram que em uma base de ondas planas, o cálculo da energia total é mais simples se trabalharmos no espaço recíproco. Para isso temos que fazer uma transformada de Fourier em todos os termos da energia total, que é escrita no espaço direto. O cálculo da energia total feito no espaço recíproco pode ser feito para qualquer tipo de sistema (mesmo moléculas) desde que seja imposta uma simetria translacional nesse sistema.

Impor uma simetria translacional significa que podemos utilizar o teorema de Bloch para tratar qualquer sistema como se fosse periódico. Isso é feito construindo-se uma célula unitária fictícia, que pode ter dimensões muito grandes, conhecida como *supercélula*. A supercélula é usada para tratar um sistema que *a priori* não é periódico, impondo-se uma periodicidade artificial colocando uma parte do sistema no qual estamos interessados em estudar na supercélula, e as condições de periódicas contorno criarão a periodicidade. No caso de querermos tratar uma molécula isolada ou um defeito isolado em um sólido, devemos tomar o cuidado de fazer com supercélula seja grande o bastante para que a interação entre as moléculas (ou defeitos) que se quer estudar seja desprezível. Esta situação é mostrada na Figura 2.5 para o caso de uma molécula.

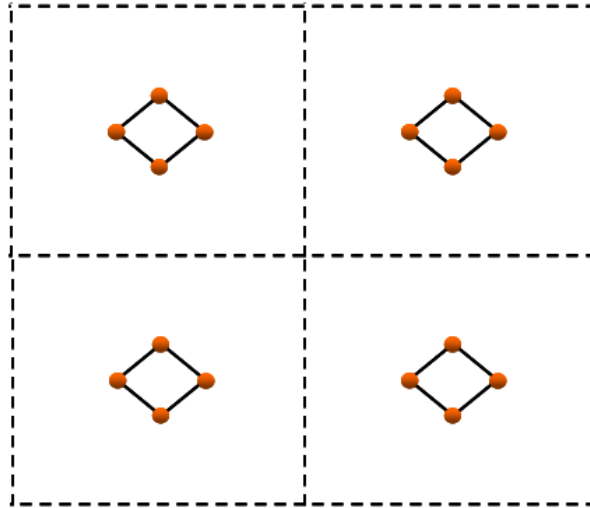


Figura 2.5: Ilustração esquemática uma molécula em uma supercélula

2.9 O SIESTA

Resumiremos algumas das principais características do SIESTA, que são:

1) Usa o método de Kohn-Sham no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade com as aproximações de densidade local (LDA) e de gradientes generalizados (GGA), permitindo cálculos com ou sem polarização de spin.

2) Usa os pseudo-potenciais de norma conservada em formulação não local.

3) Usa a base de orbitais atômicos, permitindo a utilização de múltiplos- ζ para os momentos angulares, e também orbitais de polarização (será explicado neste capítulo). A forma das funções radiais de todos os orbitais é numérica e qualquer forma para estas funções pode ser usada e implementada pelo usuário, com a única condição que sejam nulas a partir de uma certa posição, longe do núcleo, estabelecida pelo usuário.

4) É escrito em Fortran 90 e sua memória é alocada dinamicamente. Pode ser compilado para execução em modo serial ou paralelo (MPI).

5) Projeta as funções de onda e a densidade no espaço real para calcular os potenciais de Hartree e de correlação e troca e seus elementos de matriz.

6) Conjuntamente com o método padrão de Rayleigh-Ritz, ele usa combinações

lineares de orbitais pseudo-atômicos. Isto faz com que simulações com algumas centenas de átomos sejam possíveis com máquinas (computadores) relativamente modestos.

7) O SIESTA é capaz de realizar cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica em átomos, moléculas, sólidos e *clusters*, dentro do formalismo de supercélulas.

Sua Rotina permite o cálculo:

- Energia total ou parcial.
- Forças atômicas.
- Tensor de stress.
- Momento de dipolo elétrico.
- populações atômicas de Mulliken.
- Densidade eletrônica.

E também:

- Relaxação da geometria, com supercélula fixa ou variável.
- Amostragem de pontos k na zona de Brillouin.
- Densidade local de estados e projetada sobre orbitais.
- Estrutura de bandas.
- Dinâmica molecular na aproximação de Born-Oppenheimer.

Na seção seguinte realizaremos cálculos de convergência para obter os valores mais adequados para o *meshcutoff* e a amostragem (estes parâmetros serão explicados na próxima seção). Os orbitais de polarização, que fornecem um grau de liberdade a mais para o sistema e permitem uma descrição mais precisa de suas propriedades, são tratados no apêndice II.

3 Cálculos, Resultados e Discussões

Iniciamos este capítulo com uma descrição da metodologia utilizada para determinar os parâmetros ideais para nossos cálculos. Este é um passo essencial no início de cada trabalho, uma vez que queremos que nossos cálculos dêem resultados confiáveis, sem, no entanto, exagerar no uso de recursos computacionais. Para a determinação destes parâmetros, efetuamos cálculos de convergência, que são testes para a verificação de como a energia total se comporta com respeito a alguns dos parâmetros essenciais de nosso cálculo.

3.1 Cálculos de convergência

O SIESTA usa orbitais no espaço real, por isso ele estabelece uma grade de pontos, neste espaço, onde os orbitais serão representados. A fineza desta grade é determinada, no SIESTA, através do parâmetro do *meshcutoff*, que é relacionado ao maior \vec{G} () vetor de translação no espaço recíproco. Há uma relação direta entre o \vec{G}_c , o vetor da rede recíproca que define a maior energia das ondas planas, e a fineza da grade no espaço real. A grade usada para representar as funções de onda deve ser a mesma que a utilizada em um cálculo de ondas planas, uma vez que as funções de onda não devem depender da base utilizada para expandi-las. Para cálculos de ondas planas, a energia de corte é determinada pela maior energia cinética proporcionada pelos vetores \vec{G} usados:

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G}_c)^2, \quad (3.1)$$

onde \vec{G}_c é o vetor de corte no espaço recíproco, correspondente à energia de corte. No entanto, a grade para a representação da densidade de carga é mais fina que a grade para as funções de onda, em um cálculo de ondas planas. Tomando $\vec{k} = 0$ para simplificar as coisas, então se $\Psi = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$, expressão para ρ será tal que os termos com o maior \vec{G} terão $|\vec{G}_{max}| = |\vec{G}_c - (-\vec{G}_c)|$. Em outras palavras, os termos da expansão de Fourier com o maior \vec{G} serão aqueles com $|\vec{G}_{max}| = |2\vec{G}_c|$. Portanto, uma vez que a energia de corte é proporcional a $|\vec{G}_c|^2$, podemos estabelecer uma correspondência entre

a energia de corte de um cálculo de ondas planas e o *meshcutoff*: um cálculo feito com o Siesta, onde E_c é definido através da densidade eletrônica, deve ter um E_c 4 vezes maior que o E_c para um cálculo de ondas planas. Isto garantirá que o grau de acurácia dos cálculos com o Siesta será o mesmo de um cálculo de ondas planas.

O *meshcutoff* ótimo é encontrado ao compararmos as energias totais de vários cálculos em que variamos o valor do *meshcutoff*. Normalmente, quando o *meshcutoff* atinge um certo valor x , observamos que a energia total deste cálculo será bem parecida com a energia total do cálculo com um *meshcutoff* maior que este certo valor x . Neste ponto, se aumentarmos mais ainda o valor do *meshcutoff*, observaremos que a energia total deste cálculo diferirá muito pouco em relação a energia total do cálculo com *meshcutoff* de certo valor x . Essa situação continuará se repetindo com *meshcutoff* maiores. No critério que escolhemos, adotamos que a diferença de energias totais de dois cálculos com *meshcutoff* diferentes será suficientemente pequena quando tiver o valor de $0.02eV$. Este valor corresponde aproximadamente a $E = k_B T$ a $T = 300K$, onde k_B é a constante de Boltzman.

A **amostragem** de pontos na primeira zona de Brillouin(BZ) consiste em especificar quantos pontos \vec{k} são necessários para obter uma boa descrição de alguma função ou observável que nos interessa. Num material, para cada \vec{k} temos um valor para a energia de bandas e as plotados em um gráfico $E(\vec{k}) \times \vec{k}$ nos fornece a estrutura de bandas do sistema periódico. Uma parcela da energia total é devida à ocupação dos elétrons na estrutura de bandas. Quando um elétron ocupa uma certa energia, em um certo ponto \vec{k}' na estrutura de bandas, somamos a energia correspondente a esse ponto \vec{k}' à energia total do sistema.

Vemos, em princípio, que deveríamos calcular $E(\vec{k})$ para infinitos valores diferentes de \vec{k} , o que é inviável na prática. Entretanto, Monkhorst e Pack [41] mostraram que é possível obter um bom resultado para a energia devida à ocupação dos elétrons nas bandas considerando alguns poucos pontos \vec{k} da primeira zona de Brillouin. Estes pontos são obtidos dividindo-se a zona de Brillouin em volumes iguais com pontos \vec{k} situados dentro deste volume. Assim, temos que calcular $E(\vec{k})$ em apenas alguns pontos \vec{k} de um destes volumes da zona de Brillouin. A idéia, então, é achar o menor número de pontos \vec{k} que descreva satisfatoriamente a integral da estrutura de bandas do nosso sistema sobre os \vec{k} e $E(\vec{k})$ ocupados. Isso, em termos computacionais, é importante uma vez que com poucos \vec{k} teremos que calcular poucas energias, ou seja, temos que diagonalizar nossa

matriz Hamiltoniana menos vezes.

O objetivo de nosso trabalho é realizar cálculos para folhas de grafeno com defeitos do tipo mono-vacância. Inicialmente, faremos cálculos para mono-vacâncias de grafeno puras (sem nenhuma espécie adsorvida sobre elas), isoladas. Depois pretendemos averiguar o efeito da adsorção de espécies estranhas à folha sobre as monovacâncias, a fim de verificar como mudam os momentos magnéticos com a presença das espécies atômicas Oxigênio, Hidrogênio e Nitrogênio sobre o centro magnético das mesmas. Nas seções a seguir, começaremos mostrando a obtenção dos pseudo-potenciais para os átomos de C, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio, bem como os testes para determinar se estes pseudo-potenciais descrevem corretamente as propriedades de alguns sistemas simples, como o diamante e grafeno, e as moléculas de O_2 , H_2 e N_2 . Uma vez verificado que os pseudo-potenciais que geramos são satisfatórios, podemos passar aos testes de convergência necessários para realizar os cálculos nos quais estamos interessados neste trabalho. Precisamos também determinar a amostragem de pontos \vec{k} no espaço recíproco e o *meshcutoff* na célula unitária. Com estes cálculos, evitaremos o uso de recursos computacionais de forma desnecessária, e garantiremos que nossos parâmetros são bons o bastante. Com a amostragem e o *meshcutoff* definidos, usaremos estes parâmetros para realizar os cálculos de mono-vacância e adsorção de átomos sobre estas, em folhas de grafeno.

3.2 Determinação do pseudo-potencial para os átomos de C, H, N e O

Entre os pseudopotenciais de norma conservada, o de Troullier e Martins apresenta uma ótima convergência com respeito ao número de ondas planas utilizadas. O Siesta aceita pseudo-potenciais de Troullier e Martins, mas não usa ondas planas. No Siesta, a convergência com a energia total se dará com a fineza da grade no espaço real. Usando o algoritmo de Troullier e Martins para gerar os pseudo-potenciais, efetuamos alguns testes de convergência, para verificar que os pseudopotenciais gerados são satisfatórios.

As configurações eletrônicas de valência nas espécies atômicas de C, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio são mostradas na Tabela 3.2:

Com base nestas configurações, podemos gerar os pseudo-potenciais correspondentes a cada uma das espécies atômicas e para cada ℓ . Para cada uma das espécies

Espécie	Configuração Eletrônica
C	[He] $2s^2 2p^2$
H	$1s^1$
N	[He] $2s^2 2p^3$
O	[He] $2s^2 2p^4$

Tabela 3.1: Configuração eletrônica dos átomos de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio.

mencionadas acima, mostramos os canais incluídos e os raios de caroço, respectivamente:

Espécie	Canais incluídos	Raios de caroço (u.a.)
C	$2s^2, 2p^2, 3d^0, 4f^0$	1,34, 1,68, 1.75, 1.79
H	$1s^1$	1,14
N	$2s^2, 2p^3, 3d^0$	1.42, 1.52, 2.94
O	$2s^2, 2p^4, 3d^0, 4f^0$	1.34, 1.68, 1.75, 1.79

Tabela 3.2: Raios de caroço para a geração dos pseudopotenciais utilizados neste trabalho.

