



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
GRUPO DE FÍSICA DE SUPERFÍCIES E MATERIAIS-GSUMA

Mariana Bezerra Mangabeira Simões de Medeiros

**Átomos de Elementos Calcogêneos Adsorvidos sobre
Grafeno: Um Estudo Mediante a Teoria do Funcional
da Densidade**

Dissertação de Mestrado

Salvador-Ba

Setembro de 2015

Mariana Bezerra Mangabeira Simões de Medeiros

**Átomos de Elementos Calcogêneos Adsorvidos sobre
Grafeno: Um Estudo Mediante a Teoria do Funcional
da Densidade**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós -
Graduação em Física do Instituto de Física
da Universidade Federal da Bahia como re-
quisito parcial para obtenção do Grau de
Mestre em Física.*

Orientador:

Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho

Co-orientador:

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota

Salvador-Ba

Setembro de 2015

Mariana Bezerra Mangabeira Simões de Medeiros

Átomos de Elementos Calcogêneos Adsorvidos sobre Grafeno: Um Estudo Mediante a Teoria do Funcional da Densidade

Trabalho apresentado ao Programa de Pós - Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física.

Data de aprovação: .../ .../ ...

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jorge Ricardo de Araújo Kaschny

IFBA - Campus Vitória da Conquista

*Dedido este trabalho ao
bem mais precioso que tive
na vida: minha avó Maria.*

Agradecimentos

À Deus por sempre me abençoar e iluminar os meus caminhos e pensamentos.

Agradeço aos meus pais pelo amor incondicional. Em especial a minha mãe, pelo acalanto de sempre, pelas palavras de consolo, por ser o meu maior incentivo. Palavras nenhuma serão suficientes para te agradecer. Amo muito vocês!

Aos meus avós. Em especial a minha avó Maria (in memorian), por ter sido a minha mãe, o meu maior amor, por sempre acreditar em mim e que não pôde ver o término desse trabalho. Te amo eternamente minha vózinha!

Aos professores Caio Castilho e Fernando Brito, pela orientação, ajuda, paciência e todos os ensinamentos durante esse período.

Aos meus irmãos, Ítalo, Filipe e Geovanna por sempre me apoiarem, pela união e por me ajudarem em tudo.

À minha família, pois mesmo distante, sempre estiveram perto me apoiando e acreditando em mim. Em especial aos tios: Antonia, Benedita, Elias, Enoque, Teófanés (in memorian) e Cida, e aos meus primos-irmãos, Priscila, David, Lucas e Mayara, pelo amor e cuidado de sempre, pela força, ajuda e por entenderem a minha ausência em diversos momentos.

Agradeço imensamente a Cirlei e Renato por me ajudarem na realização deste trabalho, pelos momentos de descontração, por tudo! Muito obrigada!!

Aos meus amigos: Rosana, Rone e Ariadne por todos os momentos que passamos juntos. Sou grata por vocês existirem na minha vida. Enfrentar os momentos difíceis com

vocês ao meu lado foi bem mais fácil.

Aos meus amigos do Instituto de Física: Damon, Elymar, Neto, Nilton, Alexsandro, Aureliano, Pedro, Carla, Vinícius (Mestre), Vinícius (Wilson), Eric, Leonardo, Elenilson e aos demais, pelos momentos de descontração, estudos, por tudo.

Aos membros do grupo GSUMA por toda contribuição, pelas discussões durante os seminários, me ajudando na realização deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma me ajudaram e estiveram presente ao longo de minha vida.

Sumário

Agradecimentos	ii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Resumo	1
Abstract	2
1 Introdução	3
2 Metodologia	6
2.1 Sistemas de Muitos Corpos e a Aproximação de Born-Oppenheimer	6
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	8
2.2.1 O Modelo de Thomas-Fermi(TF)	9
2.2.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK)	12
2.2.3 Equações de Kohn-Sham (KS)	16
2.2.4 Aproximação para o Termo de Troca e Correlação	21
2.3 O Teorema de Hellmann-Feynman	23
2.4 Bases de Ondas Planas	24

2.5	Pseudopotencial	25
2.6	Aspectos Computacionais	26
3	Resultados	28
3.1	Propriedades Estruturais e Eletrônicas de uma Folha de Grafeno Isolada . .	28
3.2	Calcogêneos Adsorvidos numa Folha de Grafeno	30
3.2.1	Propriedades Estruturais	30
3.2.2	Propriedades Eletrônicas	38
3.3	Sistema OH-Grafeno	47
4	Conclusão	54

Lista de Figuras

1.1	Representação dos diferentes alótropos do carbono:(a) A grafite; (b) O fulereno C_{60} ; (c) O nanotubo e (d) O grafeno. Figura retirada da ref. [1]	4
3.1	Vista superior da folha de grafeno, propagada quatro vezes em cada direção. A distância entre os átomos de carbono e o ângulo formado entre eles também estão indicados.	29
3.2	Energia total versus o parâmetro de rede para o grafeno.	29
3.3	Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados. O zero na energia indica o nível de Fermi.	30
3.4	(a) Vista superior e (b) lateral de uma célula primitiva propagada 4 vezes em cada direção. A imagem mostrada corresponde à configuração inicial (não relaxada) de todos os sistemas estudados com átomos adsorvidos. A cor cinza representa os átomos de carbono e a cor “magenta” representa os adsorbatos $Ad = O, S, Se$ ou Te sobre a folha de grafeno. Os comprimentos de ligação e os ângulos estão indicados na Tabela 3.1.	31
3.5	Gráfico da energia total do sistema em função da menor distância entre a caixa e as células imagens na direção z , para os sistemas com a adsorção de átomos de: (a) oxigênio; (b) enxofre; (c) selênio e (d) telúrio.	32
3.6	Energia total versus o parâmetro de rede para os sistemas com a adsorção de átomos de: (a) oxigênio; (b) enxofre; (c) selênio e (d) telúrio.	33

3.7	Vista lateral das estruturas otimizadas para os sistemas com a adsorção de átomos de: (a) oxigênio; (b) enxofre e (c) selênio/telúrio.	35
3.8	Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade de estados para todos os sistemas estudados (O, S, Se e Te). O zero na energia indica o nível de Fermi.	40
3.9	DOS e LDOS para todos os sistemas estudados. A linha preta representa a DOS total, a linha “rosa” representa a contribuição dos átomos de C, a linha “azul” representa a contribuição dos átomos de O, S, Se e Te respectivamente.	41
3.10	DOS e PDOS para todos os sistemas estudados. A linha preta representa a DOS total do sistema, a linha com a cor “rosa” e “verde claro” é a DOS projetada nos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> dos átomos de carbono, a linha com a cor “vermelha” e “azul” é DOS projetada nos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> dos átomos adsorvidos (O, S, Se e Te).	42
3.11	Densidade de carga parcial do sistema O-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.	43
3.12	Densidade de carga parcial do sistema S-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.	44
3.13	Densidade de carga parcial do sistema Se-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.	45
3.14	Densidade de carga parcial do sistema Te-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.	46
3.15	Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema OH-Grafeno.	47

3.16	Vista superior e lateral do sistema grafeno-O-2H. Os átomo de carbono estão representados pela cor cinza, os átomos de oxigênio pela cor azul, e os átomos de hidrogênio por um cinza mais claro. Os valores dos comprimentos de ligação e ângulos então indicados na tabela 3.5.	48
3.17	Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi.	49
3.18	DOS e LDOS do sistema OH-grafeno. A linha preta representa a DOS total, a linha rosa representa a contribuição dos átomos de C, a linha azul representa a contribuição dos átomos de O e a linha vermelha representa a contribuição dos átomos de H.	51
3.19	DOS e PDOS do sistema OH-grafeno. A linha preta representa a DOS total do sistema, a linha com a cor “rosa” e “verde claro” é a DOS projetada nos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> dos átomos de carbono, a linha com a cor “vermelha” e “azul” é DOS projetada nos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> dos átomos de oxigênio e as cores “morrón” e “verde escuro” é a DOS projetada nos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> dos átomos de hidrogênio.	52
3.20	Densidade de carga parcial do sistema OH-grafeno na banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na banda de condução.	53

Lista de Tabelas

3.1	Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede (a), distância dos átomos de carbono ao plano (C_h), distância mínima entre os átomos de carbono (d_{C-C}), distância mínima entre os átomos adsorvidos e os átomos de carbono (d_{Ad-C}), ângulo entre os átomos de carbono (C-C-C) e ângulo entre os átomos adsorvidos com átomos de carbono (Ad-C-C).	36
3.2	Valores dos raios atômico, covalente e de Van der Waals dos átomos de carbono, oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e hidrogênio em angstrom [57].	37
3.3	Energia de coesão por átomo, Energia de adsorção por átomo e Energia de adsorção por célula unitária.	37
3.4	Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos do sistema estudado (TC), onde Ad_1 e Ad_2 representam os átomos de O, S, Se e Te, respectivamente.	42
3.5	Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede (a), distância mínima entre os átomos de carbono (d_{C-C}), distância mínima entre os átomos de oxigênio e os átomos de carbono (d_{O-C}), distância mínima entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, ângulo entre os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio (C-O-H) e ângulo entre os átomos átomos de carbono (C-C-C). . .	50
3.6	Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária.	50
3.7	Energia de coesão por átomos pesados, Energia de coesão, Energia de adsorção por átomo e Energia de adsorção por célula unitária.	50

Resumo

No presente trabalho utilizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade e no método das ondas aumentadas e projetadas (PAW), através do código computacional VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), para investigarmos as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de sistemas formados pela adsorção de átomos de oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e hidrogênio em ambos os lados da folha de grafeno.

No sistema O-grafeno observa-se uma ligação covalente entre o adsorbato e o átomo de carbono, enquanto as ligações entre os átomos de carbono resultam enfraquecidas. As ligações entre os sistemas O-grafeno e S-grafeno causam uma transição $sp^2 - sp^3$ dos orbitais dos átomos de carbono. Para os sistemas Se-grafeno e Te-grafeno, percebe-se uma diferença em relação aos dois casos anteriores. Os átomos de carbono e os adsorbatos se afastam e a folha de grafeno não sofre distorção, permanecendo com um valor como predito para uma hibridização sp^2 . Analisando a energia de coesão por átomo temos que, para todos os sistemas estudados com os átomos adsorvidos, o sistema O-grafeno é o mais favorável energeticamente, com um valor de -5,869 eV. O cálculo da estrutura de bandas e da densidade de estados indica que todos os sistemas do grupo dos calcogêneos apresentam um comportamento metálico. Observa-se que a presença do átomo de hidrogênio no sistema O-grafeno, torna o sistema um semicondutor de *gap* direto de 2,164 eV. O cálculo da transferência de carga, com a análise de Bader, foi feita para todos os sistemas. Todos os sistemas apresentaram uma energia de ligação negativa indicando assim que os sistemas são energeticamente estáveis.

Palavras-chave: *Grafeno, DFT, calcogênios.*

Abstract

In the present work we have used first principles calculations, based on density function theory (DFT) and projected augmented wave (PAW), as implemented in the Vienna-Ab-initio Simulation Package (VASP), with the aim of investigating structural, electronic and energetic properties of systems formed by the adsorption of oxygen, sulphur, selenium, tellurium and hydrogen on both sides of a graphene monolayer.

In the O-graphene system it was observed a covalent bond between the adsorbed atom and the carbon one, while the bonds among carbon atoms result weakened. The bonds for the systems o-graphene and S-graphene present a transition $sp^2 - sp^3$ for the carbon atoms, comparing pristine graphene with the system with adsorbates. In what refers to the systems Se-graphene and Te-graphene, it is observed a difference as compared with two previous systems. The distance between carbon and adsorbate atoms increase with the carbon layer resting without distortion keeping the sp^2 character for the bonds as in pristine graphene. Considering the cohesion energy per atom, it is possible to observe that, among all the studied systems with adsorbates, the O-graphene system is the one most favourable, from the energetic point of view, with a value of -5.869 eV/atom. The calculations of the energy band and density of electronic states indicate that, for all the considered adsorbed chalcogenides, the system presents a metallic behaviour. It was also observed that the presence of hydrogen on the system O-graphene causes a transition to a semiconductor with a direct *gap* of 2.164 eV. The charge transfer, through the Bader analysis, was performed for all the systems, which present a negative bond energy, an indication that they are energetically stable.

Keywords: *Graphene, DFT, chalcogenides.*

Capítulo 1

Introdução

O carbono é um elemento que pertence à coluna IV da tabela periódica. Seu átomo possui quatro elétrons de valência, distribuídos entre os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Quando se ligam a outros átomos, esses orbitais passam por um processo chamado de hibridização, que consiste na combinação linear entre os orbitais atômicos, originando orbitais hibridizados. Quando ligados a outros elementos, a interação entre os orbitais hibridizados formam ligações do tipo σ , que são ligações fortes e, existem outros tipos de ligações que ocorrem devido à interação entre os orbitais p não hibridizados, formando ligações do tipo π , que são as ligações mais fracas.

Nos últimos anos, alguns materiais que são alótropos do carbono, foram alvo de diversos estudos, por exemplo: os fulerenos, os nanotubos, o grafeno, a grafite e o diamante [1]. A figura (1.1), representa algumas destas diferentes formas alotrópicas do carbono. Na figura 1.1(a) temos a grafite, que é composta por infinitas camadas de átomos de carbono hibridizados em sp^2 , essas camadas são chamadas de folhas de grafeno. Os fulerenos, figura 1.1(b), são moléculas de carbono, onde os átomos estão arranjados em uma estrutura de superfície esférica ou quase esférica. Eles constituem estruturas fechadas nas quais os átomos de carbono ocupam vértices de hexágonos e pentágonos sendo estas estruturas bastante estáveis [2].

Os nanotubos, figura 1.1(c), foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima [3]. São

bastante conhecidos por apresentarem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Os nanotubos são estruturas moleculares na forma de tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos com as extremidades fechadas por “semiesferas” (fulerenos), podendo ser metálicos ou semicondutores, dependendo do processo de preparação [4] e possuem alta resistência mecânica, pois não quebram quando dobrados ou submetidos a alta pressão [5].

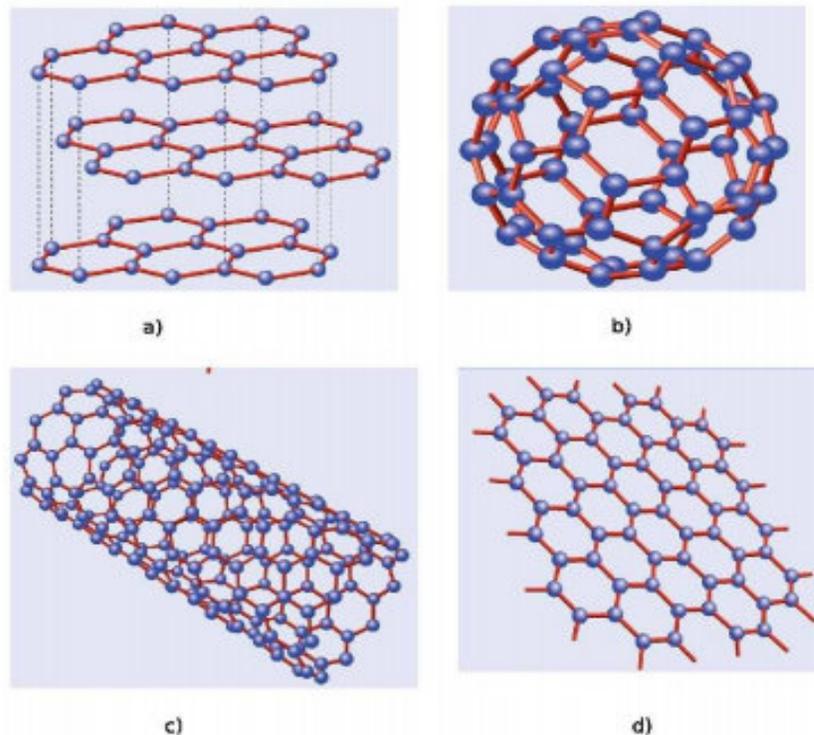


Figura 1.1: Representação dos diferentes alótropos do carbono:(a) A grafite; (b) O fulereno C_{60} ; (c) O nanotubo e (d) O grafeno. Figura retirada da ref. [1]

O grafeno (figura 1.1(d)) é um material bidimensional formado por uma monocamada de átomos de carbono ocupando os vértices de hexágonos em uma estrutura semelhante aos “favos de mel”, (*honey-comb*). O grafeno é um semicondutor de gap nulo, apresenta propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte únicas na natureza [1,6–8]. Desta forma, o grafeno entrou no grupo de materiais de grande potencial para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas, principalmente como dispositivos eletrônicos, e é um forte candidato a substituir o silício em dispositivos eletrônicos. O grafeno vem sendo estudado há bastante tempo [9], porém, somente em 2004, foi desenvolvido um método para isolar planos

de grafeno individuais. A formação se deu sobre uma superfície de óxido de silício (SiO_2) através de um processo de esfoliação mecânica da grafite, com uma espécie de fita adesiva (*nano-ribbons*) [10], obtendo desta forma flocos de grafeno com propriedades eletrônicas de alta qualidade. O estudo da adsorção de átomos [11,12] e de moléculas [13–15] também tem sido de grande interesse, tanto por razões acadêmicas quanto tecnológicas.