Os resultados para os auto-valores dos cálculos de todos os elétrons e do pseudo-átomo são mostrados na tabela 3.2:

Como dissemos anteriormente, a comparação entre as derivadas logarítmicas da função de onda de todos os elétrons e da pseudo-função nos fornece um primeiro indício da transferibilidade do pseudo-potencial. Vemos através das Figuras 3.1 e 3.2 a comparação entre a derivadas logarítmicas da função de onda e da pseudo-função de onda, para o átomo de Carbono, com $\ell = 0$ e $\ell = 1$, respectivamente. A comparação dos autovalores e das derivadas logarítmicas é excelente, mostrando que, em primeira instância, o pseudo-potencial pode nos fornecer bons resultados nos sistemas de interesse. No entanto, apenas um teste em um ou mais ambientes químicos diferentes do átomo isolado poderão assegurar que os pseudopotenciais serão transferíveis. Assim, mostraremos os resultados de alguns testes para sistemas pequenos para ver se os pseudo-potenciais de fato fornecem bons resultados.

Para testar o pseudopotencial do C, realizamos cálculos para uma célula de diamante, calculando os parâmetros de rede e o seu módulo de volumétrico. Inicialmente, determinamos o *meshcutoff* ótimo usando a própria célula de diamante, pois o *meshcutoff*

Espécie	Orbital	Autovalor AE(Ry)	Autovalor PS(Ry)
C	$2s^2$	-1.00980299	-1.00980172
	$2p^2$	-0.38870809	-0.38870634
H	$1s^1$	-0.47720007	-0.47720005
N	$2s^2$	-1.36396268	-1.36396356
	$2p^3$	-0.52145026	-0.52145023
O	$2s^2$	-1.75772240	-1.75769566
	$2p^4$	-0.66427628	-0.66425541

Tabela 3.3: Comparação entre os autovalores do cálculo de todos os elétrons (AE) e do de pseudo-potencial (PS).

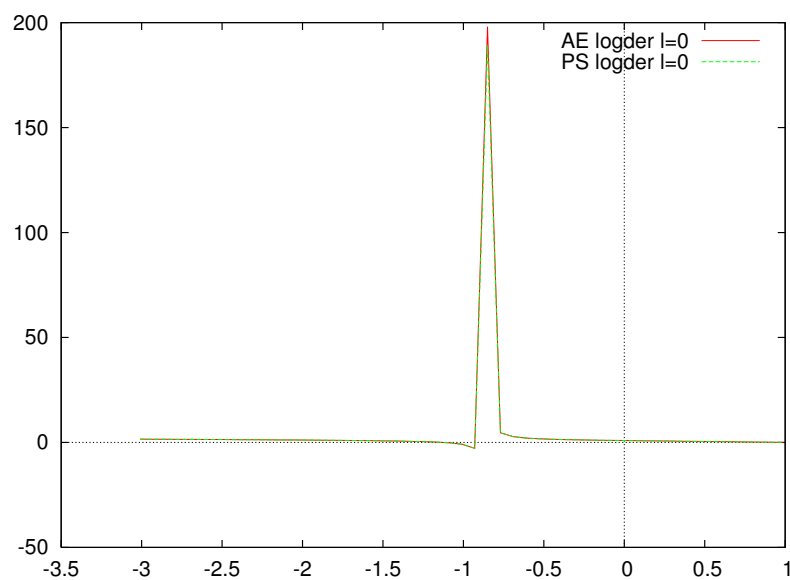


Figura 3.1: Derivadas logarítmicas das funções do átomo de Carbono para o caso de $\ell = 0$.
 Legendas: caso de todos os elétrons AE, pseudo-potencial PS

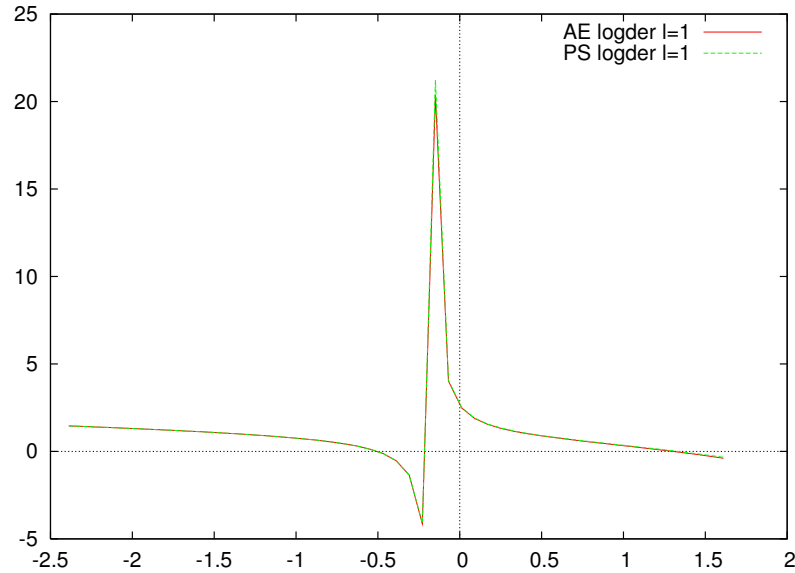


Figura 3.2: Derivadas logarítmicas das funções do átomo de Carbono para o caso de $\ell = 1$. Legendas: caso de todos os elétrons AE, pseudo-potencial PS

é uma quantidade regida apenas pelo grau de suavidade do pseudopotencial. Com a estrutura do diamante fixa, fizemos uma série de cálculos SCF para determinar a energia total em função do do *meshcutoff*. Os resultados são mostrados na Fig. 3.3. O valor de *meshcutoff* para o qual encontramos a energia total convergida é de 300 Ry. De posse do valor de *meshcutoff* ideal, passamos à determinação da amostragem ideal de pontos \vec{k} para o diamante, fazendo uma série de cálculos com célula fixa, mas com relaxação da geometria. Da Fig. 3.4, encontramos que a energia total já se encontra convergida para uma grade de Monkhorst e Pack de $6 \times 6 \times 6$. Finalmente, passamos aos cálculos para determinar os parâmetros estruturais do diamante e do módulo de bulk e validar nosso pseudopotencial.

Inicialmente, partimos de um parâmetro de rede de 3.6 Å, usando o valor de *meshcutoff* e grade de Monkhorst e Pack obtidos dos cálculos de convergência. Os resultados dos cálculos de célula variável são mostrados na Tabela 3.2, que também mostra resultados experimentais, e resultados de DFT obtidos pelo programa PWSCF. Para os cálculos de ondas planas, utilizamos pseudo-potenciais ultrasuaves de Vanderbilt, um cutoff de 28 Ry, já bastante convergido, e a mesma grade de Monkhorst e Pack usada nos cálculos do Siesta.

Partindo dos parâmetros estruturais do diamante, calculamos seu módulo de volume, usando uma curva de Murnaghan para fazer o ajuste do módulo de volume. A

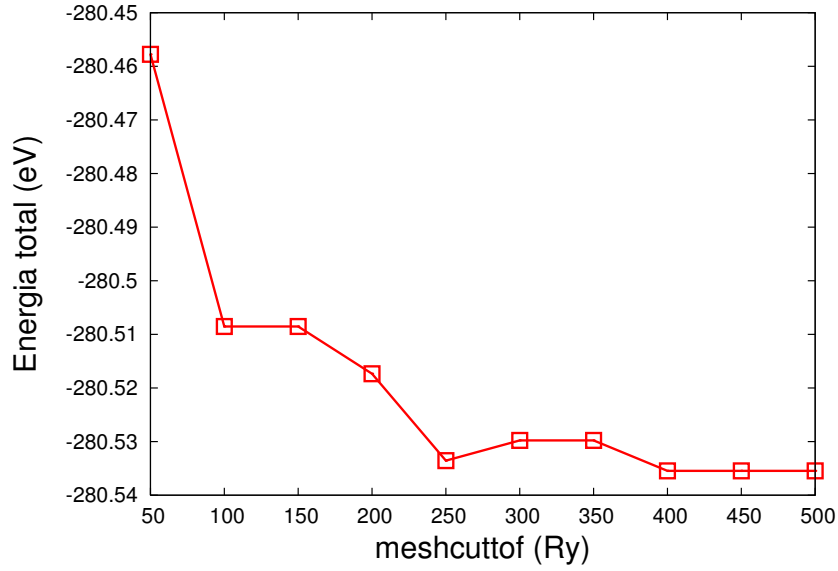


Figura 3.3: Energia total do sistema em função do *meshcutoff* para a estrutura do diamante.

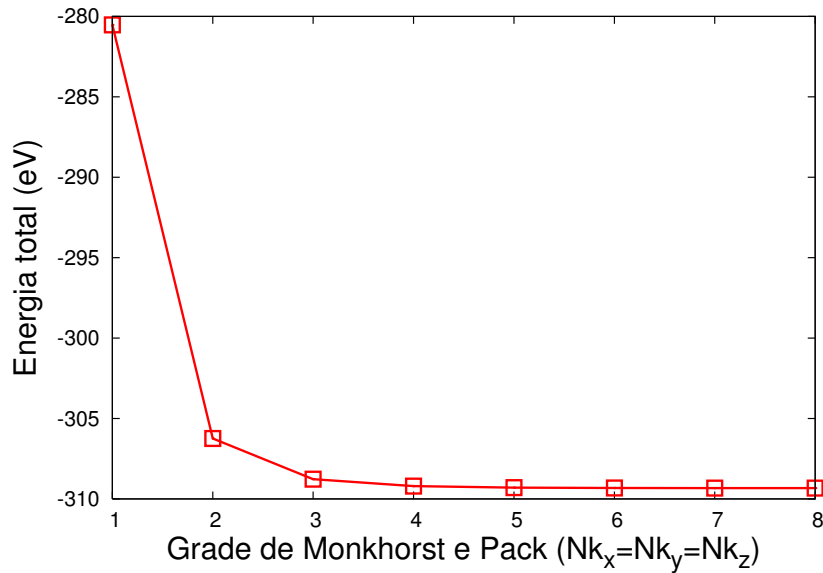


Figura 3.4: Energia total do sistema em função da grade de Monkhorst e Pack para a estrutura do diamante.

	SIESTA	PWSCF	Experimental
a (Å)	3,59	3,60	3,57
B (GPa)	422	412	442

Tabela 3.4: Comparação dos módulos *bulk* e dos parâmetros de rede do diamante obtidos pelo SIESTA e PWSCF experimentais.

curva de energia total em função do volume é mostrada na Fig. 3.5. O módulo de volume encontrado é de 422 GPa, em boa concordância com o valor experimental de 442 GPa, e com os cálculos de ondas planas do programa PWSCF. Tanto para os parâmetros de rede, como para o módulo de volume, obtemos boa concordância com resultados experimentais e de cálculos de ondas planas, o que nos dá confiança para prosseguirmos com o uso deste pseudopotencial em cálculos com mais átomos.

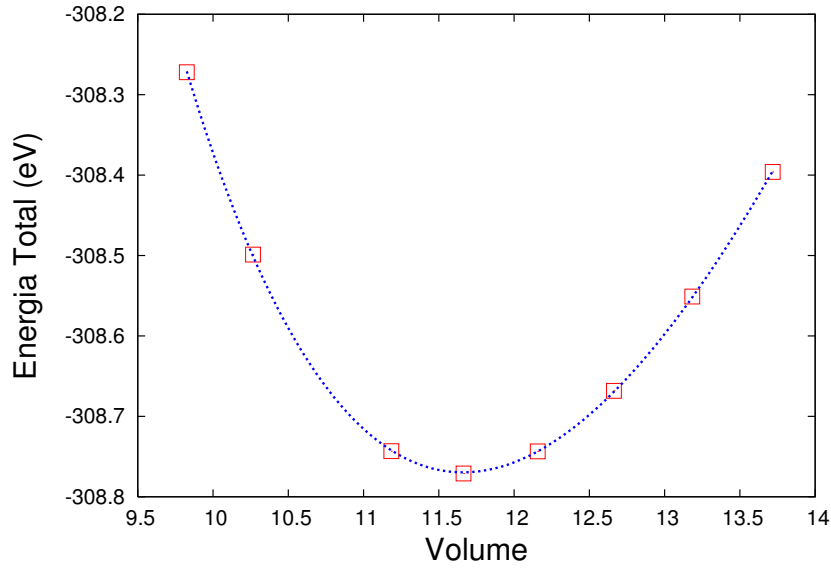


Figura 3.5: Cálculo do módulo de volume para o diamante usando o Siesta.

Realizamos um procedimento semelhante para avaliar os pseudopotenciais gerados de Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio. Não mostramos os resultados para as derivadas logarítmicas, pois a qualidade da concordância é semelhante à qualidade obtida para o pseudopotencial de C. Com estes pseudo-potenciais em mão, realizamos cálculos para as moléculas de Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio, determinando as distâncias de ligação das mesmas. Na Tabela 3.2 comparamos os valores calculados com o pseudo-potencial e valores experimentais e de ondas planas com o PWSCF (utilizando pseudopotenciais ultrasuaves de Vanderbilt e uma energia de corte de 28 Ry). A concordância é bastante satisfatória, e agora temos todos os pseudopotenciais necessários para a realização dos cálculos que pretendemos fazer. Porém, antes de prosseguirmos aos cálculos, precisamos ainda determinar os parâmetros estruturais ideais, assim como a amostragem de pontos \vec{k} ideal, para uma célula unitária de grafeno. Mostraremos os resultados destes cálculos na próxima subseção.