Uma das formas de alterar as propriedades do grafeno é por meio da funcionalização. Um exemplo de funcionalização e que vem sendo estudada nos últimos anos, é o grafeno hidrogenado (grafano) [16], onde são inseridos átomos de hidrogênio na superfície. Exemplos de alguns trabalhos que existem na literatura a respeito da funcionalização do grafeno, é sua funcionalização química do com defeitos [17], impurezas como o boro e nitrogênio no grafeno [18], estudo de vacâncias [19], a adsorção de alcalinos e halogêneos [20–22], a adsorção de silício, germânio ou estanho [23] e a oxidação da monocamada [24–26].

O presente trabalho busca investigar, através de simulações computacionais utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, as propriedades eletrônicas e estruturais da adsorção de elementos do grupo VI da tabela periódica, tais como oxigênio, enxofre, selênio e telúrio sobre o grafeno.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Sistemas de Muitos Corpos e a Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger, independente do tempo e não-relativística, para um sistema de M núcleos e N elétrons pode ser escrita como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano não-relativístico, Ψ é a função de onda do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas dos elétrons, $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos núcleos e E é a energia total do sistema. O hamiltoniano não-relativístico para tal sistema é escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (2.2)$$

onde, o primeiro termo da equação (2.2) corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a energia cinética dos núcleos, o terceiro termo a repulsão elétron-elétron,

o quarto termo a interação elétron-núcleo, e o último termo a interação entre os núcleos.

A equação de Schrödinger (2.1) não é trivial de ser resolvida, mesmo para átomos e moléculas simples. Dessa forma, para que a complexidade do problema diminua, é necessário fazer algumas aproximações. Uma aproximação para esse tipo de problema foi proposta por Born e Oppenheimer [27, 28], que consiste em desprezar o movimento nuclear. Esta aproximação, que é conhecida na literatura como Aproximação de Born-Oppenheimer, baseia-se no fato de que os núcleos são cerca de dez mil vezes mais pesados que os elétrons e, assim, se movem mais lentamente. Devido a isto, pode-se considerar os elétrons se estivessem movendo em um campo de núcleos fixos. Como consequência, a energia cinética dos núcleos é desprezada e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerada constante [29]. Portanto, adotando tal aproximação, o hamiltoniano (2.1) se reduz a:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.3)$$

As autofunções do hamiltoniano eletrônico da expressão (2.3) dependem explicitamente das coordenadas dos elétrons e, parametricamente, das coordenadas dos núcleos, isto é, para distintos arranjos dos núcleos, $\psi_e(\vec{r}; \vec{R})$, é uma função diferente das coordenadas dos elétrons, e assim teremos:

$$H_e \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon_e \psi_e(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.4)$$

onde ε_e é a energia associada aos elétrons.

Dessa forma, a energia total do sistema é dada por

$$E_{total} = \varepsilon_e + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.5)$$

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer reduzir a complexidade da resolução do problema de muitos corpos, sua solução ainda não é trivial. Existem na literatura diversas

teorias apropriadas para a descrição de sistemas de muitos corpos. Dentre essas teorias pode-se destacar a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory ou DFT) que passamos a descrever a seguir.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT é uma das mais conhecidas aproximações para a determinação de propriedades de materiais numa abordagem quântica. Tem sido cada vez mais empregada em cálculos da energia de ligação entre moléculas e também em estrutura de bandas em sólidos. A propriedade na qual se baseia a DFT é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula ou em outros sistemas físicos. Assim, uma maneira de resolver o problema de muitos elétrons interagentes é tomar como variável básica do problema não a função de onda de muitos elétrons, mas a densidade eletrônica do sistema. Esta abordagem simplifica o problema de uma função de onda de muitas variáveis em uma função que depende somente de três variáveis, que são as coordenadas espaciais x , y e z .

O uso da densidade eletrônica para a descrição do sistema foi a base de trabalhos anteriores à DFT, tais como a aproximação de Thomas-Fermi [30,31], oriundo dos trabalhos independentes de Thomas (1927) [32] e Fermi (1928) [33]. A idéia foi retomada em 1964, quando P. Hohenberg e W. Kohn [34] mostraram que a energia, assim como as demais propriedades do estado fundamental, são univocamente determinadas pela densidade eletrônica. Pouco depois, em 1965, W. Kohn e Sham [35] deram um avanço importante na aplicabilidade desse método, com a derivação de um conjunto de equações de partículas independentes, a partir das quais se pode obter a densidade. A DFT tem como base dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, posteriormente tornado prático seguindo o método auto-consistente de Kohn-Sham. Assim, nas próximas seções, serão vistos o modelo de Thomas-Fermi, os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham.

2.2.1 O Modelo de Thomas-Fermi(TF)

Thomas (1927) e Fermi (1928), estabeleceram um mecanismo fundamentado na densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Esta ideia é importante, pois a função de onda de N elétrons e a equação de Schrödinger é substituída pela densidade eletrônica. Dessa forma, o nosso objetivo, é encontrar as propriedades eletrônicas do hamiltoniano que foi apresentado na equação (2.3):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \nu_{ext}(\vec{r}_i). \quad (2.6)$$

onde,

$$\nu_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.7)$$

é o potencial externo atuante no elétron i devido às cargas nucleares Z_A . Nessa teoria, o segundo termo da equação (2.6), é substituído por:

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.8)$$

que representa a repulsão eletrostática de Hartree entre as densidades eletrônicas. Já o primeiro termo da (2.6), que se refere à energia cinética, é dado por:

$$T[\rho] = \int t[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.9)$$

em que $t[\rho]$ é a densidade de energia cinética para um sistema eletrônico não-interagente com densidade eletrônica ρ . Essa densidade é derivada do correspondente funcional do gás homogêneo de elétrons,

$$t[\rho] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| < \vec{k}_F}^k \frac{1}{2} k^2 d\vec{k}, \quad (2.10)$$

considerando o volume de uma casca esférica de espessura dk , temos:

$$t[\rho] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{2} 4\pi k^2 k^2 dk$$

$$t[\rho] = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{2} \int k^4 dk$$

$$t[\rho] = \frac{k_F^5}{10\pi^2} \quad (2.11)$$

onde k_F é o momento de Fermi. Tem-se que a densidade é da forma:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (2.12)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz. Substituindo a equação (2.12) em (2.11), tem-se:

$$t[\rho] = \frac{(3\pi^2 \rho)^{\frac{5}{3}}}{10\pi^2}$$

$$t[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2.13)$$

Agora, substituindo a equação (2.13) na equação (2.10), teremos:

$$T[\rho] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d(\vec{r}) \quad (2.14)$$

onde

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2,871 \quad (2.15)$$

Observa-se que a energia cinética foi determinada a partir da densidade $\rho(\vec{r})$ e, portanto, essa equação é conhecida como sendo o funcional da energia cinética de TF.

Nesse modelo, a energia eletrônica total é da forma:

$$E_{TF}[\rho, \nu] = \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) + U_H[\rho(\vec{r})] + C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Considerando que o número de elétrons deve ser constante, usamos a restrição, $N = N[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r})$. Através do método dos multiplicadores de Lagrange, temos:

$$\delta E_{TF}[\rho, \nu] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) - N \right) = 0 \quad (2.17)$$

$$\delta E_{TF}[\rho, \nu] - \mu_{TF} \left(\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \delta N \right) = 0$$

$$\frac{\delta E_{TF}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu_{TF} \int \frac{\delta \rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$$

$$\frac{\delta E_{TF}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu_{TF} = 0$$

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.18)$$

Aplicando a equação (2.16) na equação (2.18), tem-se:

$$\frac{\delta E_{TF}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left(\int \nu(\vec{r}') d\vec{r}' + U_H[\rho(\vec{r}')] + C_F \int \rho(\vec{r}')^{\frac{5}{3}} d\vec{r}' \right)$$

$$\frac{\delta E_{TF}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\vec{r})} = \nu(\vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}) d\vec{r}' + \frac{\delta U_H}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho(\vec{r}')] + C_F \frac{5}{3} \int \rho(\vec{r}')^{\frac{2}{3}} \frac{\delta \rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$$\frac{\delta E_{TF}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\vec{r})} = \nu(\vec{r}) + \frac{\delta U_H[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{5}{3} C_F \int \rho(\vec{r}')^{\frac{2}{3}} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

Calculando o segundo termo acima, temos:

$$\frac{\delta U_H[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left(\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right)$$

$$\frac{\delta U_H[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.20)$$

Substituindo a equação (2.20) na equação (2.19), temos:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}} + \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.21)$$

onde,

$$\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = \nu_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

é o potencial eletrostático ou interno produzido pela densidade eletrônica. Reescrevendo a equação (2.21) e isolando $\rho(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \mu_{TF} &= \frac{5}{3} C_F \rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \nu(\vec{r}) + \nu_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} &= \frac{3}{5 C_F} (\mu_{TF} - \nu(\vec{r}) - \nu_i(\vec{r})) \\ \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{3\pi^2} 2 [\mu_{TF} - \nu(\vec{r}) - \nu_i(\vec{r})]^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

para $\mu_{TF} \geq \nu(\vec{r}) + \nu_i(\vec{r})$.

Determinando ν_i , através da equação de Poisson, temos:

$$\nabla^2 \nu_i(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Eliminando $\rho(\vec{r})$ das equações (2.23) e (2.24):

$$\begin{aligned} \nabla^2 \nu_i(\vec{r}) &= \frac{2^2 \pi}{3\pi^2} 2^{\frac{3}{2}} [\mu_{TF} - \nu(\vec{r}) - \nu_i(\vec{r})]^{\frac{3}{2}} \\ \nabla^2 \nu_i(\vec{r}) &= \frac{2^{\frac{7}{2}}}{3\pi} [\mu_{TF} - \nu(\vec{r}) - \nu_i(\vec{r})]^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dessa forma, percebemos que podemos obter a densidade a partir do potencial e, esse, é o objetivo principal dessa teorial.

2.2.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK)

Em 1964 P. Hohenberg e W. Kohn mostraram que a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, pode ser tratada como uma variável, e todas as propriedades do sistema passam a ser consideradas

funcionais únicos da densidade do estado fundamental. Dois teoremas de Hohenberg-Kohn [34] são utilizados na teoria do funcional da densidade, uma vez que eles permitem formular o problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica como variável básica. O primeiro teorema afirma que:

Teorema 1: *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, V_{ext} , é determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$;*

Demonstração: Sejam dois sistemas no estado fundamental, não-degenerados e com a mesma densidade $\rho(\vec{r})$, mas com potenciais externos diferentes entre si, $v_{ext}(\vec{r})$ e $v'_{ext}(\vec{r})$, por mais de uma constante.

Sistema 1: $\rho, v_{ext}, \hat{H}, \psi$

e

Sistema 2: $\rho, v'_{ext}, \hat{H}', \psi'$, com $v_{ext} \neq v'_{ext} + c$.

Aqui, ψ e ψ' são as funções de onda do estado fundamental dos sistemas 1 e 2, respectivamente. Os potenciais externos \hat{V} e \hat{V}' determinam os hamiltonianos, dados por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.26)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \quad (2.27)$$

em que T é a energia cinética eletrônica, U é a interação elétron-elétron e V é a interação elétron-núcleo. Supondo que ambos os potenciais levem à mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ então, em virtude do princípio variacional de Rayleigh-Reitz, tem-se:

$$E_o = \langle \psi_o | \hat{H} | \psi_o \rangle < \langle \psi'_o | \hat{H} | \psi'_o \rangle = \langle \psi'_o | \hat{H}' | \psi'_o \rangle + \langle \psi'_o | \hat{H} - \hat{H}' | \psi'_o \rangle \quad (2.28)$$

e

$$E'_o = \langle \psi'_o | \widehat{H}' | \psi'_o \rangle < \langle \psi_o | \widehat{H}' | \psi_o \rangle = \langle \psi_o | \widehat{H} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \widehat{H}' - \widehat{H} | \psi_o \rangle \quad (2.29)$$

Assim, da equação (2.28), pode-se escrever

$$E_o < E'_o + \langle \psi'_o | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi'_o \rangle$$

$$E_o < E'_o + \langle \psi'_o | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} - \widehat{T} - \widehat{U} - \widehat{V}' | \psi'_o \rangle$$

$$E_o < E'_o + \langle \psi'_o | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi'_o \rangle$$

$$E_o < E'_o + \int \rho(\vec{r}) \{v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})\} d(\vec{r}). \quad (2.30)$$

De forma análoga, para a equação (2.29), tem-se

$$E'_o < E_o + \int \rho(\vec{r}) \{v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})\} d(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Somando (2.30) e (2.31), obtem-se:

$$E_o + E'_o < E'_o + E_o \quad (2.32)$$

Verifica-se pois que a equação (2.32) é um absurdo! Como os dois sistemas são não-degenerados, então existe uma contradição devido à suposição de que dois potenciais externos distintos possam ter a mesma função densidade do estado fundamental.

A energia do estado fundamental do sistema pode ser escrita como,

$$E = \langle \psi | \widehat{V}_{ext} | \psi \rangle + \langle \psi | (\widehat{T} + \widehat{U}) | \psi \rangle. \quad (2.33)$$

Os termos do lado direito da equação (2.33) são os valores esperados dos operadores do potencial externo \widehat{V}_{ext} , da energia cinética \widehat{T} e da energia de interação elétron-elétron \widehat{U} , incluindo

a parte clássica e não clássica. Assim:

$$\langle \psi | \widehat{V}_{ext} | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (2.34)$$

e

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi | (\widehat{T} + \widehat{U}) | \psi \rangle, \quad (2.35)$$

ambos são funcionais de ρ . Percebe-se que F_{HK} depende somente de ρ através de ψ e, por esse motivo, diz-se que F_{HK} é universal; uma vez conhecida a sua expressão matemática, pode-se aplicá-lo a qualquer sistema físico. Assim, tem-se que

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] \\ F_{HK}[\rho] &= T[\rho(\vec{r})] + (U_H[\rho(\vec{r})] + \text{termos não-clássicos}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde $U[r]$ representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica $U_H[r]$ e os termos não clássicos e $T[r]$ é a contribuição devido à energia cinética. Por fim, o funcional da energia total é dado por

$$E = E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.37)$$

Até agora foi mostrado que a densidade do estado fundamental é suficiente para se obter todas as propriedades de interesse. Assim, é necessário que a densidade seja, de fato, a densidade do estado fundamental que se está procurando. A solução desse problema está contida no 2º Teorema de Hohenberg-Kohn, que está descrito a seguir.

Teorema 2: *Dada uma densidade eletrônica tentativa $\rho'(\vec{r})$, tal que $\rho'(\vec{r}) \geq 0$ e a $\int \rho'(\vec{r}) d(\vec{r}) = N$, tem-se que*

$$E_v[\rho'(\vec{r})] \geq E_o.$$

Demonstração: A restrição está nas densidades tentativas

$$\rho'(\vec{r}) \rightarrow \{v'_{ext}\rho(\vec{r}), N\} \rightarrow \hat{H}' \rightarrow \psi'.$$

Ou seja, a densidade tentativa determina uma função de onda tentativa ψ' associada a essa densidade. Usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, obtemos,

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.38)$$

$$\int v_{ext}(\vec{r})\rho'(\vec{r})d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho'(\vec{r})] \geq \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.39)$$

$$E_v[\rho'] \geq E_o[\rho], \quad (2.40)$$

em que E_o é a energia do estado fundamental. Portanto, a verdadeira densidade do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional da energia. Isso significa que todas as propriedades de um sistema, definido por um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, são determinadas pela densidade do estado fundamental. Por sua vez, este funcional atinge seu valor mínimo em relação a todas densidades permitidas se, e somente se, $\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$.

2.2.3 Equações de Kohn-Sham (KS)

Os teoremas anteriores postulam que uma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$ é capaz de fornecer a energia total E_o e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental. Porém, estes teoremas não fornecem informações de como o funcional que gera a energia total do estado fundamental deve ser construído. Na tentativa de resolver esse problema, Kohn e Sham [35], em 1965, foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$. O formalismo de Kohn-Sham deve seu sucesso ao fato de que ele não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também usa um tipo especial de função de onda de um elétron, conhecida como orbital. A energia total do estado fundamental de um

sistema de muitos elétrons pode ser obtida como

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d(\vec{r}) \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde o $F_{HK}[\rho]$ contém as contribuições individuais da energia cinética, a interação coulombiana clássica e a parte não-clássica devido à correção de auto-interação, efeitos de troca (isto é, antissimetria) e correlação eletrônica. Kohn e Sham consideraram um sistema de referência não-interagente ($U=0$) com o hamiltoniano eletrônico total dado por,

$$\hat{H}_S = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i), \quad (2.42)$$

cujo hamiltoniano de um elétron pode ser identificado como:

$$\hat{h}_S = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}). \quad (2.43)$$

Observa-se que, na equação (2.42) não existem termos de repulsão elétron-elétron, e que a densidade eletrônica do estado fundamental é exatamente igual a ρ . Para este sistema, a função de onda exata do estado fundamental será igual a um determinante de Slater, que é dado por

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix} \quad (2.44)$$

onde os ψ'_i s são os N orbitais de Kohn-Sham. Estes orbitais são obtidos por meio de uma equação de autovalor para um elétron, dada por,

$$\hat{h}_S \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.45)$$

A conexão deste sistema fictício com o sistema real é estabelecida através da escolha do potencial efetivo v_S , em que a densidade resultante da soma do módulo do quadrado dos orbitais ψ_i 's seja igual à densidade do estado fundamental do sistema real de elétrons interagentes,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_o(\vec{r}). \quad (2.46)$$

Então, a energia cinética exata do sistema de referência não-interagente, com a mesma densidade do sistema real interagente, é dada por:

$$\begin{aligned} T_S[\rho] &= \langle \psi_s | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_s \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

Assim, a energia cinética não-interagente não é igual à energia cinética real do sistema interagente, isto é, $T_S \neq T$. Kohn e Sham reescreveram o funcional $F_{HK}[\rho]$ de tal modo que a componente $T_s[\rho]$ da energia cinética pôde ser calculada de modo exato, como segue:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (2.48)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.49)$$

onde E_{xc} é a energia de troca e correlação que é definida da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - U_H[\rho]. \quad (2.50)$$

A energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$, contém a diferença $T[\rho] - T_s[\rho]$ e a parte clássica de $U[\rho]$ (interação clássica do gás de elétrons). Além disso, ela é o funcional que contém toda a parte que não se sabe expressar explicitamente como um funcional exato da densidade

eletrônica. A energia total do sistema, portanto, é dada por

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

Então, o problema de encontrar a energia do estado fundamental é resolvido através do método variacional. A densidade deve satisfazer o princípio estacionário ($\delta E_v[\rho] = 0$) sujeita à restrição de que $\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) - N = 0$. A minimização da energia, com esta restrição, pode ser feita usando o multiplicador de Lagrange μ , de forma que

$$G[\rho] = E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) - N \right). \quad (2.52)$$

Aplicando o variacional em ambos os lados da equação (2.52), tem-se

$$\delta G[\rho] = \delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) - N \right) \right\} \quad (2.53)$$

$$= \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left(\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) - N \right) = 0. \quad (2.54)$$

Isolando μ , obtem-se

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.55)$$

E, substituindo a equação (2.41) na equação (2.55), resulta em

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left(\int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho] \right) \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}, \end{aligned} \quad (2.56)$$

onde μ é definido como o potencial químico do sistema.

A energia eletrônica total do estado fundamental não é apenas a soma das energias dos orbitais ε_i , onde apenas a energia do estado fundamental possui significado físico nas equações de Kohn-Sham. A equação de Euler, (2.56), agora pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\mu &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v_{ef}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho}\end{aligned}\quad (2.57)$$

onde o potencial efetivo de KS é definido por

$$\begin{aligned}v_{ef}(\vec{r}) &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho},\end{aligned}\quad (2.58)$$

A equação (2.57) é um rearranjo da equação (2.56), e a forma explícita do funcional $T_s[\rho]$ ainda é desconhecida.

Com a restrição dada à equação (2.57), tem-se exatamente a mesma equação que se obtém da DFT convencional, quando se aplica a um sistema de elétrons não-interagente movendo-se em potencial externo $v_s(\vec{r}) = v_{ef}(\vec{r})$. Dado um potencial efetivo $v_{ef}(\vec{r})$, obtém-se $\rho(\vec{r})$, que satisfaz (2.57). Resolvendo iterativamente as N equações monoelétrônicas, a equação (2.45), pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad \text{com} \quad i = 1, \dots, N \quad \text{e} \quad \varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1} \quad (2.59)$$

e,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (2.60)$$

Assim, as equações (2.58), (2.59) e (2.60) são conhecidas como equações de Kohn-Sham e são

resolvidas iterativamente. Substituindo a equação (2.47) na equação da energia total (2.51), tem-se que ela pode ser expressa em função dos autovalores de KS, ou seja,

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.61)$$

onde,

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

As equações de Kohn-Sham, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. Além disso, as equações de Kohn-Sham, em princípio, são exatas, uma vez que incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica – troca e correlação – e as soluções delas equivalem, formalmente, à solução exata do problema variacional da DFT.

2.2.4 Aproximação para o Termo de Troca e Correlação

Aproximação da Densidade Local (LDA)

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em $E_{xc}[\rho]$, já que a forma explícita deste funcional não é conhecida. Historicamente, a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ é a Aproximação da Densidade Local (LDA).

Nesta aproximação, a energia de troca-correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$, no ponto \vec{r} , é assumida como sendo igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo, cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço. A LDA vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, ou seja, assume-se que $E_{xc}[\rho]$ é dado pelo funcional local:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (2.63)$$

onde $\epsilon_{xc}^h(\rho)$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. Decompondo o termo ϵ_{xc}^h em uma parte de troca e outra de correlação, temos:

$$\begin{aligned}\epsilon_{xc}^h(\rho) &= \epsilon_x^h(\rho) + \epsilon_c^h(\rho) \\ E_{xc}[\rho] &\cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int [\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))]\rho(\vec{r})d\vec{r}.\end{aligned}\quad (2.64)$$

A parte de troca é obtida de forma simples a partir de um sistema de densidade ρ de um gás de elétrons homogêneo e o termo de correlação ϵ_c não pode ser determinado exatamente, nem mesmo no caso do gás homogêneo. Utilizando uma simulação com o método Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente, Ceperley e Alder [36] obtiveram ϵ_c com alta precisão para vários valores da densidade.

Se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca-correlação calculada, usando a densidade de gás de elétrons uniforme, não é uma boa aproximação e assim é necessário o uso da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [37–39] considera, além da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} , o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(\vec{r})$ neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca-correlação é escrito como,

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r}.\quad (2.65)$$

Ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ correto, na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para $E_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ que originam funcionais diferentes. A parametrização GGA mais usual é a desenvolvida por Perdew-Burke-Erzenhof [40].

2.3 O Teorema de Hellmann-Feynman

Como vimos, o hamiltoniano de sistemas quânticos de muitos corpos tem uma dependência paramétrica com as posições dos núcleos atômicos. Desta forma, podemos utilizar o Teorema de Hellmann-Feynman [41] para obter as forças nos núcleos e, assim, determinar a configuração mais estável do sistema. Este teorema afirma que a derivada da energia potencial em relação a um parâmetro λ qualquer (por exemplo, as coordenadas nucleares) pode ser obtida por derivação da energia com relação ao parâmetro λ .

Seja $\hat{H}(\lambda)\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda)$ que é dependente de um parâmetro $\lambda : \hat{H} = \hat{H}(\lambda)$. Assim, considerando a função de onda normalizada $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1$:

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle, \quad (2.66)$$

Se for considerado que estruturas de equilíbrio correspondem ao caso em que a energia é um mínimo, no espaço das coordenadas nucleares, tem-se que $\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = 0$, assim:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H}(\lambda) \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \hat{H}(\lambda) \right| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle. \quad (2.67)$$

Como \hat{H} é hermitiano, tem-se que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \psi(\lambda) | \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle. \quad (2.68)$$

Os dois últimos termos somados dão zero pois são equivalentes a

$$E \frac{d}{d\lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad (2.69)$$

Portanto,

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle. \quad (2.70)$$

Assim, nesse método, a força no núcleo é dada pela derivada, com sinal trocado, da energia total do sistema em relação à posição do núcleo.

2.4 Bases de Ondas Planas

Buscando encontrar um conjunto de funções de base que sejam eficientes na descrição da função de onda eletrônica no cristal, foram desenvolvidos vários métodos, onde os mais utilizados são os de ondas planas e os orbitais do tipo gaussiano e as funções de Slater.

Para a solução da equação de Schrödinger é preciso descrever as funções de onda de uma partícula ψ em termos de expansões construídas sobre uma base funcional adequada. Baseando-se no formalismo de ondas planas, no qual as funções de onda ψ são escritas na forma:

$$\psi_{\vec{k},\nu}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k},\nu}(\vec{r}) \quad (2.71)$$

onde \vec{k} é o momento cristalino eletrônico, ν é um índice discreto (índice de banda) que classifica estados correspondentes a um mesmo vetor \vec{k} e $u_{\vec{k},\nu}$ é uma função que possui a mesma periodicidade do cristal:

$$u_{\vec{k},\nu}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k},\nu}(\vec{r}). \quad (2.72)$$

Esta escolha substitui o problema de se computar um número infinito de funções de onda eletrônicas para o cristal pelo problema de se computar um número finito de funções de onda periódicas num número infinito de pontos \vec{k} , onde esse resultado é consequência do Teorema de Bloch. Os vetores \vec{k} são definidos, dentro da primeira zona de Brillouin do espaço recíproco do cristal, a qual também possui estrutura periódica cujos vetores fundamentais da rede \vec{b}_i são relacionados aos vetores do espaço real \vec{u}_i por:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{u}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (2.73)$$

Substituindo a equação (2.71) na equação de Schrödinger (2.59), tem-se:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \vec{k})^2 + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k},\nu}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k},\nu} u_{\vec{k},\nu}(\vec{r}). \quad (2.74)$$

a qual pode ser resolvida expandindo-se a função de onda periódica $u_{\vec{k},\nu}(\vec{r})$ em ondas planas:

$$u_{\vec{k},\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} c_{\vec{k},\nu}(\vec{G}); \quad (2.75)$$

nas quais \vec{G} são vetores no espaço recíproco construídos como combinações lineares dos vetores \vec{b}_i e ω é o volume da célula primitiva. Para resolver essa equação é necessário uma soma sobre um número infinito de vetores \vec{G} , o que não é possível. O que se faz então é truncar esta soma,

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}, \quad (2.76)$$

o qual representa a energia cinética máxima das ondas planas. Quanto maior o valor de E_{cut} melhor fica a convergência do cálculo da energia total e das funções de onda eletrônicas. É interessante notar que, para a maioria dos casos, esta convergência não é linear, o que nos permite testá-la para diversos valores de E_{cut} , avaliando assim o grau de confiabilidade do cálculo em termos de convergência da expansão em ondas planas.

2.5 Pseudopotencial

A divisão do átomo pode ser feita da seguinte forma: região de valência, onde os elétrons estão ligados ao núcleo de forma mais afastada e a região do caroço, onde o núcleo e os elétrons estão fortemente ligados. Essa divisão resultou no método do pseudopotencial.

Através do método de ondas planas ortogonalizadas [42, 43], tem-se a redução no cálculo de estrutura eletrônica substituindo um problema que envolva os elétrons da região da valência e do caroço, por um cálculo que possua apenas os elétrons de valência. Os

pseudopotenciais mais utilizados nos cálculos da DFT são conhecidos como “pseudopotencial de norma conservada” [44–46] e o pseudopotencial *Ultrasoft* [47]. Outros métodos conhecidos são o APW (Augmented Plane Wave) [48], LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) [49] e o PAW (Projector Augmented Wave) [50,51], que foi utilizado na realização deste trabalho.

2.6 Aspectos Computacionais

Todos os cálculos deste trabalho, foram realizados com o código de simulação computacional VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [52–55]. O VASP é um dos melhores códigos computacionais utilizados em simulações de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [34], onde a resolução da equação de Kohn-Sham [35] é feita no espaço recíproco, tomando uma base de ondas planas (PAW – Projector Augmented-Wave [50]) para expandir as funções de onda. O potencial de troca-correlação foi descrito dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) [37–39]. A energia de corte (E_{cut}) para todos os sistemas foi de 400 eV. Todos os cálculos foram feitos com polarização de spin.

A zona de Brillouin foi mapeada por uma amostragem de pontos \vec{k} de 25x25x1. Para o cálculo da estrutura de bandas foram utilizados 80 pontos ao longo de cada direção. Os sistemas foram considerados relaxados quando todas as componentes das forças atuando sobre cada átomo fossem menores que 0,001 eV/Å e a convergência eletrônica foi obtida quando a diferença entre as energias obtidas em dois ciclos consecutivos fosse menor que 10^{-5} eV.

Para investigar a estabilidade dos sistemas, calculou-se a energia de coesão e de adsorção por átomo. O cálculo da energia de coesão é feito de acordo com a equação:

$$E_c = \frac{(E_{TS} - n_A E_A - n_B E_B)}{n_t} \quad (2.77)$$

onde E_{TS} , E_A e E_B são, respectivamente, a energia total do sistema, a energia do adsorbato isolado em seu estado fundamental para o primeiro átomo e a energia do estado fundamental

isolado para o segundo átomo, levando-se em conta a polarização dos spins, enquanto n_A e n_B são os números de átomos adsorvidos para os átomos A e B na célula unitária e n_t é o número total de átomos na célula unitária.

O cálculo da energia de adsorção é feito da seguinte forma:

$$E_{ad} = \frac{(E_{TS} - E_{graf} - E_{ads})}{n_{ad}} \quad (2.78)$$

onde E_{graf} é a energia total da folha de grafeno, E_{ads} é a energia do adsorbato isolado.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados das propriedades eletrônicas e estruturais da adsorção de elementos do grupo VI da tabela periódica (O, S, Se, Te) sobre o grafeno. Para analisar o efeito da adsorção desses elementos, inicialmente serão discutidas as propriedades estruturais e eletrônicas de uma folha de grafeno isolada. Posteriormente, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da adsorção de cada elemento estudado sobre uma folha de grafeno.

3.1 Propriedades Estruturais e Eletrônicas de uma Folha de Grafeno Isolada

As propriedades estruturais e eletrônicas de uma folha de grafeno foram calculadas utilizando uma célula hexagonal com dois átomos de carbono. Na Figura 3.1 é mostrada uma supercélula 4x4x1 da folha de grafeno, juntamente com alguns parâmetros estruturais, calculados neste trabalho. Como pode ser visto na figura 3.1, a distância C-C obtida concorda plenamente com os valores encontrados na literatura que é de 1,42 Å [1]. Com relação ao parâmetro de rede, foi testado o valor que minimizasse a energia do sistema (ver Figura 3.2). O valor obtido aqui foi de aproximadamente 2,47 Å o qual também concorda com valores disponíveis na literatura.