Molécula	Siesta	PWSCF	Experimental
H ₂	0,788	0,752	0,741
O ₂	1,237	1,231	1,207
N ₂	1,121	1,110	1,098

Tabela 3.5: Tabela comparativa para os comprimentos de ligação.

3.3 Determinação dos parâmetros ideais para uma célula unitária de grafeno

Como vimos anteriormente, temos que obter a amostragem de pontos \vec{k} que são necessários para melhor descrever nosso sistema. No SIESTA, a amostragem é feita considerando o número de divisões que são feitas nos eixos k_x , k_y e k_z do espaço recíproco e é representado como $Nk_x \times Nk_y \times Nk_z$, onde Nk_i representa o número de divisões que são feitas em um dado eixo.

Começaremos determinando a grade de Monkhorst e Pack ideal para a célula unitária. Para isso fixamos o valor do meshcutoff em 350 Ry, o parâmetro de rede em 2,42 Å, e realizamos cálculos de célula variável. Ao final dos cálculos, notamos que mesmo para amostragem razoavelmente altos, como $12 \times 12 \times 1$, o ângulo entre os vetores de rede do plano de grafeno não eram de cerca de 60.2° . Decidimos, então, aumentar a amostragem até que tanto a energia total como os módulos dos vetores de rede e seus ângulos estivessem convergidos. Pelas Figs. 3.6, 3.7 e 3.8, vemos que a energia total está convergida já a partir de uma grade de $6 \times 6 \times 1$, com uma diferença de energia de menos de 5 meV, em relação à grade de $9 \times 9 \times 1$. No entanto os ângulos entre os vetores de rede só convergem para uma grade de $21 \times 21 \times 1$. Apesar disto, sabemos que o grafeno torna-se metálico, com a presença da monovacância, e adotaremos uma grade de $30 \times 30 \times 1$ como sendo a mínima necessária para termos uma boa descrição das propriedades de nosso sistema.

Um último detalhe precisa ser determinado, antes de prosseguirmos aos cálculos em supercélulas de grafeno com monovacâncias: qual amostragem usar nas supercélulas. Tomemos a célula unitária e sua primeira zona de Brillouin. Quando trabalhamos com supercélulas, o dobramento da estrutura de bandas da supercélula para a sua zona de Brillouin, no esquema de representação reduzida, é diferente do dobramento da zona de

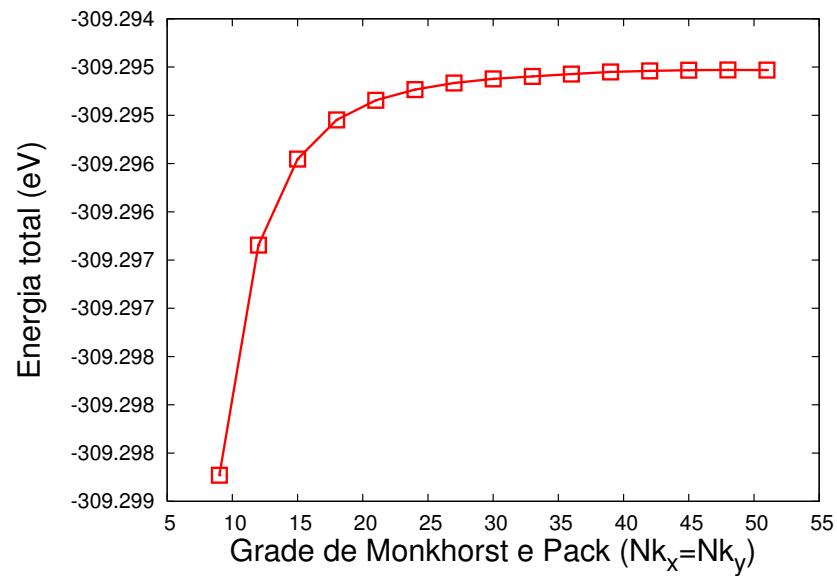


Figura 3.6: Gráfico da variação da energia total em relação à grade de Monkhorst e Pack.

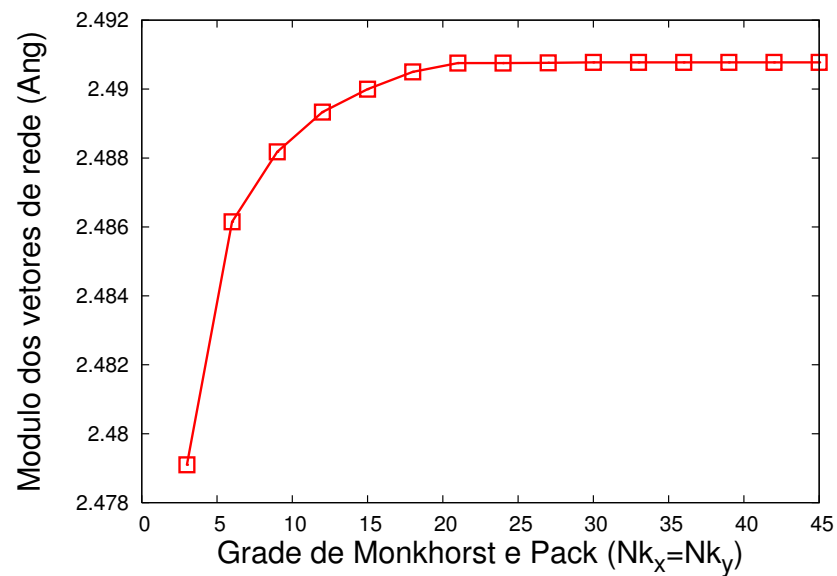


Figura 3.7: Gráfico da variação dos parâmetros de rede do grafeno em relação à grade de Monkhorst e Pack.

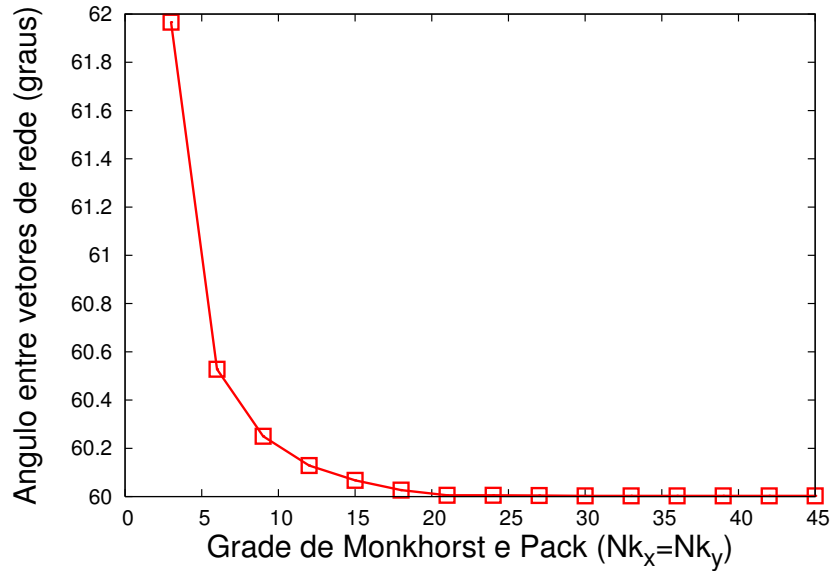


Figura 3.8: Gráfico da variação dos ângulos entre os vetores de rede em relação à grade de Monkhorst e Pack.

Brillouin para a célula unitária. É possível, no entanto, estabelecer uma relação entre a amostragem da supercélula e a amostragem da célula unitária.

Tomaremos um caso particular, o de um átomo em uma cadeia linear infinita, mostrada na figura 3.9, (a). Em (b) vemos a banda em todo a extensão do espaço \vec{k} através da linha cheia e vemos o espelhamento de parte dessa linha para a região entre $-\frac{\pi}{a}$ e $\frac{\pi}{a}$, que é representada pela linha tracejada. Em (c) vemos como fica a estrutura de bandas na representação reduzida da zona de Brillouin. Imaginemos, agora, que aumentamos o tamanho da célula que contém este átomo para $2a$, como mostrado em (a). Isso faz com que tenhamos novas reflexões para a nova zona de Brillouin, limitada pelo intervalo $-\frac{\pi}{2a}$ à $\frac{\pi}{2a}$, como mostrado em (d).

Continuando no mesmo exemplo e considerando o conceito de dobramento na Zona de Brillouin, calculamos a estrutura eletrônica um certo conjunto de pontos \vec{k} no esquema de Monkhorst e Pack. Observando a Figura 3.9 (c), vemos que foram escolhidos 5 pontos \vec{k} e que estes pontos determinam alguns valores na energia de bandas. Em (d), com a zona de Brillouin da célula duplicada, vemos que a escolha de 3 pontos é suficiente para determinar os mesmos valores da energia mostrados em B, devido ao dobramento das bandas. A conclusão é que numa célula maior, precisamos de menos pontos \vec{k} para descrever as bandas de energia. No entanto, estes três pontos devem ser escolhidos de modo a incluir, na nova estrutura dobrada, os pontos da banda que agora estão dentro

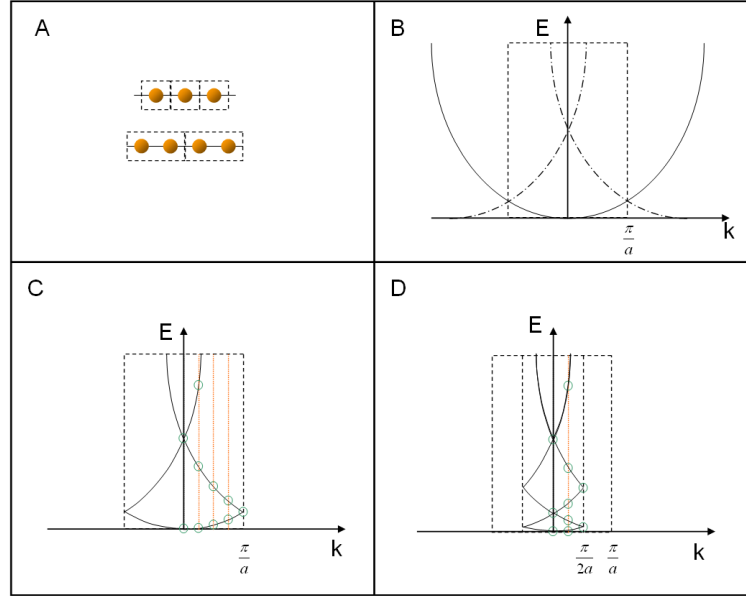


Figura 3.9: Estrutura de bandas de uma cadeia monatômica linear. (a) A célula de tamanho a , que contém um átomo, e a célula duplicada, de parâmetro de rede $2a$. (b) Estrutura de bandas no esquema de zona estendida para a célula unitária. (c) Esquema de zona reduzida para a célula unitária. (d) Esquema de zona reduzida quando duplicamos o tamanho da célula que contém o átomo.

da nova Zona de Brillouin.

No grafeno, é importante que o ponto K da zona de Brillouin seja incluído na amostragem, pois neste ponto as bandas de condução e de valência se cruzam, exatamente sobre o nível de Fermi. No esquema de Monkhorst e Pack usado no SIESTA, conseguimos uma tal amostragem utilizando grades em que, na diagonal, tenhamos números múltiplos de três. Portanto, o número $N \times N_{kp}$ também deve ser um múltiplo de três, maior ou igual a 30, para que tenhamos resultados confiáveis. Desta maneira, se temos $N \times N \times 1$ células unitárias e uma amostragem de $N_{(kp)} \times N_{(kp)} \times 1$ na supercélula, a amostragem da supercélula corresponde a uma amostragem de $N * N_{(kp)} \times N * N_{(kp)} \times 1$ na célula unitária. Como uma amostragem a partir de $30 \times 30 \times 1$ é suficiente para descrever bem a célula unitária, a amostragem na supercélula $N \times N \times 1$ deve ser $\frac{30}{N} \times \frac{30}{N} \times 1$ Quando $\frac{30}{N}$ não for um número inteiro, arredondaremos para o maior inteiro múltiplo de três mais próximo. Isto nos permite estabelecer as amostragens para cada uma das supercélulas de Grafeno que utilizaremos, mostradas na Tabela 3.3. Vemos que uma amostragem de $9 \times 9 \times 1$ na supercélula de tamanho $4 \times 4 \times 1$ (16 células unitárias) corresponde a uma amostragem de $36 \times 36 \times 1$ na célula unitária. Note que quase todos os valores de amostragens equivalentes

estão acima da amostragem de $30 \times 30 \times 1$, o que assegura a boa descrição das propriedades do sistema.

Tamanho da supercélula	Amostragem na supercélula	Amostragem equivalente
4x4x1	9x9x1	36x36x1
5x5x1	6x6x1	30x30x1
6x6x1	5x5x1	30x30x1
7x7x1	6x6x1	42x42x1
8x8x1	6x6x1	48x48x1
10x10x1	3x3x1	30x30x1
12x12x1	3x3x1	36x36x1

Tabela 3.6: Relação entre o tamanho e a amostragem de uma supercélula com a amostragem equivalente na célula unitária.

3.4 Estudo da energia de formação de uma mono-vacância

Para estudar uma mono-vacância em um sólido, construímos uma supercélula a partir de uma rede periódica de átomos e retiramos um destes átomos para simular a vacância. Inicialmente, estamos interessados em estudar mono-vacâncias isoladas, ou seja, que as vacâncias não interajam entre si. Rigorosamente, isto é impossível, uma vez que o formalismo de supercélulas implica a presença das imagens periódicas criadas pelas condições de contorno. No entanto, podemos determinar o tamanho de supercélula para o qual a interação entre as vacâncias possa ser considerada mínima. O cálculo da energia de formação possibilita encontrarmos esta condição desejável. Calculamos a energia de formação para supercélulas de diferentes tamanhos e comparamos estas energias entre si para observar quais possuem valores numéricos iguais. As energias de formação de duas supercélulas são iguais quando o tamanho é grande o suficiente para tornar a interação entre as vacâncias mínima.

O cálculo da energia de formação é realizada com a seguinte equação:

$$E_{form}(N) = E_d(N - 1) - E_p(N) + \frac{1}{2}E_{C_2}, \quad (3.2)$$

onde $E_d(N)$ é a energia de uma supercélula com a mono-vacância, $E_p(N)$ é a energia da supercélula sem o defeito e E_{C_2} é a energia de uma molécula de C_2 . Usamos então uma supercélula com um grande número de átomos entre a vacância e suas imagens periódicas. O problema de fazermos uma supercélula grande está no custo computacional, pois estamos incluindo mais e mais átomos no cálculo para simular a vacância isolada.

Precisamos inicialmente da célula unitária que representa a estrutura do Grafeno e a partir dela, construímos a supercélula unitária. Nesse processo reproduzimos a célula unitária nas direções dos seus vetores de translação, até formarmos uma supercélula da dimensão que desejamos. Para o caso do grafeno, a supercélula de $4 \times 4 \times 1$, com 16 células unitárias, é mostrada na Figura 3.10.

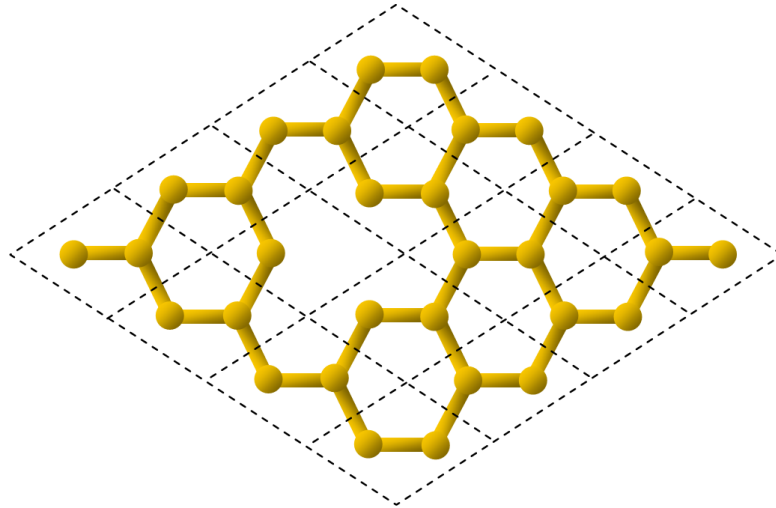


Figura 3.10: Supercélula contendo $4 \times 4 \times 1$ células unitárias e uma monovacância.

Em nossos cálculos, estudamos mono-vacâncias em supercélulas de $4 \times 4 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$, $6 \times 6 \times 1$, $7 \times 7 \times 1$, $8 \times 8 \times 1$, $10 \times 10 \times 1$ e $12 \times 12 \times 1$. O *meshcutoff* foi de $300 R_y$ e a amostragem utilizada em cada supercélula foi conforme mostrado na Tabela 3.3. O parâmetro de rede será de 2.42 \AA e o ângulo entre os vetores de rede foi de 60° . O módulo dos vetores de rede da supercélula são múltiplos dos vetores de rede da célula unitária. Realizamos também cálculos de célula variável, pois mesmo depois da otimização da geometria atômica, notamos que havia pressão residual, e elementos residuais não-diagonais no tensor de *stress*. Isto quer dizer que o sistema ainda poderia encontrar espaço para relaxar, mudando os módulos e ângulos entre os vetores de rede. A Tabela 3.4 mostra os resultados para os cálculos de mono-vacâncias: spins totais, pressões, módulos dos vetores de rede e ângulos entre os mesmos. A Figura 3.11 mostra o gráfico da

energia de formação calculada pela equação (3.2), em função do tamanho da supercélula. Podemos observar que em $12 \times 12 \times 1$, a energia de formação já esta bem convergida e portanto consideraremos que para este tamanho a mono-vacância está essencialmente isolada.

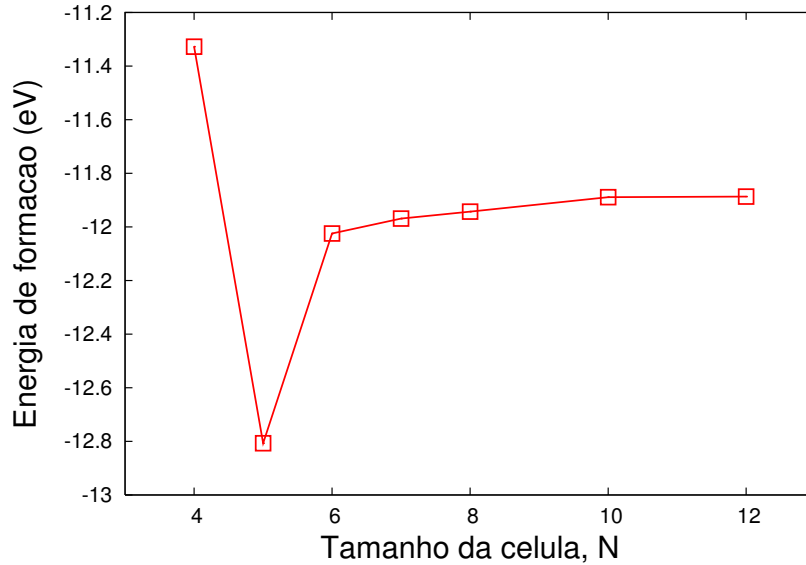


Figura 3.11: Energia de formação em função do tamanho da supercélula.

Analisando os dados da Tabela 3.4, vemos que a pressão diminui à medida em que a supercélula cresce, tendendo a zero. Isto ocorre porque para supercélulas maiores, há mais átomos entre a vacância e sua imagem periódica, e portanto, mais espaço para a distribuição das tensões. Os ângulos entre vetores de rede resultantes de cálculos de supercélula variável, para células pequenas, são bastante diferentes do ângulo no caso da supercélula sem defeitos. À medida em que vamos aumentando o tamanho das supercélulas, o ângulo vai crescendo e tendendo a 60° . No entanto, os módulos entre os vetores de rede, diferentes entre si para a supercélula $4 \times 4 \times 1$, têm o mesmo módulo entre eles, ainda que levemente superiores ao módulo da folha de grafeno ideal. Isto sugere que uma monovacância rigorosamente isolada não quebraria a simetria da supercélula. Mesmo com uma grande concentração de vacâncias, que corresponderia de alguma forma ao caso da supercélula $4 \times 4 \times 1$, diferentes orientações entre as vacâncias poderiam esmaecer a forte distorção estrutural causada pelas vacâncias.

Para supercélulas maiores que $10 \times 10 \times 1$, o momento de spin já não muda, assim como a energia de formação. É interessante notar que o spin total sofre, para as supercélulas maiores, uma pequena variação com a relaxação da célula, com relação ao

Tamanho	Célula	Momento de spin, $q_{\uparrow}-q_{\downarrow}$ (σ_e)	Pressão (kBar)	$ a_x $ (Ang)	$ a_y $ (Ang)	$ a_z $ (Ang)	Ângulo ($^{\circ}$)
4x4x1	fixa	1.65	-9.78	9.96	9.96	9.96	60.0
	variável	1.12	-0.071	9.98	9.72	9.97	60.85
5x5x1	fixa	1.80	-1.27	12.45	12.45	12.45	60.0
	variável	1.28	-0.010	12.47	12.47	12.44	58.92
6x6x1	fixa	1.42	-4.011	14.94	14.94	14.94	60.0
	variável	1.32	1.79	14.96	14.96	14.91	59.24
7x7x1	fixa	1.32	-2.58	17.43	17.43	17.43	60.0
	variável	1.17	0.006	17.45	17.45	17.4	59.44
8x8x1	fixa	1.45	-1.705	19.92	19.92	19.92	60.0
	variável	1.34	0.010	19.94	19.94	19.89	59.58
10x10x1	fixa	1.31	-1.007	24.90	24.90	24.90	60.0
	variável	1.24	0.007	24.92	24.92	19.87	59.73
12x12x1	fixa	1.31	-0.514	29.88	29.88	19.92	60.0
	variável	1.25	-0.018	29.90	29.90	19.85	59.82

Tabela 3.7: Resultados dos cálculos em folhas de grafeno para diversos tamanhos de supercélula: spin total, medido em unidades do spin do elétron, σ_e , pressão residual, vetores de rede, e o ângulo entre eles.

valor resultante de cálculos de células fixas. Mais ainda, os dois momentos de spin seguem aproximadamente o mesmo comportamento, indicando que as distorções estruturais não têm uma influência fundamental sobre o magnetismo, e provavelmente o mecanismo de geração do magnetismo para as mono-vacâncias sem nenhuma espécie atômica essencialmente independe da tensão.

3.5 Momento magnético induzido por defeitos e pela adsorção de átomos

Determinado o tamanho da supercélula para o qual a vacância encontra-se isolada, pudemos prosseguir à análise do momento magnético de mono-vacâncias em supercélulas de grafeno. A Figura 3.12 mostra a vacância na supercélula de $12 \times 12 \times 1$, e a densidade de spin total, distribuída sobre a rede do grafeno.

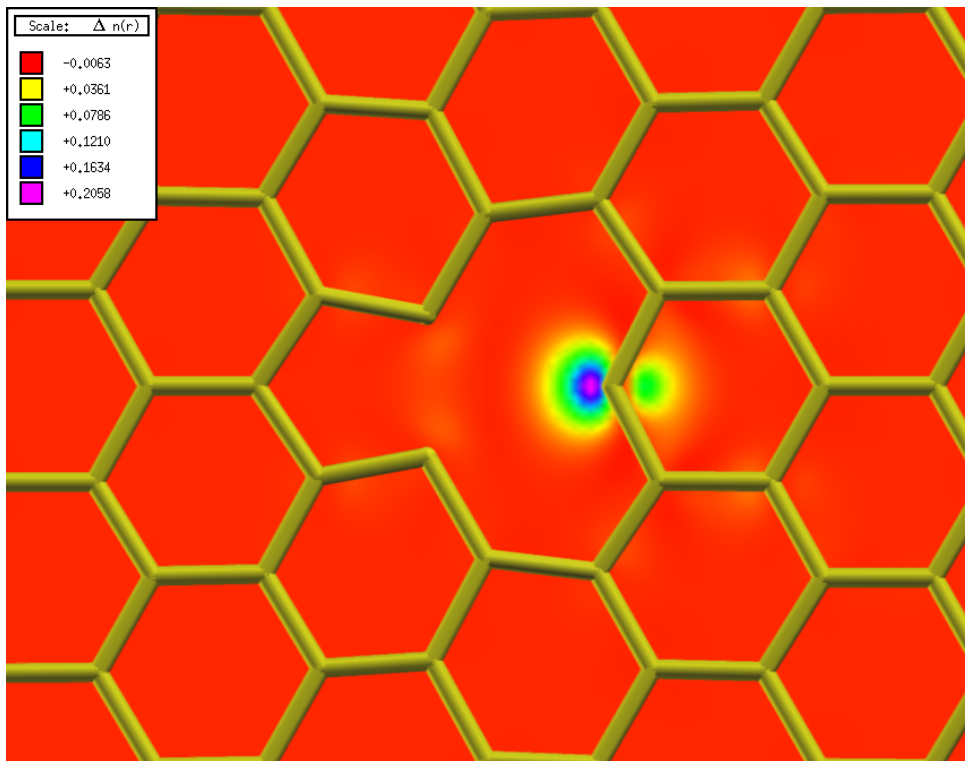


Figura 3.12: Densidade de spin na supercélula $12 \times 12 \times 1$.