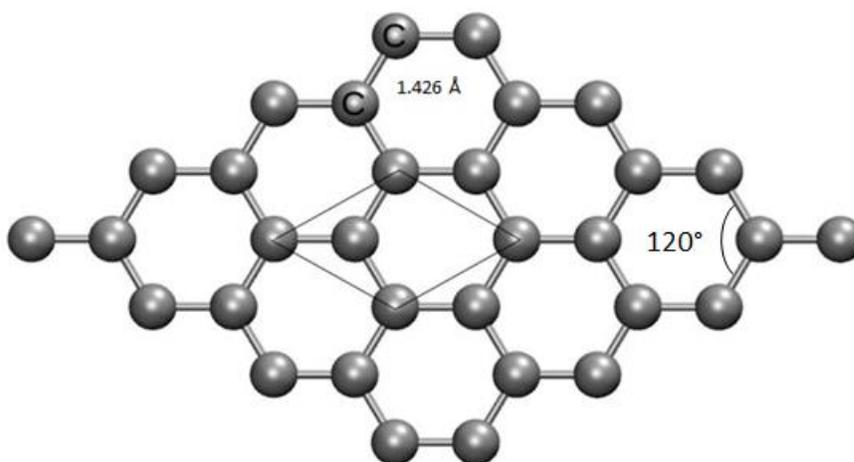


Figura 3.1: Vista superior da folha de grafeno, propagada quatro vezes em cada direção. A distância entre os átomos de carbono e o ângulo formado entre eles também estão indicados.

O grafeno é bem conhecido devido às suas propriedades, dentre as quais, destaca-se o fato de ser um semicondutor de gap nulo. Na Figura 3.3, é mostrado a DOS e a estrutura de bandas do grafeno e vemos que o resultado obtido está em pleno acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [56]. Por exemplo, pode-se observar que a banda de valência e a banda de condução se tocam no ponto K de Dirac, que é onde se localiza o nível de Fermi, o qual faz a separação entre os estados ocupados e vazios.

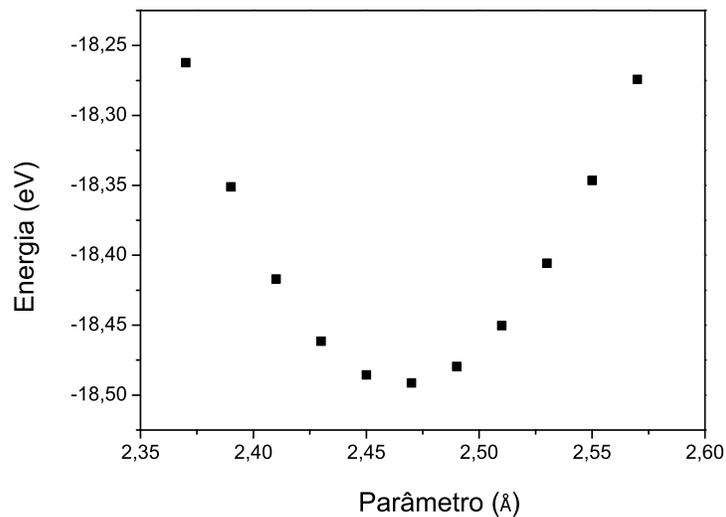


Figura 3.2: Energia total versus o parâmetro de rede para o grafeno.

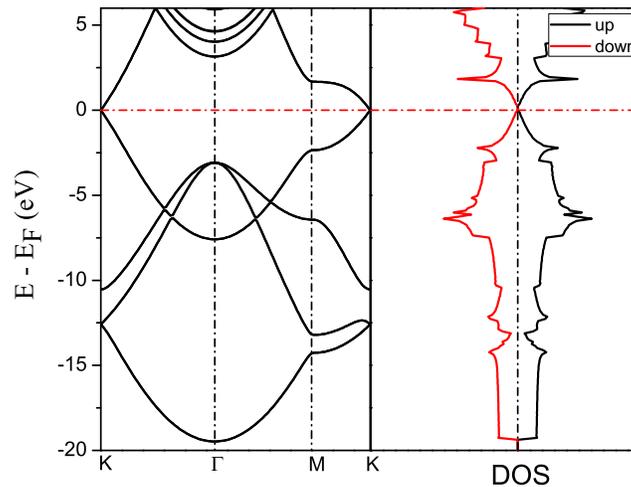


Figura 3.3: Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados. O zero na energia indica o nível de Fermi.

3.2 Calcogêneos Adsorvidos numa Folha de Grafeno

3.2.1 Propriedades Estruturais

Depois de um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas com a folha de grafeno limpa, fez-se um estudo da folha de grafeno funcionalizada, no qual foi inserido átomos da família VI da tabela periódica (calcogêneos). Todos os sistemas, possuem 4 átomos na célula unitária, Ad-grafeno, onde Ad corresponde aos átomos de oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Estes átomos foram colocados alternadamente em cada lado da folha de grafeno, em posições *on top* relativamente aos átomos de carbono, ver figura 3.4.

Afim de evitar interações entre folhas de células adjacentes, verificamos a menor distância entre a caixa e as células imagens na direção \vec{z} . Sendo assim, como mostrado na figura 3.5, adotamos para todos os sistemas um valor de 18 Å. O primeiro sistema estudado, foi com o átomo de oxigênio, O-grafeno. Após o processo de relaxação, o valor do parâmetro de rede que minimiza a energia total do sistema é de aproximadamente 2,76 Å e o valor do vácuo é de aproximadamente 49,68 Å. Os valores dos demais parâmetros de rede são

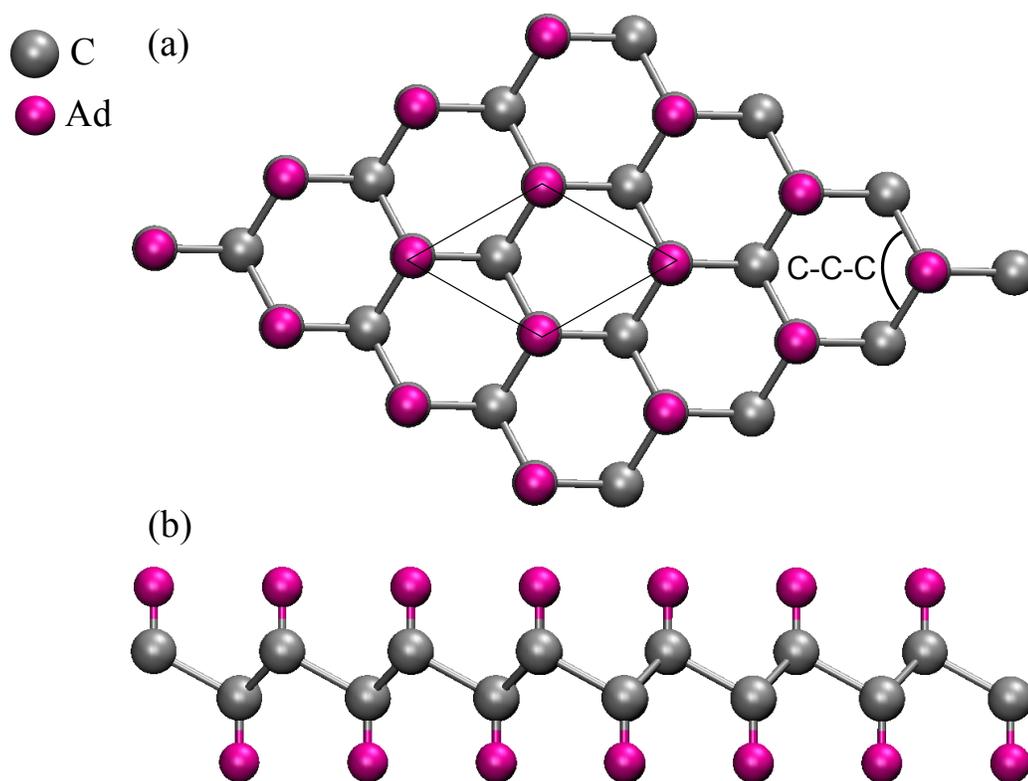


Figura 3.4: (a) Vista superior e (b) lateral de uma célula primitiva propagada 4 vezes em cada direção. A imagem mostrada corresponde à configuração inicial (não relaxada) de todos os sistemas estudados com átomos adsorvidos. A cor cinza representa os átomos de carbono e a cor “magenta” representa os adsorbatos Ad = O, S, Se ou Te sobre a folha de grafeno. Os comprimentos de ligação e os ângulos estão indicados na Tabela 3.1.

mostrados na tabela 3.1 e na figura 3.2.1.

Após o processo de relaxação, observou-se que os átomos de carbono e oxigênio formam uma ligação, causando uma distorção na folha de grafeno. Essa distorção trata-se de uma distância quando saem do plano após a relaxação na célula unitária, chamada de “buckling” (representado na tabela 3.1 como C_h) cujo o valor foi de 0,314 Å. O tamanho da ligação entre o adsorbato e o átomo de carbono foi de 1,20 Å o que caracteriza um processo de quimiossorção. Devido à distorção causada pela presença do adsorbato, houve um enfraquecimento da ligação C-C. Este enfraquecimento pôde ser constatado quando comparado a distância C-C deste sistema (1,81 Å) com a mesma distância de uma folha isolada de grafeno,

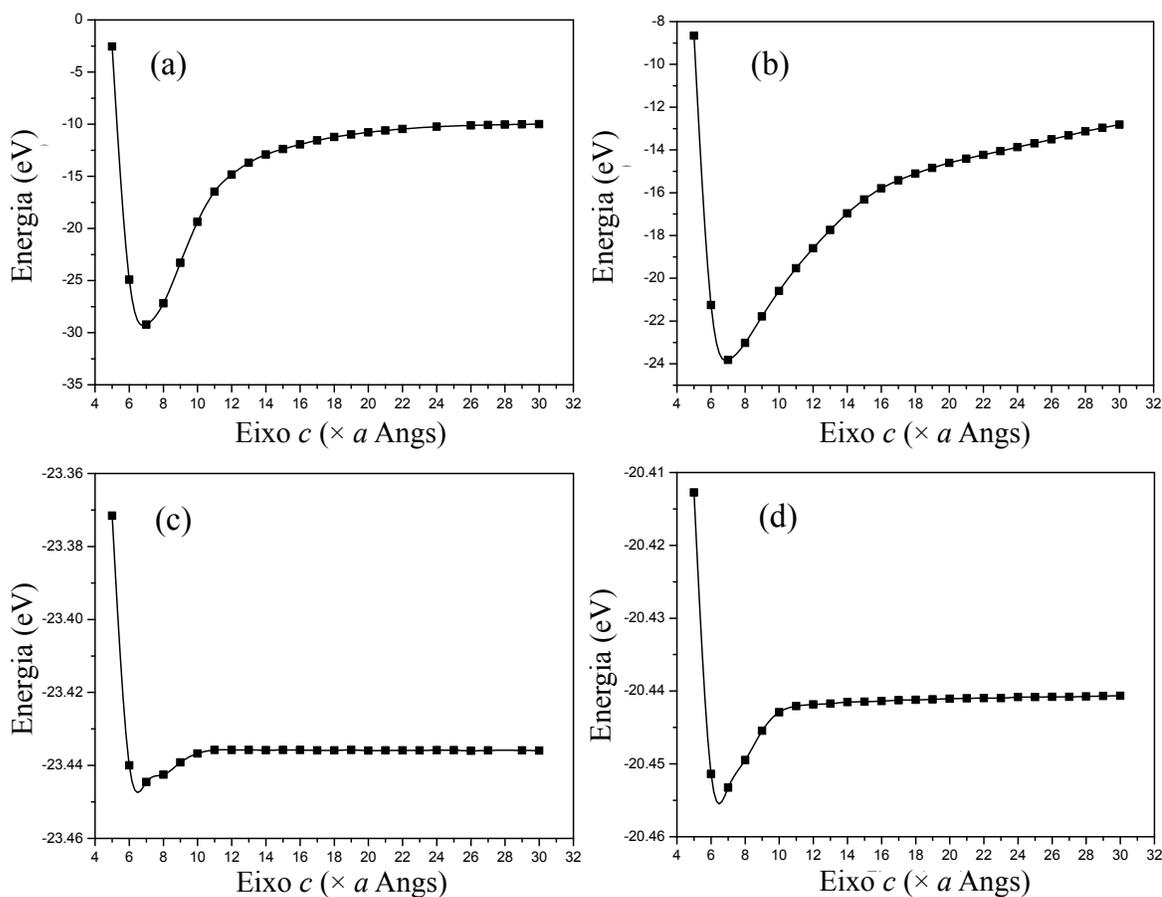


Figura 3.5: Gráfico da energia total do sistema em função da menor distância entre a caixa e as células imagens na direção z , para os sistemas com a adsorção de átomos de: (a) oxigênio; (b) enxofre; (c) selênio e (d) telúrio.

que é de $1,42 \text{ \AA}$. Neste mesmo sistema, o ângulo formado entre as ligações C-C-C é de $99,04^\circ$, e o ângulo O-C-C é $118,56^\circ$. Os ângulos C-C-C são distorcidos de uma hibridização sp^2 para um valor próximo a uma hibridização sp^3 , uma vez que o valor de uma hibridização sp^3 ideal é $109,47^\circ$. Observa-se que, com relação à folha isolada, há uma redução no ângulo formado entre C-C-C de aproximadamente 21° , o que é justificado pela formação de uma estrutura tipo “zig-zag”.

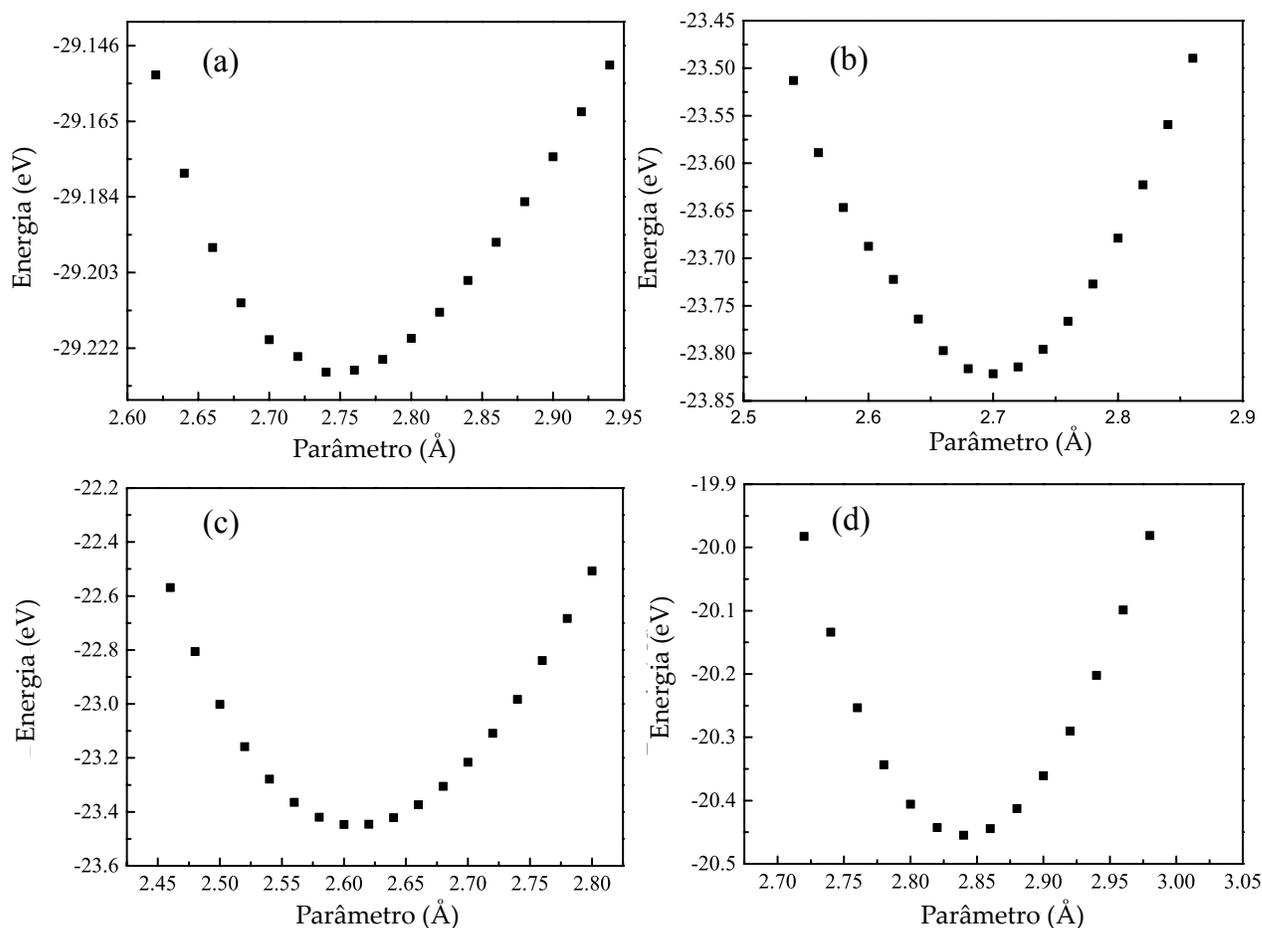


Figura 3.6: Energia total versus o parâmetro de rede para os sistemas com a adsorção de átomos de: (a) oxigênio; (b) enxofre; (c) selênio e (d) telúrio.