Da figura, vemos que houve a aproximação de dois dos átomos da vacância (que chamaremos de átomos 1 e 2), formando um ligação fraca, de comprimento de 1.82 Å. No átomo pendente, que chamaremos de átomo 3, o ângulo entre as duas ligações é de 126.4° , e vemos que é sobre este átomo que está concentrado o maior momento magnético

- os outros átomos dão contribuições bem menores. O desvio do ângulo de ligação do valor ideal de 120° indica que há um desvio da hibridização sp^2 pura. Contrário ao resultado de Rieminem, o átomo pendente não se desloca para fora do plano, em nossos cálculos com polarização de spin. Fizemos diversas tentativas de deslocar o átomo para fora do plano, sem sucesso: ele voltava à sua posição planar na folha de grafeno. Para nossa surpresa, fazendo um cálculo preliminar para duas monovacâncias em supercélula fixa, ao retirarmos a polarização de spin, os átomos pendentes se deslocaram naturalmente para fora do plano. Quando, partindo da configuração relaxada, impusemos polarização de spin ao sistema, os átomos se deslocaram de volta ao plano, baixando a energia do sistema por mais de 1 eV com relação ao cálculo não-polarizado.

Para tentar compreender o mecanismo de geração do magnetismo neste sistema, começamos por analisar a densidade de estados (DOS - *Density of States*), mostrada na Fig. 3.13. Vemos que o magnetismo se deve, principalmente, aos estados que estão próximos à energia de Fermi, E_F . Uma análise mais detalhada pode ser feita pela densidade de estados projetada (PDOS - *Projected Density of States*), onde analisamos a contribuição das componentes de momento angular orbital, ℓ , para a DOS. A Fig. 3.14 mostra o gráfico da PDOS, por átomo, para a mono-vacância sem espécies atômicas adsorvidas sobre o centro magnético.

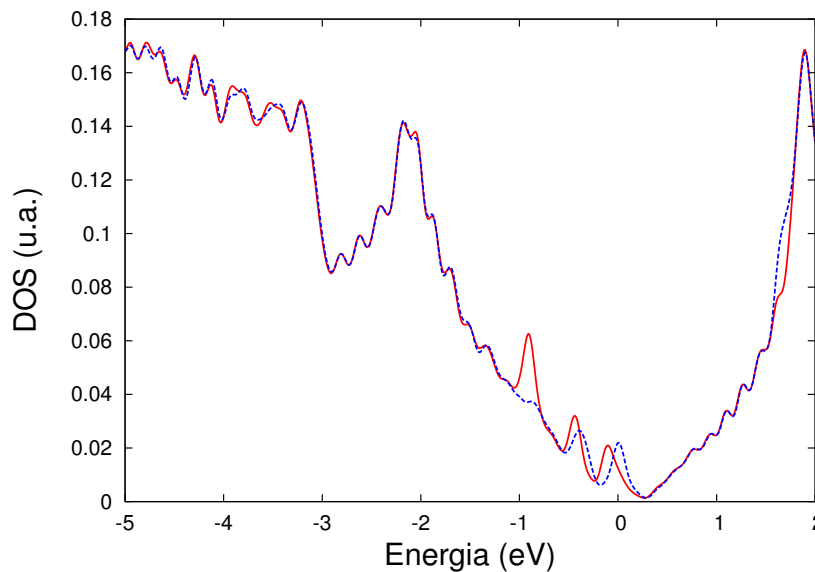


Figura 3.13: DOS, por spin, por átomo, para a supercélula de grafeno com uma monovacância. Vermelho: spin *up*, azul: spin *down*.

Da figura, vemos que os orbitais 2p são os responsáveis pela maior parte do

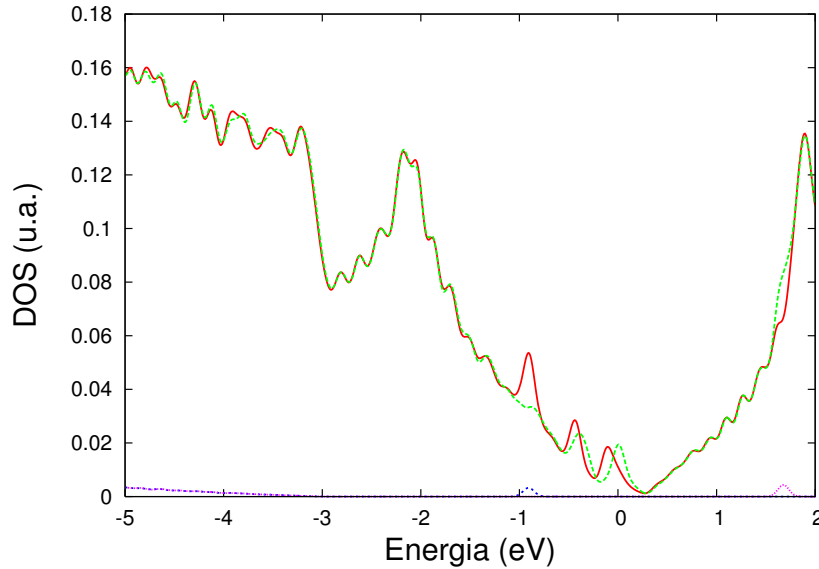


Figura 3.14: PDOS, por spin, por átomo, para a supercélula de grafeno com uma monovacância. Para os orbitais 2p, vermelho: spin *up*, azul: spin *down*. Para os orbitais 2s, verde: spin *up*, azul claro: spin *down*.

momento magnético do sistema. No entanto, há um pequeno pico para o orbital 2s presente próximo a 0.9 eV abaixo do nível de Fermi, em acordo com os cálculos de Carlsson, que mostra que pode haver uma contribuição das ligações σ para o magnetismo do sistema. Vale lembrar que, numa comparação com a PDOS para a folha de grafeno perfeita, tanto a contribuição dos orbitais 2p como a dos orbitais 2s aparece em cerca de 3 eV e 4 eV abaixo do nível de Fermi. É interessante, então, analisarmos as contribuições de cada um dos orbitais $2p_{x,y,z}$ para o momento magnético. A Fig. 3.15 mostra a PDOS decomposta para os orbitais s , p_x , p_y e p_z .

Agora vemos claramente quais as contribuições dos diferentes orbitais para a DOS total. Os orbitais p_z têm uma contribuição importante próximo ao nível de Fermi, mas os picos cerca de 0.9 eV abaixo do nível de Fermi mostram uma forte contribuição das ligações σ para o momento magnético. Isto mostra que há uma rehibridização dos orbitais $p_{x,y,z}$, o que explica os momentos magnéticos maiores que $1 \mu_B$, ou seja, um magneton de Bohr.

Outro ponto interessante é entender quais átomos dão as maiores contribuições para este efeito. Uma vez que dois dos átomos de C junto à vacância se juntam para formar uma ligação, poderíamos esperar que o maior contribuinte para o efeito seja o átomo pendente. No entanto, há muita tensão presente no sistema, e apenas uma análise

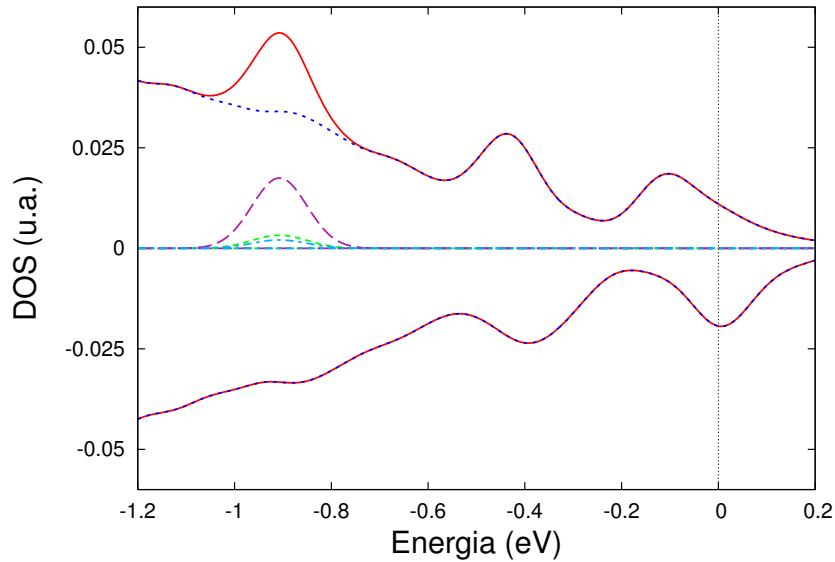


Figura 3.15: Densidade de estados projetada nas componentes s , p_x , p_y e p_z . Vermelho: soma das PDOS. Azul escuro, pontilhado: PDOS para o orbital $2p_z$. Azul claro, pontos e traços: PDOS para o orbital $2s$. Verde, traços: PDOS para o orbital $2p_x$. Violeta, traços: PDOS para o orbital $2p_y$.

da pdos poderá clarificar este ponto, pois as tensões podem estar influenciando fortemente no tipo de hibridização presente no sistema. As Figuras 3.16, 3.17, e 3.18 mostram as PDOS para o átomo pendente, os átomos que se juntam para formar a ligação fraca, e para um átomo mais distante da vacância, respectivamente.

Destes gráficos podemos ver que a maior contribuição das ligações σ para a magnetização vem do átomo com a ligação pendente, sendo que para este átomo estas ligações contribuem com muito mais intensidade que os orbitais p_z . Para os átomos que formam o pentágono, a contribuição das ligações σ é muito mais fraca, e para o átomo bastante distante da vacância, apenas os orbitais p_z dão uma contribuição significativa para o momento magnético. Desta forma, uma possível explicação para este fenômeno é que há uma interação significativa entre os efeitos de tensão mecânica devido ao rearranjo espacial dos átomos e os efeitos de re-hibridização no sistema, uma vez que os átomos mais distantes, menos tensionados, não apresentam a contribuição das ligações σ . Por outro lado, o fato de os dois átomos que se juntam para formar o pentágono apresentarem menor contribuição das ligações σ pode ser uma evidência que a tensão mecânica tem um papel importante, e que a contribuição dos orbitais p_z não é muito influenciada pelos efeitos de tensão.

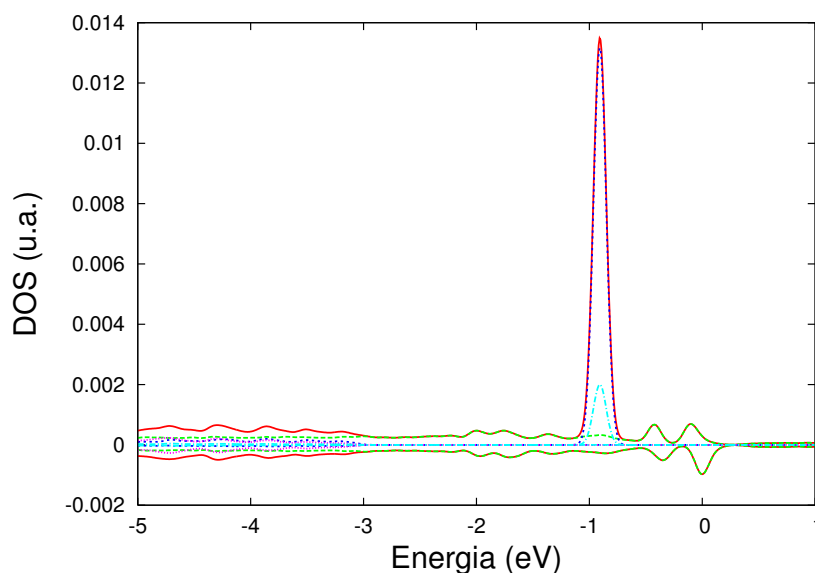


Figura 3.16: Densidade de estados para o átomo com a ligação pendente. Vermelho: PDOS para os orbitais 2p. Verde: PDOS para os orbitais p_z . Azul: PDOS para os orbitais p_x . Rosa: PDOS para os orbitais p_y . Ciano: PDOS para os orbitais 2s.

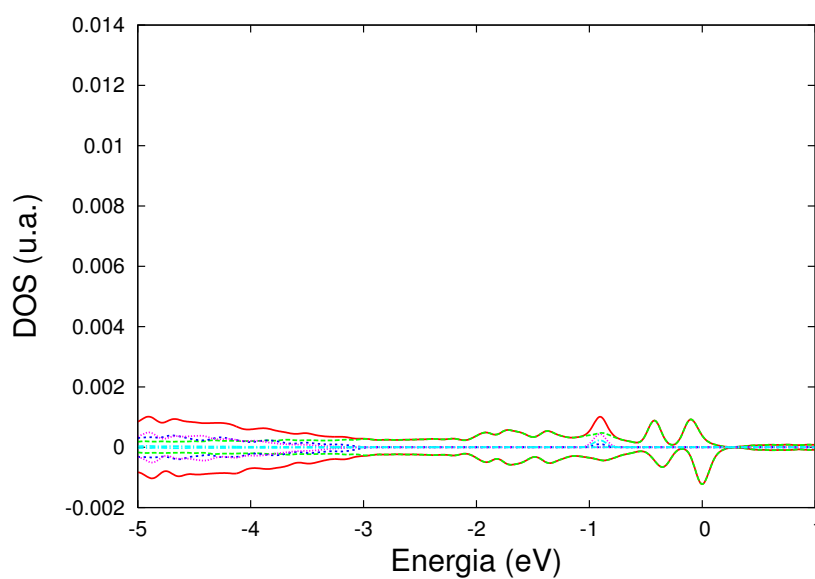


Figura 3.17: Densidade de estados para os átomos que se juntam para formar o pentágono. As convenções de cores são as mesmas da Fig. 3.16.

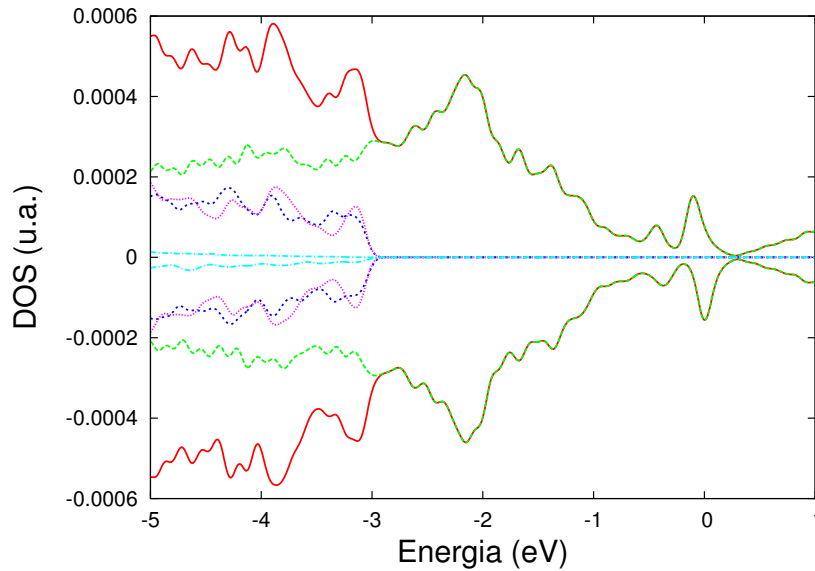


Figura 3.18: Densidade de estados para um átomo distante da vacância. As convenções de cores são as mesmas da Fig. 3.16.

Em seguida, decidimos averiguar qual o efeito de se adsorver um átomo diferente de C sobre o centro magnético. Com a possibilidade de se fabricar folhas de grafeno de maneira mais controlada, este questionamento é natural. Além disso, as amostras produzidas nos laboratórios do Dr. Fernando M. Moreira-Araújo, no DF/UFSCar, estão expostas ao ar há mais de dois anos e ainda conservam, essencialmente o mesmo momento magnético que tinham à época de sua fabricação. Isto nos leva naturalmente à questão de como uma espécie adsorvida sobre o centro magnético afeta o momento magnético nestes sistemas. Como veremos, a adsorção de espécies diferentes causa efeitos diversos ao magnetismo no grafeno, de formas surpreendentes.

3.5.1 Adsorção de um átomo de H sobre o centro magnético

Os gases mais abundantes na atmosfera são H_2 , N_2 e O_2 . Conforme demonstrado em outros trabalhos, o centro magnético do grafite é um centro catalítico, onde a dissociação de moléculas ocorrerá preferencialmente. Resolvemos começar pelo átomo de Hidrogênio, que poderia estar presente pela dissociação das moléculas de H_2 presentes no ar.

Colocamos um átomo de Hidrogênio sobre o C pendente na folha de grafeno com a monovacância, e obtivemos a estrutura mostrada na Fig. 3.19. O átomo de

Hidrogênio fica fora do plano de grafeno, porém se liga ao átomo pendente de C e o puxa para fora do plano. A distância de ligação é de 1.102 Å, como é típico, e o átomo fica a uma distância de aproximadamente 1.27 Å do plano, na direção perpendicular a este.

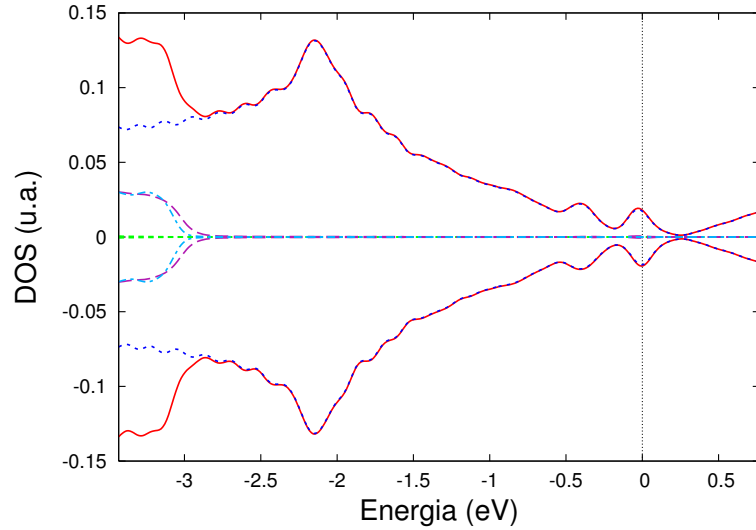


Figura 3.19: Estrutura relaxada de uma folha de grafeno com mono-vacância e um átomo de Hidrogênio adsorvido sobre o átomo do centro magnético.

O que chama a atenção, no caso do momento magnético do H sobre a mono-vacância, é que o sistema apresenta um arranjo ferrimagnético de spins, alternando entre spins *up* e *down*, com uma grande extensão espacial, e estritamente localizados sobre os átomos de C. Na verdade, observando-se a densidade de spin na figura 3.19, podemos ver que simplesmente a densidade de spin sobre o centro magnético é bem menor no caso em que o Hidrogênio encontra-se adsorvido e não necessariamente mais deslocalizado, como a figura pode sugerir em uma primeira olhada. A priori, deveríamos efetuar uma análise mais detalhada das cargas (de Mulliken, por exemplo) em função da distância à vacância, no entanto não tivemos tempo de efetuar esta análise. O momento de spin total, é de $0.13\mu_B$, uma ordem de grandeza menor que o momento observado no caso do grafeno sem nada adsorvido.

Para tentar compreender este resultado, fizemos uma análise da PDOS semelhante á realizada na seção anterior, decompondo-a sobre os orbitais 2s, $2p_{x,y,z}$ do C, conforme mostrado na Fig. 3.20. Para nossa surpresa, vimos que, agora, toda a contribuição das ligações σ desaparece, restando apenas a contribuição dos orbitais p_z . Mais ainda, agora as contribuições dos orbitais 2s e $2p_{x,y}$ voltam a aparecer nas energias em que aparecem na folha de grafeno perfeito. Isto de certa forma contradiz nossa hipótese

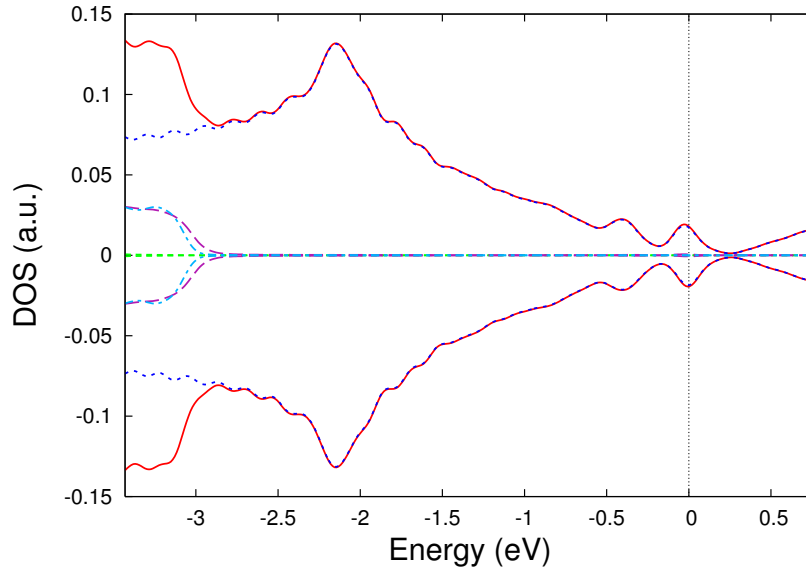


Figura 3.20: Densidade de estados projetada nas componentes s , p_x , p_y e p_z , para o caso em que um átomo de Hidrogênio está adsorvido sobre o centro magnético. Vermelho: soma das PDOS. Azul escuro, pontilhado: PDOS para o orbital $2p_z$. Azul claro, pontos e traços: PDOS para o orbital $2s$. Verde, traços: PDOS para o orbital $2p_x$. Violeta, traços: PDOS para o orbital $2p_y$.

sobre a tensão jogar um papel fundamental sobre a re-hibridização dos orbitais $2s$ e $2p_{x,y}$ do C. O efeito é complexo e temos que admitir que não compreendemos completamente o que acontece neste caso. Tudo o que podemos especular é sobre uma interação bastante complexa da presença do átomo de Hidrogênio e da transferência de carga do átomo de Hidrogênio para a folha de grafeno. Cálculos complementares estão em andamento para tentar elucidar esta questão.

Para o Hidrogênio sobre a mono-vacância observamos, assim como no caso do grafeno apenas com a mono-vacância, que ainda há uma pressão residual, além de elementos não diagonais no tensor de *stress*. Resolvemos, portanto, que seria necessário relaxar a supercélula para ver o que aconteceria. Para nossa surpresa, independentemente do tamanho da supercélula, o momento magnético do sistema simplesmente desapareceu! Mais uma vez, ainda não compreendemos por que o momento magnético desapareceria. No entanto, podemos especular - e esta é apenas uma especulação - que a presença do átomo de Hidrogênio de certa forma satura, ainda que parcialmente, a ligação pendente. Somente uma análise detalhada das PDOS individuais de cada um dos átomos poderá nos fornecer maiores informações sobre o que realmente está acontecendo no sistema.

3.5.2 Adsorção de um átomo de N sobre o centro magnético

Apesar de, na ordem cronológica de execução deste trabalho, termos feito os cálculos para a adsorção de Oxigênio sobre o centro magnético antes, preferimos falar sobre o caso do Nitrogênio sobre a mono-vacância em grafeno. Isto se deve ao fato de o resultado do Nitrogênio adsorvido sobre a mono-vacância ser muito interessante, como mostraremos a seguir.

Para o átomo de Nitrogênio adsorvido sobre a mono-vacância, obtivemos a estrutura mostrada na Fig. 3.21, onde mostramos também isosuperfícies de densidades de spin. Contrariamente ao caso do Hidrogênio sobre a mono-vacância, a presença do átomo de Nitrogênio suprime completamente a polarização de spin sobre os átomos de C. As isosuperfícies de spin mostram que a carga está quase que completamente concentrada sobre o átomo de Nitrogênio e, independentemente do tamanho da supercélula, temos um momento magnético de $1\mu_B$. Tal como nos outros dois casos anteriores, a célula não-relaxada apresenta uma pressão residual e elementos não-diagonais no tensor de *stress*, dando espaço para uma posterior relaxação. Independentemente da relaxação da célula, o momento magnético se mantém estável em $1\mu_B$. O átomo de Nitrogênio induz uma distorção semelhante à causada pelo Hidrogênio, mas fica mais distante da folha de grafeno, que o primeiro: 2.2 Å para fora do plano. O comprimento de ligação C=N é de 1.32 Å.

Ainda que não compreendamos por que a presença de Nitrogênio no sistema induz a uma supressão completa da polarização de spin sobre os átomos de C, é razoavelmente fácil compreender o valor de $1\mu_B$ para o momento magnético, considerando-se o comprimento da ligação C=N. O comprimento de ligação C=N em uma molécula é de 1.29 Å, bastante próximo do que obtemos em nosso cálculo. Concluimos que, quando adsorvido sobre o centro magnético na configuração mostrada, o Nitrogênio forma uma ligação dupla com o C, sobrando portanto três spins. Dois deles se emparelham, formando um par isolado (*lone pair*) e um deles permanece desemparelhado, gerando o momento de $1\mu_B$ observado. É interessante notar que o momento magnético é extremamente estável, estando bastante abaixo do nível de Fermi, como mostra a Fig. 3.22.