O segundo sistema estudado foi com os átomos de enxofre, S-grafeno, e adotou-se o mesmo procedimento do que no caso do oxigênio. Com a folha de grafeno planar, foram colocados os átomos de enxofre alternadamente, em posições *on top*. Após a relaxação, observou-se que não houve ligação entre os átomos de carbono e enxofre. A distância entre o carbono e o enxofre foi de aproximadamente 4,97 Å. Como a folha de grafeno estava numa forma planar, a presença do enxofre não consegue quebrar a ligação π para poder se ligar ao orbital p_z do carbono. Dessa forma, foi necessário inserir os átomos de carbono na forma “zigue-zague”, posição encontrada para o sistema O-grafeno, e relaxar o sistema. Após a relaxação, encontrou-se o melhor parâmetro que minimiza a energia total do sistema,

com um valor de 2,70 Å. Fazendo uma comparação com o sistema O-grafeno, tem-se que a distância entre os átomos de carbono é um pouco menor, com um valor de 1,64 Å, embora a distância do adsorbato e do átomo de carbono tenha aumentado, e o valor é de 1,80 Å. Para esse sistema, os ângulos C-C-C são 110,5°, e foram distorcidos para um valor próximo a uma hibridização sp^3 (109,47°), enquanto que o ângulo S-C-C é 108,42°. O deslocamento dos átomos de carbono para esse sistema (parâmetro C_h) é de de aproximadamente 0,192 Å.

Nos sistemas discutidos anteriormente, vimos que os mesmos formaram ligações entre os átomos de carbono e os átomos adsorvidos. Para os sistemas estudados com átomos de selênio e telúrio, Se-grafeno e Te-grafeno, percebemos que não há ligação entre os átomos de carbono e os átomos adsorvidos. Para os respectivos sistemas, fez-se o mesmo procedimento utilizado no caso do sistema S-grafeno e, mesmo assim, houve uma repulsão entre os átomos. O valor da distância entre o carbono e o selênio é de 4,76 Å, enquanto o valor entre o carbono e o telúrio foi de 5,03 Å. A distância C-C para o selênio é de 1,51 Å, um valor menor comparado aos sistemas em que ocorreram ligação, uma vez que o seu parâmetro de rede também diminuiu.

Para o caso do telúrio, percebemos que a distância C-C tem o valor de 1,65 Å, um valor próximo da ligação C-C encontrado no sistema S-grafeno (1,64 Å), mas que se torna coerente, uma vez que há um aumento no seu parâmetro de rede e por apresentar um tamanho de raio maior comparado aos outros átomos (ver a tabela 3.2 [57]). Essas menores distâncias entre os átomos de carbono tornam as respectivas ligações mais fortes do que para os sistemas com oxigênio e enxofre (em que ocorreram ligação), o que dificulta a polarização das núvens eletrônicas dos átomos de carbono na presença dos átomos adsorvidos, tornando mais difícil a formação das ligações covalentes entre os átomos de carbono e os adsorvatos. Como não há ligação covalente, a repulsão entre estas núvens eletrônicas tende a afastá-los da folha de grafeno, mas que em certo momento é contrabalanceada pelas forças de van der Waals fazendo com que os átomos do adsorbato atinjam as suas posições de equilíbrio. Mas, não usamos a correção de van der Waals no nosso trabalho, além de fugir do nosso interesse, sabe-se que muitos códigos usados atualmente baseados na DFT, não permitem tratar as interações de Van der Waals de forma apropriada [58].

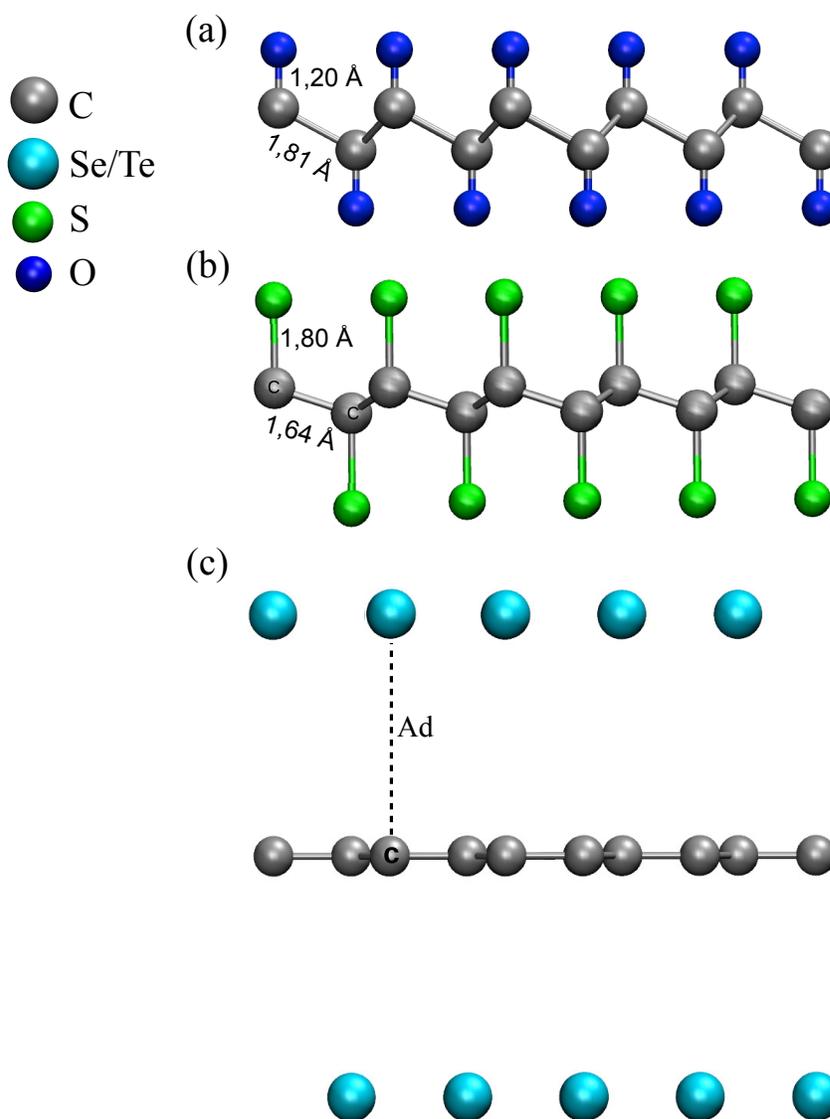


Figura 3.7: Vista lateral das estruturas otimizadas para os sistemas com a adsorção de átomos de: (a) oxigênio; (b) enxofre e (c) selênio/telúrio.

É importante ressaltar que a folha de grafeno para esses casos não sofre distorção, o que pode ser observado na figura 4.7(c) quanto pelo valor do “buckling” (definido como C_h na tabela 3.1) e pelos valores dos ângulos C-C-C, como estão indicados na tabela 3.1. Existem na literatura trabalhos com a adsorção de alguns elementos da tabela periódica sobre o grafeno. Um exemplo é com a adsorção do grupo dos halogêneos no grafeno [21]. Alguns desses átomos, depois do sistema relaxado, também se afastam da folha de grafeno, não tendo distorção entre os átomos de carbono. Um exemplo da referência citada é o bromo, após o

Tabela 3.1: Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede (a), distância dos átomos de carbono ao plano (C_h), distância mínima entre os átomos de carbono (d_{C-C}), distância mínima entre os átomos adsorvidos e os átomos de carbono (d_{Ad-C}), ângulo entre os átomos de carbono (C-C-C) e ângulo entre os átomos adsorvidos com átomos de carbono (Ad-C-C).

Sistema-Ad	$a(\text{Å})$	$C_h(\text{Å})$	$d_{C-C}(\text{Å})$	$d_{Ad-C}(\text{Å})$	Ad-C-C (Graus)	C-C-C (Graus)
Grafeno	2,47	0,000	1,43	-	-	120,00
Grafeno-O	2,76	0,314	1,81	1,20	118,56	99,04
Grafeno-S	2,70	0,192	1,64	1,80	108,42	110,50
Grafeno-Se	2,62	0,000	1,51	4,76	-	120,00
Grafeno-Te	2,85	0,000	1,65	5,03	-	120,00

processo de relaxação, o valor do seu parâmetro de rede foi maior comparado ao valor do parâmetro de rede encontrado para o sistema Se-grafeno, com uma diferença de 0,06 Å e, consequentemente, um maior valor para a distância entre os átomos de carbono. Porém, a distância entre o adsorbato e o átomo de carbono foi maior para o caso Se-grafeno.

A fim de discutir a estabilidade dos sistemas, calculou-se as energias de coesão e de adsorção através das equações (2.77) e (2.78) e os valores estão indicados na tabela 3.3. Analisando a energia de coesão, temos que, para todos os sistemas com os átomos adsorvidos, o sistema O-grafeno é o mais favorável energeticamente. Contudo, a folha de grafeno isolada é ainda o mais favorável de todos. Foi observado que o valor das energias de coesão aumentam à medida que o número atômico do adsorbato também aumenta. Novamente, fazendo uma comparação com o trabalho da referência citada [21], temos que a energia de coesão do sistema com o oxigênio adsorvido na folha de grafeno é mais favorável do que o sistema F-grafeno. Para o sistema Se-grafeno, em que não houve ligação, o sistema é mais favorável comparado mais uma vez ao Br-grafeno.

Tabela 3.2: Valores dos raios atômico, covalente e de Van der Waals dos átomos de carbono, oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e hidrogênio em angstrom [57].

Átomos	r_{atm} (Å)	r_{cov} (Å)	r_{vdW} (Å)
Carbono	0,70	0,77	1,70
Oxigênio	0,60	0,66	1,50
Enxofre	1,00	1,04	1,85
Selênio	1,20	1,17	2,00
Telúrio	1,40	1,37	2,20
Hidrogênio	0,53	0,30	1,40

Tabela 3.3: Energia de coesão por átomo, Energia de adsorção por átomo e Energia de adsorção por célula unitária.

Sistema-Ad	$E_{coh}/\text{átomo}$ (eV)	$E_{ad}/\text{célula}$ (eV)	$E_{ad}/\text{átomo}$ (eV)
Grafeno	-7,939	-	-
Grafeno-O	-5,869	-4,584	-2,292
Grafeno-S	-4,861	-2,223	-1,112
Grafeno-Se	-4,817	-2,086	-1,043
Grafeno-Te	-4,125	-0,645	-0,323

3.2.2 Propriedades Eletrônicas

A estrutura de bandas e a densidade de estados eletrônicos indicam que todos os sistemas apresentam um comportamento metálico, pois algumas bandas cruzam a linha de Fermi e estão representados pelos gráficos da imagem 3.8. Os gráficos da LDOS (Local Density of States-LDOS) figura 3.9 e nos gráficos da densidade de estados projetada (PDOS - Projected Density of States) figura 3.10 mostram a contribuição dos orbitais s e p para todos os sistemas estudados. No sistema O-grafeno, mostrado no gráfico da figura 3.10 (a), é possível observar que a maior contribuição para a banda de valência parcialmente preenchida e para a banda de condução vem dos orbitais p do átomo de oxigênio e existe uma contribuição bem pequena dos outros átomos. No gráfico (b), sistema S-grafeno, a banda de valência também está parcialmente preenchida e a maior contribuição vem dos orbitais p dos átomos de enxofre e é o que acontece para nos sistema Se-grafeno e Te-grafeno, mostrado nas imagens (c) e (d), onde a maior contribuição vem dos orbitais p dos átomos de selênio e telúrio, respectivamente. Percebe-se que existe coerência nesses gráficos, pois os átomos adsorvidos apresentam um maior número de elétrons na camada de valência.

Buscando um melhor entendimento das ligações entre os átomos, calculou-se a transferência de carga entre os átomos utilizando a Análise de Bader [59,60]. Na tabela 3.4, tem-se os valores estimados que nos dão uma idéia de como a distribuição de carga está sendo feita na ligação. Para o sistema O-grafeno observa-se que há uma transferência de carga dos átomos de carbono de $0,890 e^-$ para os átomos de oxigênio. Para o sistema S-grafeno, diferente do sistema com oxigênio, a transferência ocorre dos átomos de enxofre de aproximadamente $0,084 e^-$ para os átomos de carbono. Para o sistema Se-grafeno, existe uma maior troca de carga entre os átomos de carbono, enquanto para os átomos de selênio existe uma troca muito pequena ($0,003 e^-$), um valor quase desprezível. Como era de se esperar, para o sistema Te-grafeno, há também uma pequena troca entre os átomos de carbono e um valor quase desprezível com os átomos de telúrio.

Foram feitas imagens de uma isosuperfície da densidade de carga com as bandas que estão parcialmente preenchidas, temos que para o sistema O-grafeno, imagens da figura 3.11, as bandas estão parcialmente preenchidas, as cargas estão distribuídas na banda de valência

e na banda de condução. Nas imagens da figura 3.12, que representam o sistema S-grafeno, temos que na primeira imagem existe uma ligação covalente entre o átomo de carbono e o de enxofre, enquanto na segunda imagem tem-se a presença de um orbital não-ligante. No sistema Se-grafeno, imagens da figura 3.13, tem-se basicamente as ligações do carbono e observa-se que os átomos de selênio formam ligações entre eles, dando a “impressão” de que a folha de grafeno estabiliza a folha de selênio. Por fim, as imagens da figura 3.14, que representam o sistema Te-grafeno, mostram claramente os átomos afastados sem nenhuma ligação entre eles.

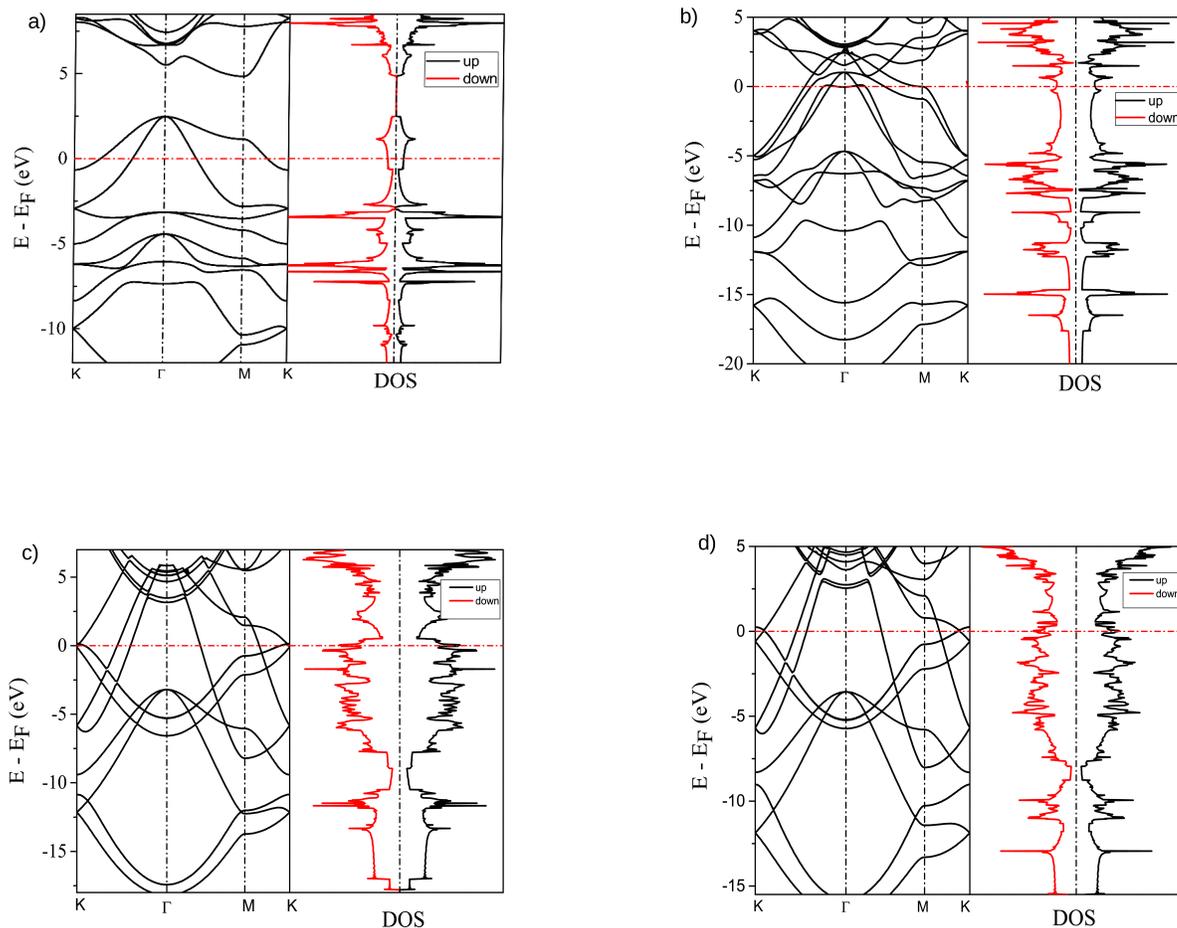


Figura 3.8: Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade de estados para todos os sistemas estudados (O, S, Se e Te). O zero na energia indica o nível de Fermi.