Finalmente, pode-se questionar a geometria que mostramos, argumentando-se que o Nitrogênio poderia preferir entrar de maneira substitucional. De fato, em nossos cálculos, a situação energeticamente mais favorável ocorre quando o Nitrogênio entra substitucionalmente a um átomo de C na folha de grafeno. Além disto, a molécula de

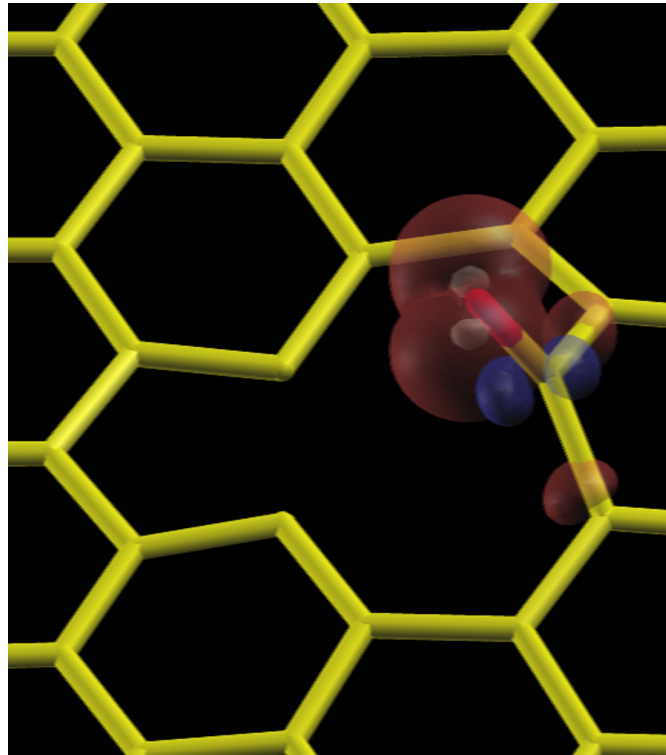


Figura 3.21: Isosuperfícies de densidade de carga $\delta\rho_\sigma = 0.2$ (cinza), $\delta\rho_\sigma = \pm 0.01$ (vermelho e azul, respectivamente). Nenhuma polarização de spin é observada sobre os átomos de C, a não ser nos átomos mostrados.

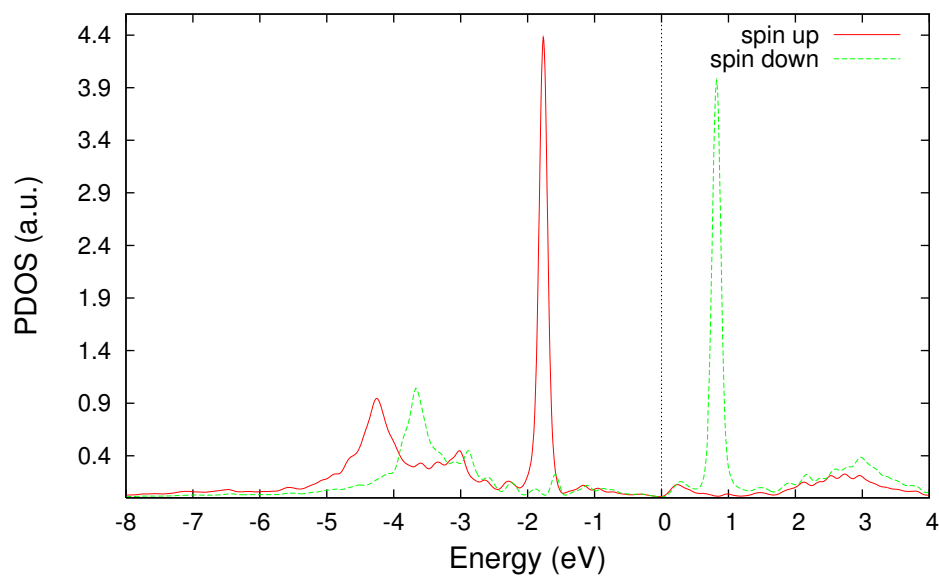


Figura 3.22: Densidade de estados para o átomo de Nitrogênio adsorvido sobre a folha de grafeno.

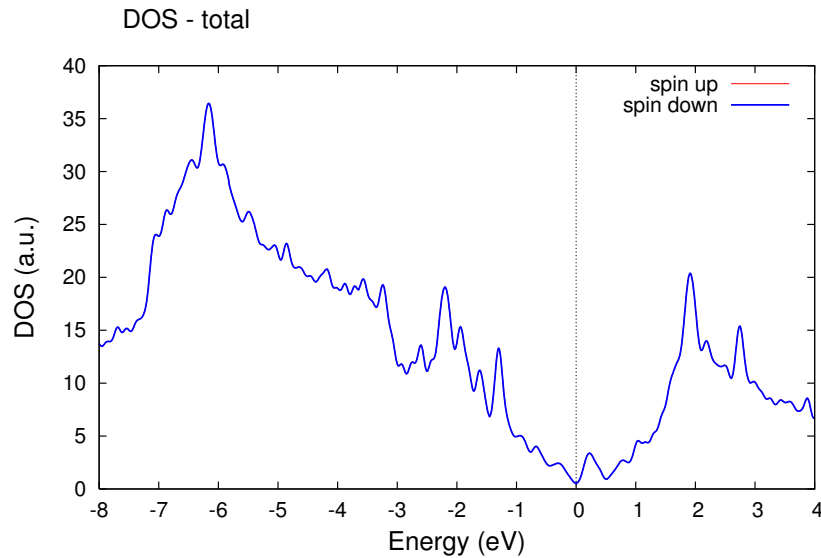


Figura 3.23: Densidade de estados total para o Oxigênio adsorvido sobre o átomo com ligação pendente na folha de grafeno.

N_2 é uma das mais estáveis na natureza, com uma ligação fortíssima entre os átomos de Nitrogênio, e seria muito improvável, portanto, que sua dissociação fosse catalisada pelo centro magnético. No entanto, esta geometria poderia ocorrer se, durante um ataque químico, o Nitrogênio substitucional permanecesse na folha sobre um átomo de Carbono após a remoção de muitos outros ao seu redor.

3.5.3 Adsorção de um átomo de O sobre o centro magnético

Finalmente, colocamos um átomo de Oxigênio sobre o C que fica com a ligação pendente na folha de grafeno com a monovacância, e obtivemos uma estrutura muito semelhante às anteriores: o Oxigênio fica posicionado para fora do plano por cerca de 1,92 Å, e um comprimento de ligação de 1.24 Å. Com a adsorção de Oxigênio sobre a folha no centro magnético, a polarização é completamente suprimida, conforme mostra a DOS na Fig. 3.23.

4 Discussão final e Conclusões

Efetuamos cálculos para folhas de grafeno com mono-vacâncias, determinando o tamanho para o qual a vacância se encontra efetivamente isolada. Estudamos o momento magnético formado nestas folhas, tentando determinar os mecanismos que levam ao aparecimento destes momentos, e averiguando qual o efeito da adsorção de átomos diferentes do C, sobre o centro magnético.

Para a vacância sem nenhum átomo adsorvido sobre o centro magnético, verificamos que há uma reconstrução da estrutura da folha, com dois dos átomos se juntando para formar um pentágono e o aparecimento de momento de spin sobre o átomo que fica pendente, em acordo com outros cálculos de DFT existentes na literatura. Entretanto, a distorção de Jahn-Teller observada em outros cálculos não foi observada em nosso trabalho, a não ser quando efetuamos uma relaxação de geometria sem a polarização de spin. Assim mesmo, partindo desta geometria em uma relaxação estrutural com polarização de spin, o átomo que sofreu a distorção de Jahn-Teller volta a sua posição no plano de grafeno, preferindo uma distorção tal que apenas o comprimento ângulo de ligação com outros dois átomos de C muda, dentro do plano.

Vimos que a simples relaxação estrutural do sistema com célula fixa ainda permite uma posterior relaxação devido à presença de elementos não-diagonais no tensor de *stress*. Os cálculos de célula variável indicaram uma quebra de simetria que, no entanto, pode ser causada simplesmente por efeitos de tamanho finito no sistema, uma vez que, com tamanhos cada vez maiores da célula unitária, os parâmetros de rede tendem aos valores da folha de grafeno ideal, sem defeitos. Nossos resultados indicam que, mesmo que houvesse esta quebra de simetria e distorção da célula, para uma vacância sem nenhuma espécie atômica adsorvida sobre o centro magnético, o valor do momento magnético não mudaria substancialmente. Analisamos a DOS e a PDOS decomposta nos diferentes orbitais do C: $2s$ e $2p_{x,y,z}$. Esta análise nos mostrou uma re-hibridização destes orbitais, induzindo assim uma contribuição das ligações σ para o momento magnético no sistema. Desta forma, não apenas os elétrons π são responsáveis pelo magnetismo neste tipo de sistema, mas, também, os elétrons σ .

Quando espécies atômicas diferentes são adsorvidas sobre o centro magnético, aparecem algumas características em comum com o caso da vacância pura: há uma reconstrução de dois dos átomos da folha de grafeno, que se juntam para formar um pentágono, e as células unitárias também apresentam quebras de simetria, em seus vetores de rede. No entanto, os átomos adsorvidos tendem a se afastar da folha de grafeno por diferentes alturas, e promover uma forte distorção estrutural ao redor do átomo anteriormente pendente, puxando-o consigo para fora do plano. Com exceção do átomo de H, os átomos de Nitrogênio e Oxigênio ficam fora do plano por alturas que excedem metade da distância entre dois planos de grafite. Isto indica que a interação entre os planos de grafite não pode ser ignorada, e, infelizmente, não podemos utilizar nossos resultados para explicar o magnetismo observado em amostras experimentais de grafite quimicamente modificado em nossos laboratórios. Os primeiros passos estão sendo dados, em colaboração com pesquisadores do Uruguai, no sentido de estudar as interações entre planos de grafite com cálculos de DFT com polarização de spin.

Não apenas existem diferenças estruturais, como também existem diferenças do ponto de vista de estrutura eletrônica com a adsorção de diferentes átomos sobre o centro magnético. A presença de Hidrogênio suprime apenas a re-hibridização entre os orbitais $2s$ e $p_{x,y,z}$ do C, tornando seus elétrons π totalmente responsáveis pelo momento magnético existente no sistema. Isso corta grande parte da contribuição ao magnetismo do sistema, e o momento magnético final cai uma ordem de grandeza, em relação ao momento magnético do grafeno sem espécies adsorvidas. Mais ainda, ao permitirmos que os vetores de rede da supercélula de grafeno com Hidrogênio adsorvido sejam variados pelo cálculo, observamos o desaparecimento completo do momento magnético no sistema, um resultado deveras surpreendente. A presença de Nitrogênio sobre o centro magnético, por sua vez, inibe a polarização dos átomos de C completamente, sendo um elétron desemparelhado do átomo de Nitrogênio o responsável pelo momento magnético do sistema. Ao contrário do caso do Hidrogênio, o magnetismo do grafeno com Nitrogênio adsorvido é bastante estável com respeito a distorções mecânicas da rede, uma vez que o elétron provém do Nitrogênio, e está energeticamente abaixo da energia de Fermi do sistema por cerca de 2 eV. Finalmente, a presença de Oxigênio inibe completamente o momento magnético do sistema, independentemente de distorções nos parâmetros de rede.

Não compreendemos completamente os mecanismos de geração dos momentos magnéticos, e até onde temos conhecimento, este é o primeiro trabalho onde se analisa

mais detalhadamente as DOS e PDOS do sistema, com o intuito de clarificar o assunto. O problema é bastante complexo, e ainda não está completamente claro o papel de cada um dos elementos envolvidos, tais como tensão mecânica, e como a presença dos elementos diversos do C influenciam os momentos magnéticos, em seu aspecto mais básico e fundamental. Ainda assim, nossos resultados oferecem perspectivas bastante interessantes sobre as possibilidades de aplicações destes sistemas.

Uma das possíveis aplicações do grafeno seria na área de spintrônica. Recentemente, um artigo de Louie [45] mostrou semi-metalicidade induzida por campos elétricos em nanofitas de Carbono. No caso do grafeno, é possível induzir um momento magnético apenas por tensão mecânica, que poderia ser proporcionada apenas pelo descasamento da folha de grafeno quando depositada sobre um substrato adequado. Uma possibilidade seria estudar como estes momentos magnéticos mudam com a interação com um substrato (de Si, por exemplo), e com as espécies adsorvidas. Ainda na área de spintrônica e em qualquer área que envolva o uso de momentos magnéticos no grafeno, fica óbvio que a presença de O deve ser evitada a todo custo. Como o Oxigênio é extremamente abundante no ar, e como já sabemos que o centro magnético do grafeno é um catalisador da dissociação de O_2 , a utilização do grafeno magnético em aplicações pode requerer cuidados especiais em sua fabricação. Também para a área de spintrônica, a presença de N pode ser nociva, uma vez que apesar de ter polarização de spin extremamente estável com respeito a distorções estruturais, o N fornece um spin muito distante do nível de Fermi.

Por outro lado, a presença do N no sistema pode ser benéfica em aplicações como entrega dirigida de drogas no corpo com o uso de campos magnéticos. Como o momento magnético proporcionado pelo N em grafeno parece ser bastante estável, podemos pensar em usar o grafeno para dispositivos onde ele estaria constantemente sujeito a tensões mecânicas, como no sangue. É claro que questões de como o ambiente rico em oxigênio do sangue humano poderia influenciar o magnetismo, mas isto é uma questão a ser estudada. A vantagem de se usar este tipo de dispositivo é que o grafeno é biodegradável. Além disto, estudos experimentais mostram que proteínas se ligam a nanopartículas de FeO_2 através do grupo amino, que contém N.

Como perspectivas de trabalhos futuros, temos ainda muito a fazer sobre as mono-vacâncias isoladas em folhas de grafeno. Nosso trabalho é apenas um primeiro passo no sentido de tentar compreender mais detalhadamente os mecanismos de formação. Uma análise mais detalhada dos mecanismos de formação dos momentos magnéticos precisa,

certamente, ser feita. Um ponto a ser compreendido é como a tensão mecânica influencia o momento magnético, e tentar entender exatamente qual o mecanismo de supressão da re-hibridização entre os orbitais 2s e 2p, presente no caso da mono-vacância sem espécies diferentes adsorvidas. Um outro tópico importante seria o estudo dos acoplamentos entre os momentos magnéticos, sempre levando em conta que temos as limitações da DFT. Uma última possibilidade seria a de efetuar os cálculos presentes nesta dissertação na aproximação LSDA com spins não-colineares, e ver se há alguma diferença no resultado.

Do ponto de vista de aplicações, algo a se verificar é o efeito de adsorção de mais átomos da mesma espécie, e de espécies diferentes, sobre os outros átomos de C ao redor da vacância, especialmente sobre os dois átomos que se juntam para formar o pentágono. Outra possibilidade é estudar como muda o momento magnético da folha de grafeno com a adsorção sobre um substrato. Em um primeiro passo, poder-se-ia estudar como muda o magnetismo da folha com a monovacância, em contato com o substrato. Finalmente, poderíamos estudar, seja na folha isolada, seja na folha em contato com um substrato, o efeito da adsorção de pequenas moléculas com grupos amino, e outras pequenas moléculas que possam servir de modelo para moléculas maiores. As possibilidades de trabalho são muitas, sendo limitadas apenas pela disponibilidade de tempo e de recursos computacionais.

5 Apêndices

5.1 Apêndice I: A carga não se conserva para a pseudo-função de onda na formulação de Phillips e Kleinman

Mostraremos que a carga não se conserva na região $r < r_c$, por isso precisamos impor esta condição ao gerar o pseudo-potencial. Usando a equação (2.42) como ponto de partida para a pseudo função:

$$\left[\hat{T} + \hat{V}^{PS} \right] |\varphi_i^{PS}\rangle = E_i |\varphi_i^{PS}\rangle, \quad (5.1)$$

e usamos também a equação de Schrödinger:

$$\left[\hat{T} + \hat{V} \right] |\varphi_i\rangle = E_i |\varphi_i\rangle. \quad (5.2)$$

Diferenciamos as duas equações em relação ao auto-valor e aplicando $\langle r |$ pela esquerda,

$$\begin{aligned} (-\nabla^2 + V^{PS}) \frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i} + \frac{\partial V_i^{PS}}{\partial E_i} \varphi_i^{PS} &= \varphi_i^{PS} + E_i \frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i} \\ (-\nabla^2 + V) \frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i} + \frac{\partial V_i}{\partial E_i} \varphi_i &= \varphi_i + E_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i} \end{aligned}, \quad (5.3)$$

usamos unidades atômicas por simplicidade. Agora multiplicamos ambas por φ^* e φ^{*PS} e integramos.

$$\begin{aligned} \int dv \varphi^{*PS} (-\nabla^2 + V^{PS}) \frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i} + \int dv \varphi^{*PS} \frac{\partial V_i^{PS}}{\partial E_i} \varphi_i^{PS} &= \int dv \varphi^{*PS} \varphi_i^{PS} + \int dv \varphi_i^{*PS} E_i \frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i} \\ \int dv \varphi^* (-\nabla^2 + V) \frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i} + \int dv \varphi^* \frac{\partial V_i}{\partial E_i} \varphi_i &= \int dv \varphi^* \varphi_i + \int dv \varphi_i^* E_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i} \end{aligned}. \quad (5.4)$$

Observando que $V\varphi^* = (E_i + \nabla^2)\varphi^*$ temos:

$$\begin{aligned} - \int dv \varphi^{*PS} (\nabla^2 \frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i}) + \int dv (\nabla^2 \varphi^{*PS}) \frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i} + \int dv \varphi^{*PS} (\frac{\partial V_i^{PS}}{\partial E_i}) \varphi_i^{PS} &= \int dv \varphi_i^{*PS} \varphi_i^{PS} \\ - \int dv \varphi^* (\nabla^2 \frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i}) + \int dv (\nabla^2 \varphi^*) \frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i} + \int dv \varphi^* (\frac{\partial V_i}{\partial E_i}) \varphi_i &= \int dv \varphi_i^* \varphi_i \end{aligned}. \quad (5.5)$$

usamos o teorema de Green para transformar as duas primeiras integrais de volume do lado esquerdo em integrais de superfície.

$$\begin{aligned} - \int dS [\varphi^{*PS} \frac{\partial}{\partial E_i} (\frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i}) - (\frac{\partial \varphi_i^{PS}}{\partial E_i}) \frac{\partial}{\partial E_i} \varphi^{*PS}] + \int dv \varphi^{*PS} (\frac{\partial V_i^{PS}}{\partial E_i}) \varphi_i^{PS} &= \int dv \varphi_i^{*PS} \varphi_i^{PS} \\ - \int dS [\varphi^* \frac{\partial}{\partial E_i} (\frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i}) - (\frac{\partial \varphi_i}{\partial E_i}) \frac{\partial}{\partial E_i} \varphi^*] + \int dv \varphi^* (\frac{\partial V_i}{\partial E_i}) \varphi_i &= \int dv \varphi_i^* \varphi_i \end{aligned} \quad (5.6)$$

As duas primeiras integrais são iguais, porque na superfície a pseudo-função e sua derivada devem ser iguais à função de onda e à sua derivada, respectivamente. Lembre que esta superfície representa a interface entre as regiões de caroço e de valência, a igualdade de funções nessa interface é uma imposição do método. Assim, podemos subtrair as duas equações, considerando $V^{PS} = V + V_R$, e obter:

$$\int dv \varphi_i^* \varphi_i - \int dv \varphi_i^{*PS} \varphi_i^{PS} = - \int dv \varphi^* (\frac{\partial V_R}{\partial E_i}) \varphi_i, \quad (5.7)$$

mostra que a carga diminui. Logo a carga não se conservou.

5.2 Apêndice II: Orbitais de Polarização

Como um melhoramento da base atômica, o SIESTA inclui, ao conjunto de orbitais de valência, orbitais de polarização. A inclusão dos orbitais de polarização é feita para melhor descrever as deformações dos orbitais atômicos na presença do potencial cristalino dos outros átomos que formam o sistema. Uma proposta seria apenas acrescentar orbitais pseudo-atômicos orbitais ϕ'_{ℓ} com $\ell' > \ell$, onde ℓ é o máximo valor considerado até então. Entretanto, temos que estes orbitais com ℓ' maiores que ℓ são muito extensos e tendem a formar estados não-ligados. A proposta então é tomar o pseudo-átomo e provocar uma pequena perturbação devido a um campo elétrico fraco. Com isso, conseguiremos orbitais $\ell + 1$ para serem usados como orbitais de polarização. Pela teoria de perturbação de primeira ordem temos:

$$(\hat{H} - E)\delta\phi = -(\delta\hat{H} - \delta E)\phi, \quad (5.8)$$

onde $\delta\hat{H} = \varepsilon z$ é a perturbação de primeira ordem, e $\delta E = \langle \phi | \delta\hat{H} | \phi \rangle = 0$, por causa da paridade de $\delta\hat{H}$. Isso leva a orbitais perturbados com valores $\ell' = \ell \pm 1$, e $m' = m$. Com base nestes valores, é possível mostrar que a primeira perturbação na função de onda é:

$$\delta\phi_{\ell m} = A_{\ell-1}(\vec{r})Y_{\ell-1,m}(\hat{r}) + A_{\ell+1}(\vec{r})Y_{\ell+1,m}(\hat{r}), \quad (5.9)$$

onde $Y_{\ell-1,m}(\hat{r})$ é o harmônico esférico, e os coeficientes $A_{\ell-1}(\vec{r})$ e $A_{\ell+1}(\vec{r})$ são funções que dependem de r , ℓ e m . Temos também que:

$$\delta\hat{H}\phi_{\ell m} = B_{\ell-1}(\vec{r})Y_{\ell-1,m}(\hat{r}) + B_{\ell+1}(\vec{r})Y_{\ell+1,m}(\hat{r}). \quad (5.10)$$

Substituindo 5.10 e 5.9 em 5.8 obtemos a seguinte equação:

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d}{dr} + \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{2r^2} + V_{\ell}(\vec{r}) - E_{\ell} \right) A_{\ell+1}(\vec{r}) = -r\phi_{\ell}(\vec{r}), \quad (5.11)$$

onde V_{ℓ} é o pseudo-potencial e E_{ℓ} é a energia do sistema. Observe que tomamos apenas o orbital que tem o valor $\ell + 1$. Isto é feito porque queremos orbitais que sejam mais deslocalizados que os orbitais a partir dos quais estes foram gerados.

Referências Bibliográficas

- [1] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, Noyes Publications (1994).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [3] R. C. Haddon, *Science* **261**, 1545 (1993).
- [4] M. Buhl, *Chem. Eur. J.* **4**, 734 (1998).
- [5] A. Pasquarello, M. Schlüter, and R. C. Haddon, *Science* **257**, 1660 (1992).
- [6] Y. Murakami and H. Suematsu, *Pure Appl. Chem.* **68**, 1463 (1996).
- [7] T. L. Makarova, B. Sundqvist, P. Esquinazi, et al., *Nature* **413**, 718 (2001).
- [8] R. A. Wood, M. H. Lewis, M. R. Lees, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L385 (2002).
- [9] M. S. Sercheli, Y. Kopelevich, R. R. da Silva, et al., *Solid State Comm.* **121**, 579 (2002).
- [10] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S. Torres, S. Moehlecke, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 691 (2000).
- [11] K. Wakabayashi and M. Sgrist, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3391 (2000).
- [12] K. S. Novoselov, *et al*, *Nature* **438**, 197 (2005)
- [13] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005)
- [14] T. Makarova: *Semiconductors* **38**, 615-638 (2004).
- [15] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K. H. Han, and T. Butz, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201-1 (2003).
- [16] T. L. Makarova, B. Sundqvist, and Y. Kopelevich, *Synth. Met.* **137**, 1335 (2003).

- [17] H. Pardo, R. Faccio and A. W. Mombrú, F. M. Araújo-Moreira, and O. F. de Lima, *Carbon* **44**, 565-569 (2006).
- [18] J. M. Carlsson, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046806 (2006).
- [19] Nieminen *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187202 (2004).
- [20] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K. H. Han, and T. Butz, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003).
- [21] K. H. Han, D. Spemann, P. Esquinazi, R. Hohne, V. Riede, and T. Butz, *Adv. Mater.* **15**, 1719 (2003).
- [22] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela, A. Krashenin- nikov, K. Nordlund, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017206 (2003).
- [23] P. A. Thrower and R. M. Mayer, *Phys. Status Solidi (a)* **47**, 11 (1978).
- [24] V. Petkov, R. G. DiFrancesco, S. J. L. Billinge, M. Acharaya, and H. C. Foley, *Philos. Mag. B* **79**, 1519 (1999).
- [25] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964) ; W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [27] R. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1994).
- [28] M. Levy and J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **32**, 2010 (1985).
- [29] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy and J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [30] J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [31] L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1888 (1983).
- [32] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams *Calculated Electronic Proprieties of Metals*, Pergamon, New York (1978)
- [33] D. M. Cerpeley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [34] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzenhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996) e **78**, 1396 (1997).
- [35] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [36] J. C. Phillips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959); Phys. Rev. **116**, 880 (1959).
- [37] C. Herring , Phys. Rev. **57**, **1169** (1940).
- [38] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [39] Javier Junquera, Oscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho, Phys. Rev. **64**, 235111 (2001).
- [40] J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [41] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [42] A. W. Mombrú, H. Pardo, R. Faccio, O. F. de Lima, A. J. C. Lanfredi, C. A. Cardoso, E. R. Leite, G. Zanelatto and F. M. Araújo-Moreira, Phys. Rev. B **71**, R100404 (2005).
- [43] H. Pardo, R. Faccio and A. W. Mombrú, F. M. Araújo-Moreira, and O. F. de Lima, Carbon **44**, 565-569 (2006).
- [44] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj, <http://www.pwscf.org/>.
- [45] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen and Steven G. Louie, Physics Review Letters **97**, 216803 (2006).