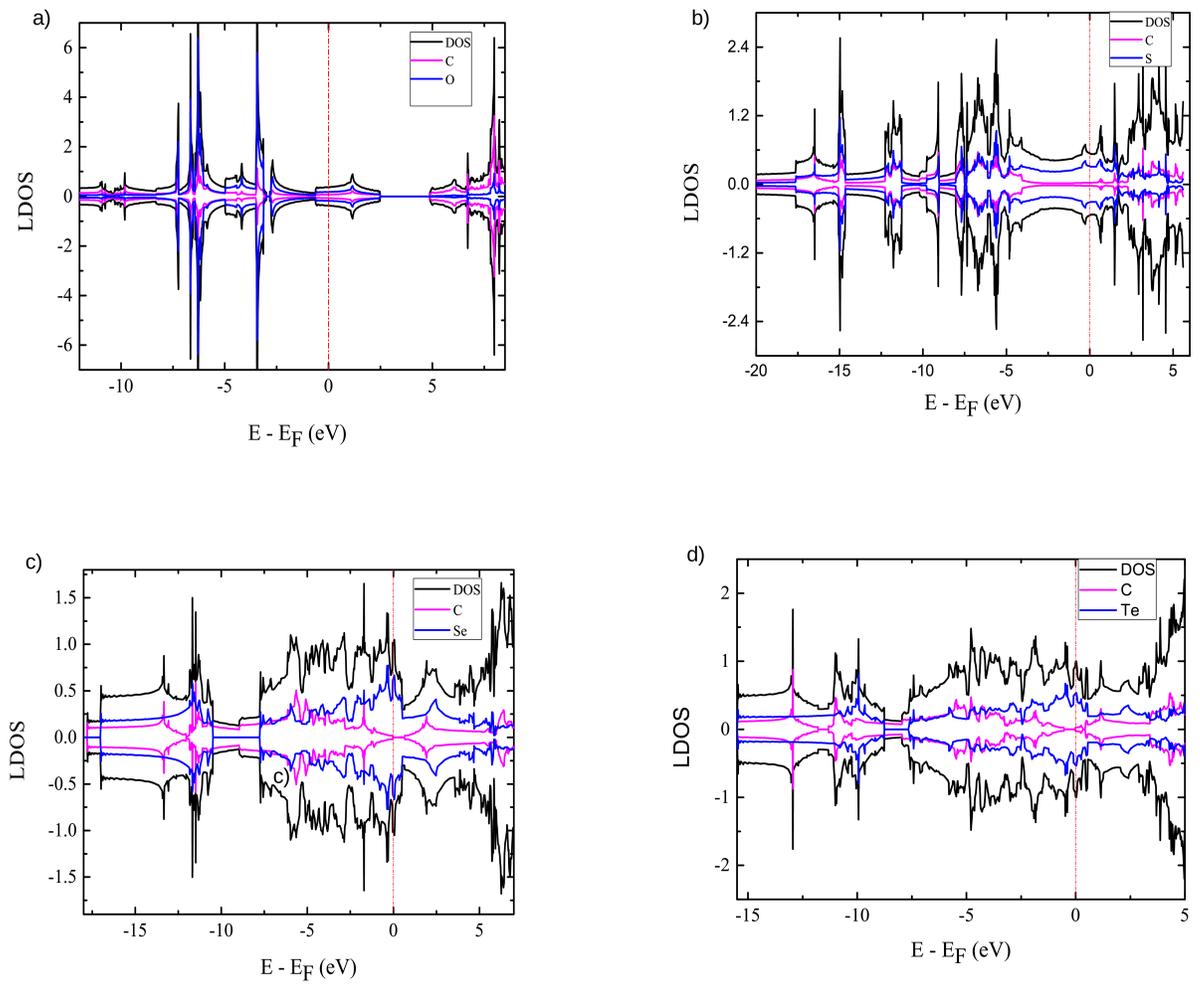


Figura 3.9: DOS e LDOS para todos os sistemas estudados. A linha preta representa a DOS total, a linha “rosa” representa a contribuição dos átomos de C, a linha “azul” representa a contribuição dos átomos de O, S, Se e Te respectivamente.

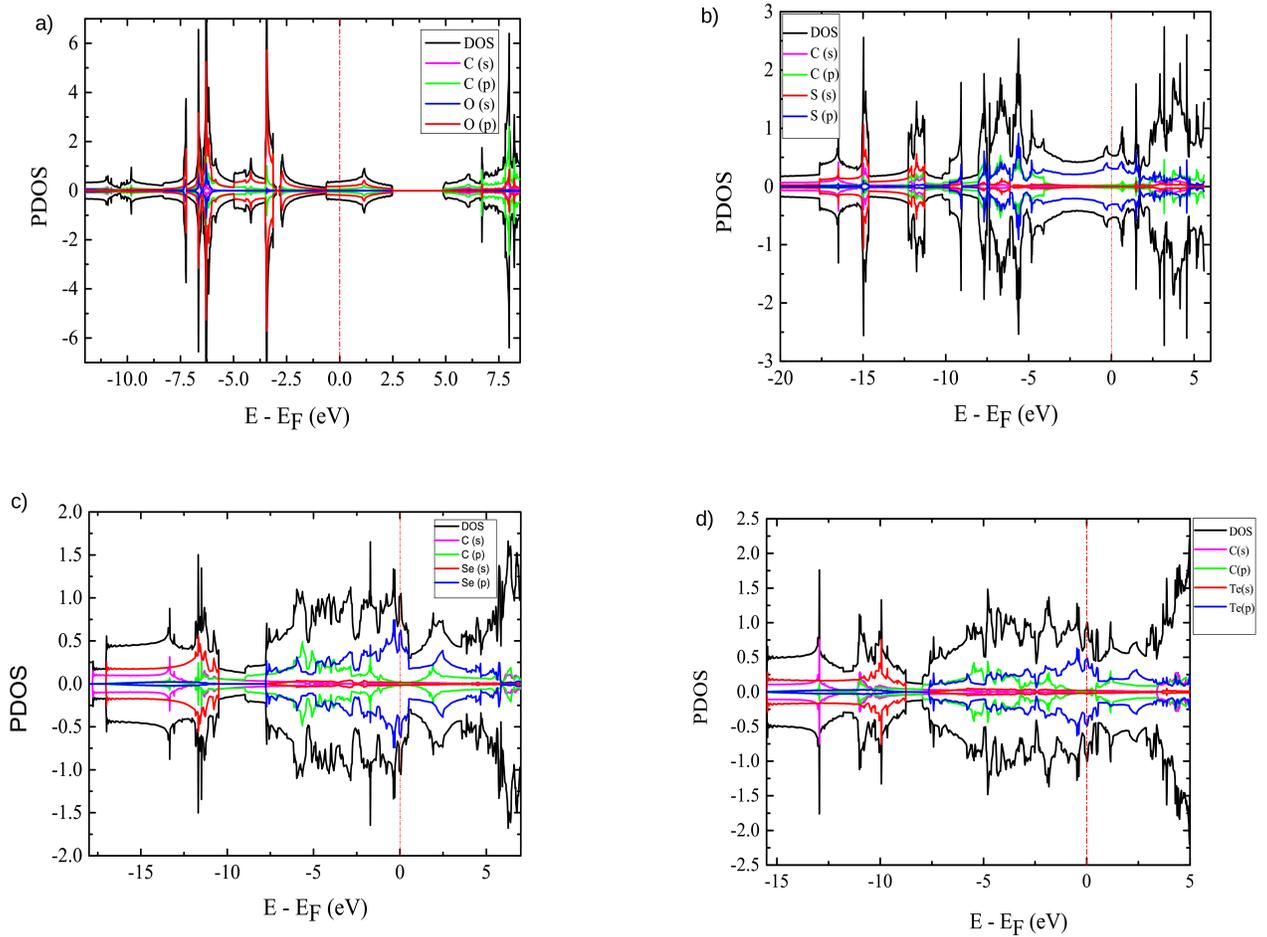


Figura 3.10: DOS e PDOS para todos os sistemas estudados. A linha preta representa a DOS total do sistema, a linha com a cor “rosa” e “verde claro” é a DOS projetada nos orbitais s e p dos átomos de carbono, a linha com a cor “vermelha” e “azul” é DOS projetada nos orbitais s e p dos átomos adsorvidos (O, S, Se e Te).

Tabela 3.4: Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos do sistema estudado (TC), onde Ad_1 e Ad_2 representam os átomos de O, S, Se e Te, respectivamente.

	TC - (C_1)	TC - (C_2)	TC - (Ad_1)	TC - (Ad_2)
O-grafeno	+0,895	+0,885	-0,890	-0,890
S-grafeno	-0,086	-0,083	+0,084	+0,085
Se-grafeno	-0,188	+0,195	-0,003	-0,003
Te-grafeno	-0,041	+0,029	+0,006	+0,006

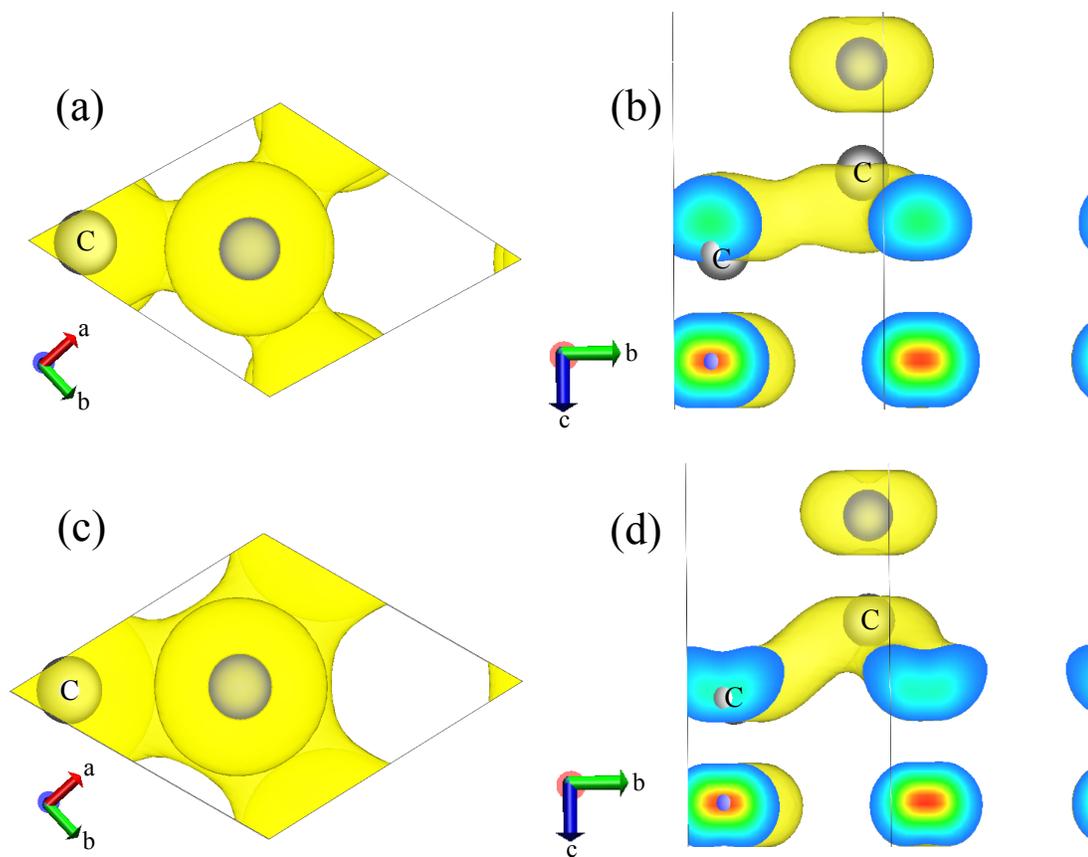


Figura 3.11: Densidade de carga parcial do sistema O-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.

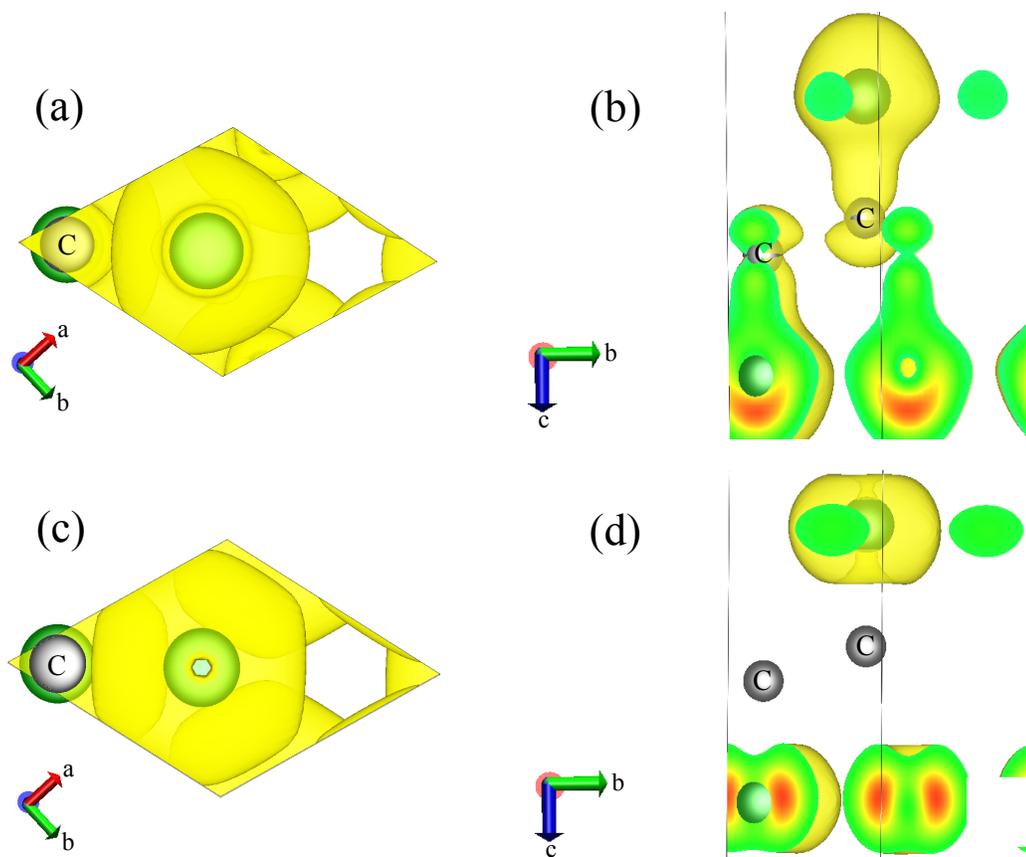


Figura 3.12: Densidade de carga parcial do sistema S-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.

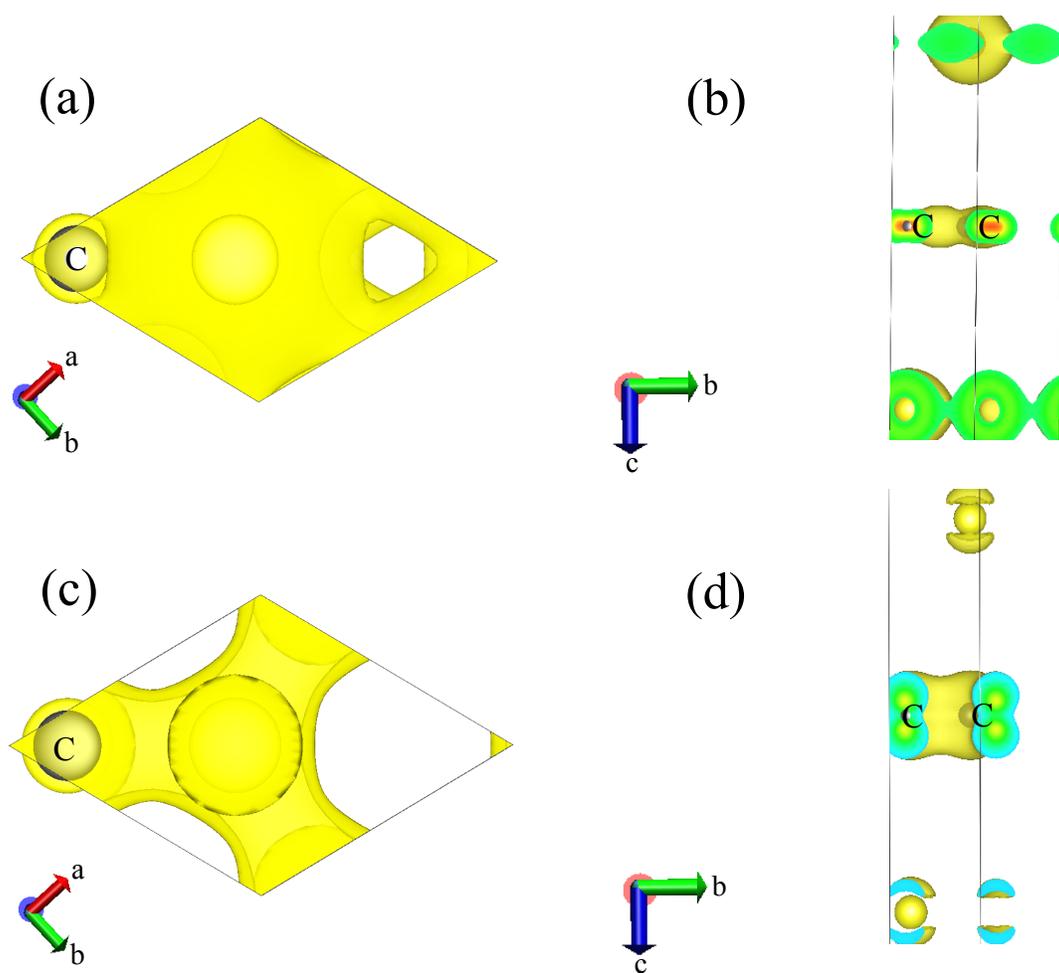


Figura 3.13: Densidade de carga parcial do sistema Se-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.

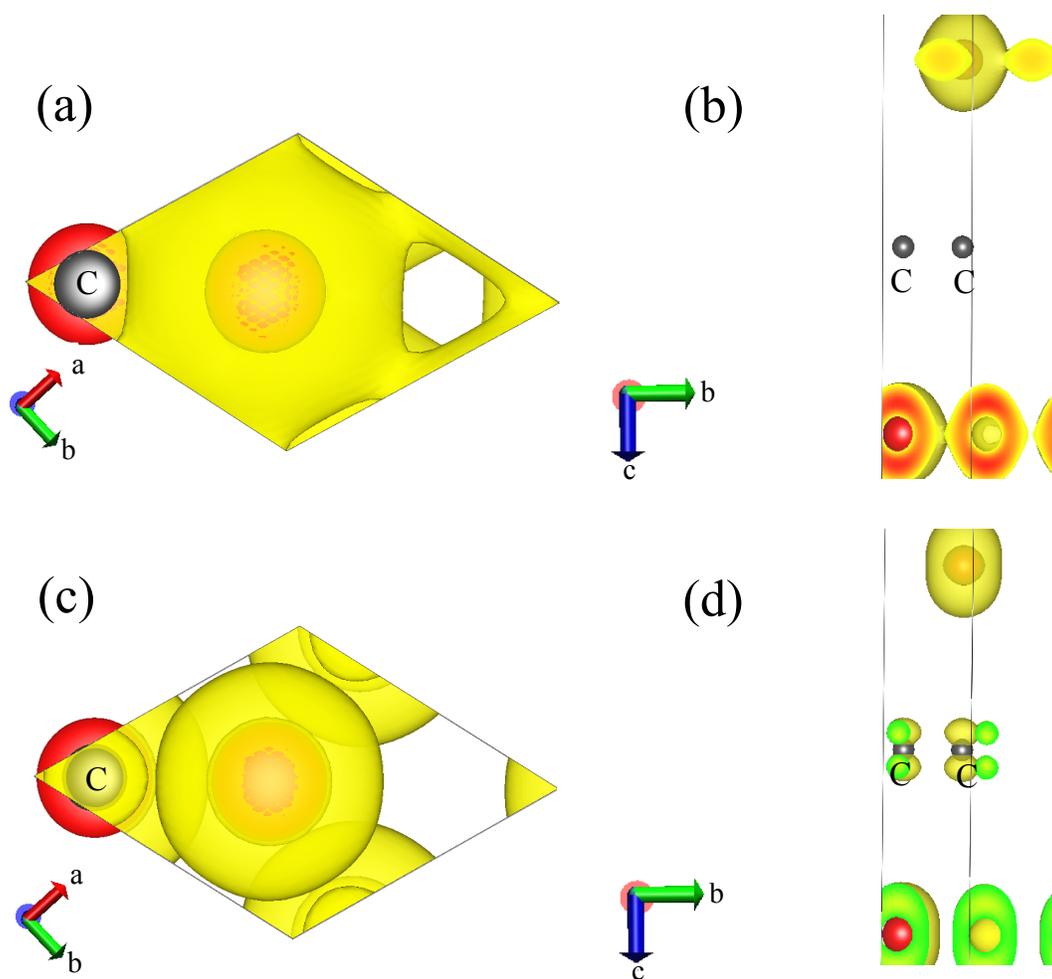


Figura 3.14: Densidade de carga parcial do sistema Te-grafeno na máxima banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na mínima banda de condução.

3.3 Sistema OH-Grafeno

Depois de um estudo com os calcogêneos adsorvidos no grafeno, fez-se o estudo da inserção de átomos de hidrogênio, colocados próximo dos átomos de oxigênio. Nesse trabalho, utilizamos o sistema O-grafeno, que foi discutido anteriormente, na posição relaxada e inserimos átomos de hidrogênio. Após a relaxação dos átomos, o parâmetro de rede que minimiza a energia total encontrado para esse sistema foi de 2,69 Å. Percebe-se que houve uma redução no parâmetro de rede comparando com o sistema que possuía apenas átomos de carbono e oxigênio, uma diferença de 0,07 Å.

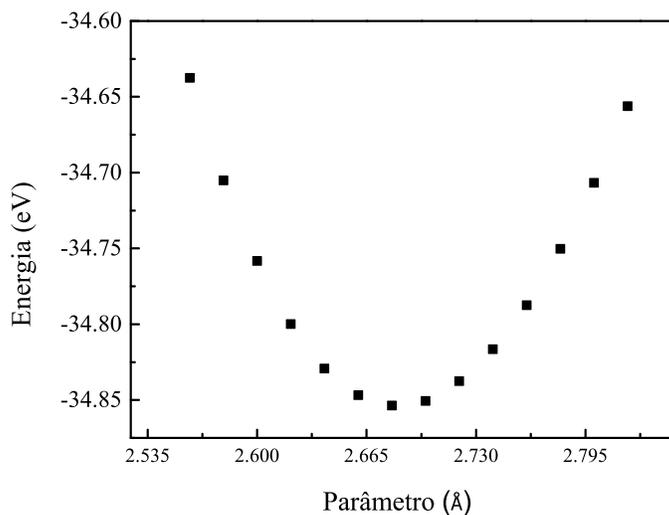


Figura 3.15: Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema OH-Grafeno.

Observa-se que após a relaxação, os átomos estabelecem uma ligação covalente e causam uma distorção na folha de grafeno, cujo valor do “buckling” foi de 0,192 Å. A distância entre os átomos de carbono foi de aproximadamente 1,61 Å, uma distância menor comparado ao sistema apenas com a adsorção do oxigênio. A distância entre o átomos de carbono e oxigênio para este sistema é maior, com um valor de 1,43 Å, o que mostra que a presença do hidrogênio causou um aumento da ligação entre o carbono e oxigênio. Por fim, a distância entre o hidrogênio e o oxigênio foi de 0,99 Å. O ângulo formado entre os átomos de carbono tem um valor de 110,46°, enquanto o valor C-O-H é de 108,9°, o que mostra que esses valores estão próximos daqueles preditos para uma hibridização sp^3 . Os demais valores estão

indicados na tabela 3.5.

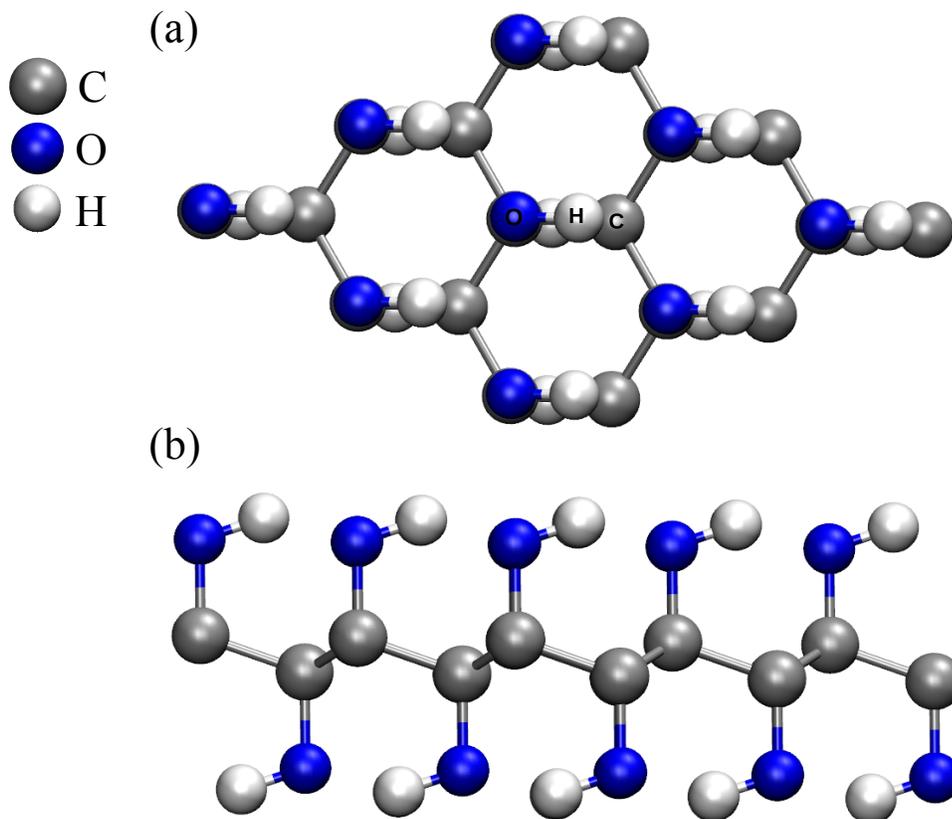


Figura 3.16: Vista superior e lateral do sistema grafeno-O-2H. Os átomos de carbono estão representados pela cor cinza, os átomos de oxigênio pela cor azul, e os átomos de hidrogênio por um cinza mais claro. Os valores dos comprimentos de ligação e ângulos então indicados na tabela 3.5.

A energia de coesão e de adsorção para esse sistema estão indicados na tabela 3.6. Na tabela estão sendo considerados os valores da energia de coesão por átomos pesados, em que foram considerados apenas os átomos de carbono e oxigênio e a energia de coesão considerando todos os átomos da célula unitária. Tem-se que a energia de coesão por átomos pesados tem o valor de $-8,127$ eV, sendo uma energia mais favorável energeticamente comparado ao sistema O-grafeno.

A estrutura de banda e densidade de estados, representada na figura 3.17, indicam que o sistema é um semicondutor de *gap* direto de $2,164$ eV. Observa-se que o sistema O-grafeno apresenta um comportamento metálico, o que caracteriza a inserção do hi-

drogênio no sistema causou uma abertura no *gap*, isso por que as duas ligações pendentes que existiam nos átomos de oxigênio foram ocupadas, tornando os orbitais preenchidos.

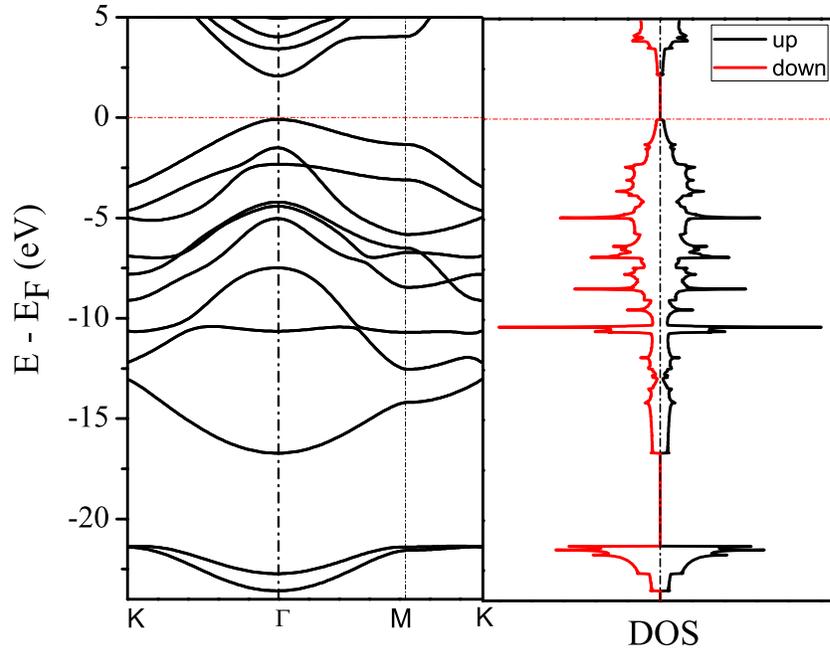


Figura 3.17: Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi.

O gráfico da Figura 3.18 e 3.19 mostram a LDOS e PDOS dos orbitais *s* e *p*, dos átomos de C, O e H presentes na célula unitária considerada. Percebe-se que o orbital *p* do átomo de oxigênio contribui mais para a banda de valência enquanto o orbital *p* do átomos de carbono tem uma maior contribuição para a banda de condução. Na tabela 3.6, tem-se a transferência de carga utilizando o método de Bader. Observa-se que a transferência é feita dos átomos de carbono e hidrogênio para os átomos de oxigênio. Nas imagens da figura 3.20, temos a densidade de carga parcial para a máxima banda de valência e para a mínima banda de condução que está de acordo com o gráfico da 3.19, mostrando uma maior concentração dos átomos de oxigênio para a banda de valência e para a banda de condução uma maior concentração dos átomos de carbono.

Tabela 3.5: Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede (a), distância mínima entre os átomos de carbono (d_{C-C}), distância mínima entre os átomos de oxigênio e os átomos de carbono (d_{O-C}), distância mínima entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, ângulo entre os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio (C-O-H) e ângulo entre os átomos átomos de carbono (C-C-C).

Sistema-Ad	a (Å)	d_{C-C} (Å)	d_{O-C} (Å)	d_{O-H} (Å)	C-O-H (Graus)	C-C-C (Graus)
Grafeno-OH	2,69	1,61	1,43	0,99	108,09	110,46

Tabela 3.6: Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária.

Sistema	TC - C ₁	TC - C ₂	TC - O ₁	TC - O ₂	TC - H ₁	TC - H ₂
OH2	+0,508	+0,497	-1,194	-1,666	+0,674	+0,681

Tabela 3.7: Energia de coesão por átomos pesados, Energia de coesão, Energia de adsorção por átomo e Energia de adsorção por célula unitária.

Sistema	$E_{coh}/\text{átomo}_{pes}$ (eV)	$E_{coh}/\text{átomo}$ (eV)	$E_{ad}/\text{célula}$ (eV)	$E_{ad}/\text{átomo}$ (eV)
OH	-8,127	-5,048	-5,696	-2,848

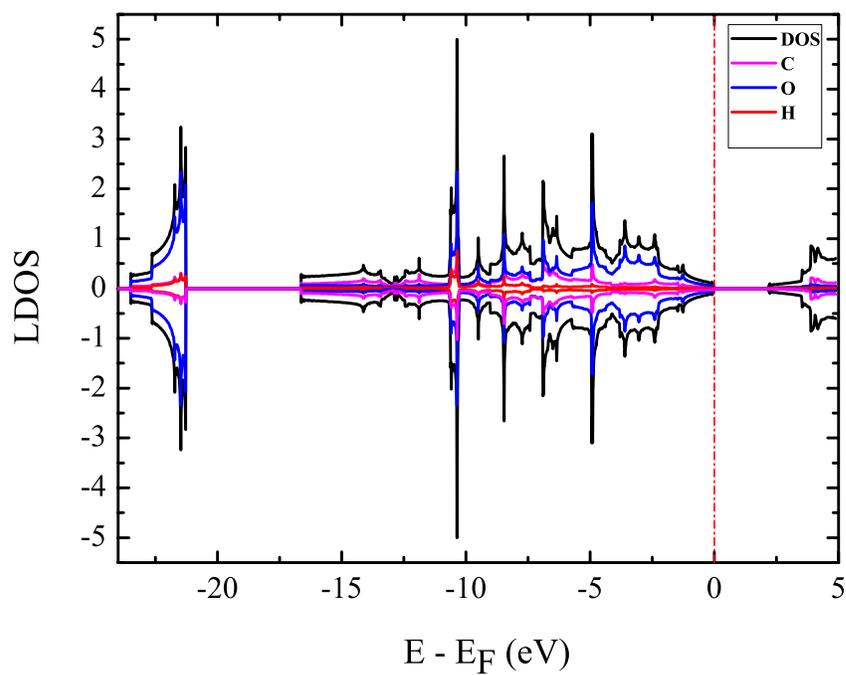


Figura 3.18: DOS e LDOS do sistema OH-grafeno. A linha preta representa a DOS total, a linha rosa representa a contribuição dos átomos de C, a linha azul representa a contribuição dos átomos de O e a linha vermelha representa a contribuição dos átomos de H.

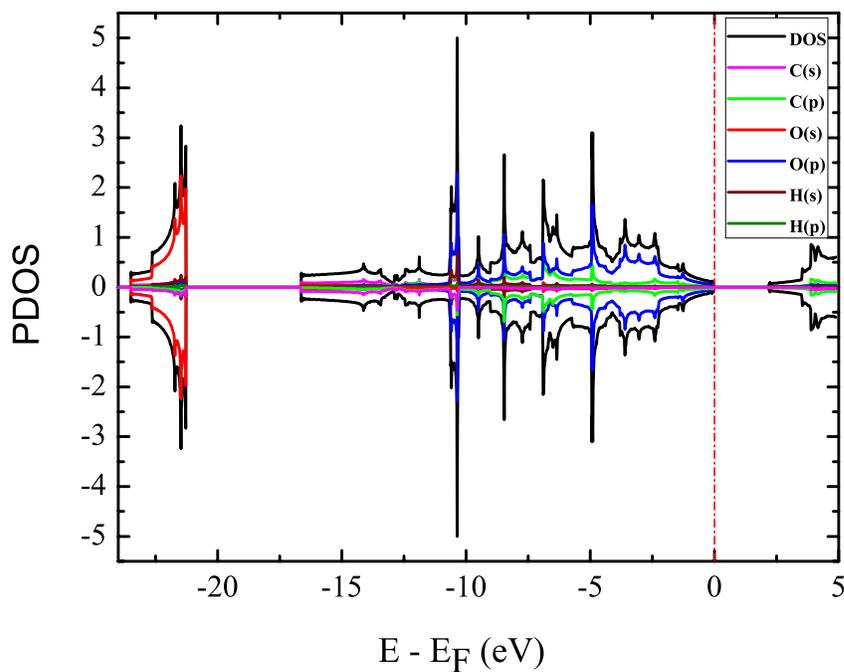


Figura 3.19: DOS e PDOS do sistema OH-grafeno. A linha preta representa a DOS total do sistema, a linha com a cor “rosa” e “verde claro” é a DOS projetada nos orbitais s e p dos átomos de carbono, a linha com a cor “vermelha” e “azul” é DOS projetada nos orbitais s e p dos átomos de oxigênio e as cores “marron” e “verde escuro” é a DOS projetada nos orbitais s e p dos átomos de hidrogênio.

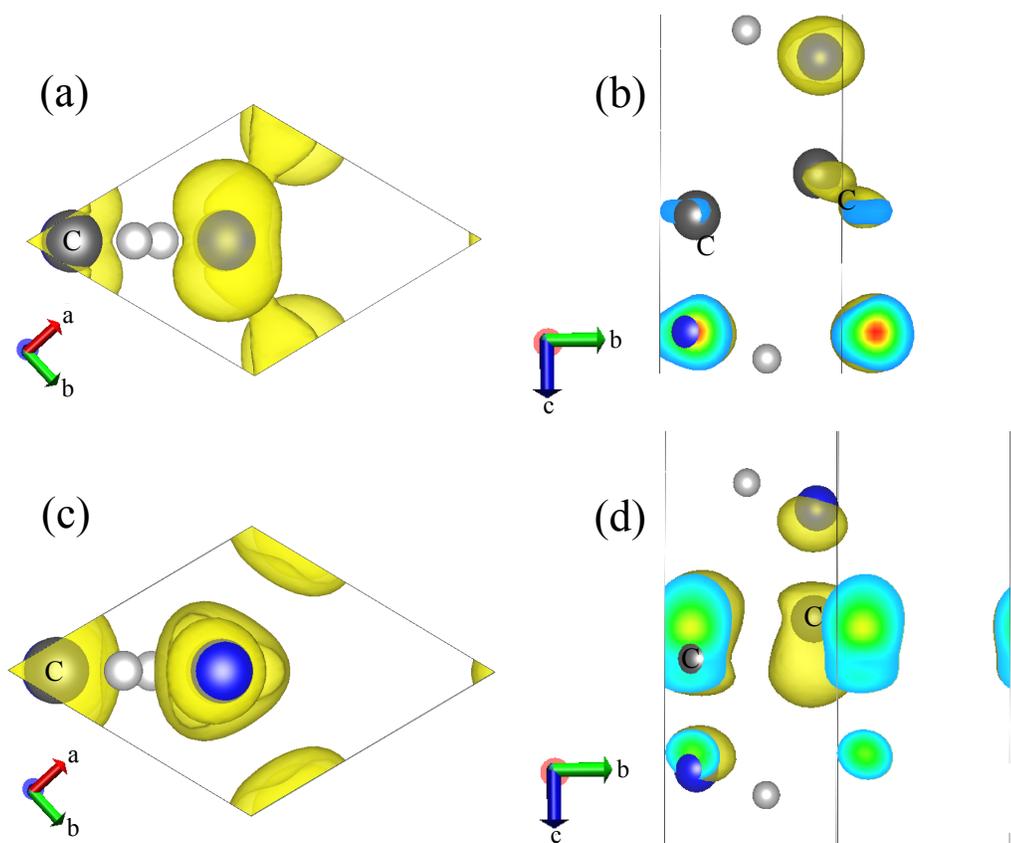


Figura 3.20: Densidade de carga parcial do sistema OH-grafeno na banda de valência. (a) Vista superior e (b) Vista lateral; (c) Vista superior e (d) Vista lateral na banda de condução.

Capítulo 4

Conclusão

No presente trabalho, foi investigado a adsorção de átomos de oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e hidrogênio sobre uma folha de grafeno. No caso dos átomos do grupo dos calcogêneos, foram colocados na posição *on top* de cada átomo de carbono da folha de grafeno, um átomo do adsorbato, de maneira alternada, em ambos os lados da folha de grafeno. Com o átomo de hidrogênio, utilizamos o sistema com átomos de carbono e oxigênio, e colocamos, numa posição em cima dos oxigênios, em ambos os lados da folha de grafeno.

Para o sistema O-grafeno, observou-se que os átomos de carbono e oxigênio formam uma ligação e causam uma distorção na folha de grafeno com um valor de 0,314 Å. A presença do adsorbato causou um enfraquecimento da ligação carbono-carbono, porém a distância entre o adsorbato e o átomo de carbono formam uma ligação covalente. Os ângulos C-C-C são distorcidos para um valor próximo a uma hibridização sp^3 . O cálculo da transferência de carga feito pela análise de Bader mostraram uma transferência de carga dos átomos de carbono para os átomos de oxigênio. No sistema S-grafeno, os átomos de carbono formam uma ligação com um valor de 1,64 Å, embora aconteça um enfraquecimento entre o átomo de carbono e o adsorbato. Nesse sistema a transferência de carga ocorre dos átomos de enxofre para os átomos de carbono.

Para os sistemas Se-grafeno e Te-grafeno, percebe-se uma diferença comparado aos outros sistemas estudados. Os átomos de carbono do grafeno permanecem em suas hibri-

dizações sp^2 , mantendo o aspecto planar da folha, e não realizam ligações covalentes com os adsorbatos. A transferência de carga ocorre entre os átomos de carbono, enquanto há uma troca muito pequena entre os adsorbatos. Analisando a energia de coesão, temos que para todos os sistemas estudados com os átomos adsorvidos, o sistema O-grafeno é o mais favorável energeticamente, com um valor de -5,869 eV. A estrutura de bandas e densidade de estados indicam que todos os sistemas apresentam um comportamento metálico, pois algumas bandas cruzam a linha de Fermi.

No sistema OH-grafeno, a distorção na folha de grafeno foi de 0,192 Å. O ângulo formado entre os átomos de carbono mostra que esses valores estão próximos daqueles preditos para uma hibridização sp^3 . A energia de coesão por átomos pesados tem um valor de -8,127 eV. A estrutura de banda e densidade de estados indicam que o sistema é um semicondutor de *gap* direto de 2,164 eV, o que caracteriza que a presença do hidrogênio causa essa abertura de *gap*. Observa-se que a transferência de carga é feita dos átomos de carbono e hidrogênio para os átomos de oxigênio.

Referências Bibliográficas

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(109), January 2009.
- [2] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, and Smalley R E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [3] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes. *Imperial College Press*, 1998.
- [5] R. B. Capaz and H. Chacham. Nanotubos e a nova era do carbono. *Ciência Hoje*, 33:21–27, 2003.
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183–191, 2007.
- [7] Mikhail I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Nature Materials*, 10:20–27, January–February 2007.
- [8] M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov. Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Communications*, 143:3–13, July 2007.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, October 2004.

- [10] Melinda Y., Han Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(206805), May 2007.
- [11] Yuliang Mao, Jianmei Yuan, and Jianxin Zhong. Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene. *J. Condens. Matter*, 20(115209), 2008.
- [12] Kevin T. Chan, J. B. Neaton, and Marvin L. Cohen. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Phys. Rev. B*, 77(235430), June 2008.
- [13] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters. Adsorption of h₂o, nh₃, co, no₂, and no on graphene: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 77(125416), March 2008.
- [14] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters. Paramagnetic adsorbates on graphene: A charge transfer analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 92(243125), 2008.
- [15] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters. Adsorption of small molecules on graphene. *Microelectronics Journal*, 40:860–862, 2009.
- [16] Jorge O. Sofo, Ajay S. Chaudhari, and Greg D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B*, 75(153401), April 2007.
- [17] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson. Chemical functionalization of graphene with defects. *Nano Letters*, 8(12):4373–4379, 2008.
- [18] Miwa R. H., Martins T. B, and Fazzio A. Hydrogen adsorption on boron doped graphene: an ab initio study. *Nanotechnology*, 19(15), 2008.
- [19] M.W.C. Dharma-wardana and Marek Z. Zgierski. Magnetism and structure at vacant lattice sites in graphene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(1):80–83, 2008.
- [20] Paulo V C Medeiros, F de Brito Mota, Artur J S Mascarenhas, and Caio M C de Castilho. Adsorption of monovalent metal atoms on graphene: a theoretical approach. *Nanotechnology*, 21(11), February 2010.

- [21] Paulo V C Medeiros, Artur J S Mascarenhas, F de Brito Mota, and Caio M C de Castilho. A dft study of halogen atoms adsorbed on graphene layers. *Nanotechnology*, 21(48), November 2010.
- [22] J. J. Alves da Silva. Adsorção de átomos alcalinos e halogêneos em superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios. *Mestrado em Física, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Curso de Pós Graduação em Física, Fortaleza*, Fevereiro 2008.
- [23] V. Ongun Özçelik, D. Kecik, E. Durgun, and S. Ciraci. Adsorption of group-iv elements on graphene, silicene, germanene, stanene: Dumbbell formation. *Physical Chemistry C*, 10, 2015.
- [24] Daniel B. Lawson and Erich J. Bereszaszy. Incremental oxidation of the surface of monolayer and bilayer graphene: A computational study. *Physica E*, 68:164–170, April 2015.
- [25] J. J. Hernández Rosas, R. E. Ramírez Gutiérrez, A. Escobedo-Morales, and Ernesto Chigo Anota. First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*, 17(5):1133–1139, August 2011.
- [26] Qing Peng and Suvranu De. Mechanical properties and instabilities of ordered graphene oxide c6o monolayers. *RSC Advances*, 3(46):24337–24344, October 2013.
- [27] M. Born and R. Oppenheimer. R. zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [28] M. Born and K. Huang. Dynamical theory of crystal lattice. *New York*, 1954.
- [29] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern quantum chemistry-introduction to advanced electronic structure theory. 2.ed. mineola. *New York: Dover Publishing*, 1996.
- [30] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà dell’atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6:602–607, 1927.

- [31] Vianna J D M, Fazzio A, and Canuto S. Teoria quântica de moléculas e sólidos. (*São Paulo: Ed. Livraria da Física*), 1, 2004.
- [32] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, January 1927.
- [33] E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 48(1-2):73–79, 1928.
- [34] P. Hohenberg and W. Khon. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864, November 1964.
- [35] W. Khon and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, November 1965.
- [36] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45:566, August 1980.
- [37] Perdew J P and Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12):8800–8802, June 1986.
- [38] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(16):6671, September 1992.
- [39] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48:4978, August 1993.
- [40] Perdew J P, Burke K, and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, October 1996.

- [41] Feynman R P. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4):340–343, August.
- [42] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(287), 1959.
- [43] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57:1169, 1940.
- [44] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, 26:4199, October 1982.
- [45] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43:1993, January 1991.
- [46] A. Zunger and M.L Cohen. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, 18(10):5449–5472, 1978.
- [47] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(7892), April 1990.
- [48] J. C. Slater. Wave functions in periodic potential. *J. Phys. C*, 13(846), 1936.
- [49] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12(3060), 1975.
- [50] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979, December 1994.
- [51] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59, 1758.
- [52] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1):558–561, January 1993.
- [53] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20):14251–14269, May 1994.

-
- [54] G. Kresse and J. Fürthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, March 1996.
- [55] G. Kresse and J. Fürthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186, October 1996.
- [56] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79(677), 2007.
- [57] W. Martienssen and H. Warlimont. Springer handbook of condensed matter and materials data. 2005.
- [58] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B.I. Lundqvist. Van der waals density functional for layered structures. *Physical Review Letters*, 91(12), 2003.
- [59] Richard F. W. Bader. Atoms in molecules: a quantum theory. *Oxford University Press, New York*, 1990.
- [60] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson, and Hannes Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36:354–360, 2006.