



Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Educação e Saúde

Unidade Acadêmica de Física e Matemática

Curso de Licenciatura em Física

Maycon da Silva Santos

Estudo da supercondutividade na bicamada de grafeno  
rotacionada e intercalada com carbono

Cuité – PB

Abril de 2022

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

Maycon da Silva Santos

## Estudo da supercondutividade na bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com carbono

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

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

Cuité – PB

Abril de 2022

S237e

Santos, Maycon da Silva.

Estudo da supercondutividade na bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com carbono. / Maycon da Silva Santos. - Cuité, 2022.

60 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier".

Referências.

1. Supercondutividade. 2. Supercondutividade - grafeno. 3. Átomo de carbono. 4. Teoria funcional da densidade. 5. SIESTA - código computacionais. 6. Energia de Fermi. 7. Grafeno. 8. Bicama de grafeno. I. Javier, Luis Alberto Terrazos. II. Título.

CDU 537.312.62(043)

Maycon da Silva Santos

Estudo da supercondutividade na bicamada de grafeno  
rotacionada e intercalada com carbono

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

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

Orientador – UFCG/CES

---

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão

Membro – UFCG/CES

---

Prof. Dr. José de Miranda Henrique Neto

Membro – UFCG/CES

---

Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros

Suplente – UFCG/CES

Cuité – PB

Abril de 2022

*Aos meus pais, Maria da Guia e Uzieli,  
pelo amor, confiança e motivação. E a todos  
que participaram da minha vida no decorrer  
dessa conquista.*

# Agradecimentos

Agradeço acima de tudo a Deus, o grande arquiteto do universo, que me permitiu conhecer um pouco desse mundo através da ciência.

Aos meus pais, Maria da Guia e Uzieli, que sempre depositaram esperança e motivaram-me no caminho dos estudos, sem eles eu não seria absolutamente nada. Aos meus irmãos Erik e Allan, que dividem comigo a honra de serem membros dessa família. A minha vó paterna Josefa Maria (Zefinha) que por anos morei com ela e me educou sempre para o caminho do bem. Aos meus avós maternos Luzia e Manoel (*in memoriam*), a eles dedico essa conquista por todos os ensinamentos recebidos.

Ao grande professor Luis, que me acolheu depois que eu fiquei “órfão” de orientador, e por meio da iniciação científica me ajudou, com extrema paciência e dedicação. A todos os professores da Física, Fábio, Nilton, Miranda, Clécio, Danyel, Jair, Pedro, Vera, Rafael, pelas horas dedicadas a mim e meus colegas de curso. A todos os outros professores paralelos, da química, matemática e educação, pelos grandiosos ensinamentos. Ao professor Pascoal, que como preceptor do programa Residência Pedagógica, me acolheu e agregou valores e lições de como ser um professor de excelência.

Aos meus colegas de turma, em especial os mais próximos, Gustavo, Luara, Paulo, Ketly, por todo o companheirismo. Em especial ao meu irmão Gustavo, que se tornou minha dupla inseparável de graduação.

Aos meus amigos da vida, João Victor, Túlio, Lukas, Henrique, e a tantos outros que não coloquei o nome aqui, que são como irmãos de sangue e sempre me acompanharam desde então.

A UFCCG e todos os funcionários que prestam serviços, em especial aos do campus Cuité, que é um campus acolhedor.

A todos os membros do LABMOL – CES, pelos compartilhamentos de pesquisa e reuniões em geral, que sempre agregaram valor.

“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas.

Para os cientistas, no final de toda reflexão.”

Max Karl Ernst Ludwig Planck

# Resumo

O grafeno é um alótropo do carbono que consiste de uma folha composta por átomos de carbono em uma rede hexagonal bidimensional, e com espessura de apenas um átomo. A bicamada de grafeno é um material puramente bidimensional e consiste no empilhamento de duas monocamadas de grafeno. Desde sua descoberta esse material vem sendo o foco de investigação de vários pesquisadores, motivados pelas excelentes propriedades físicas do material e seu promissor potencial para aplicações. Dentre estas variadas formas, temos a bicamada de grafeno rotacionada por um ângulo e intercalada com átomos, que foi objeto de estudo desta pesquisa. Inicialmente foi construída uma supercélula rotacionada por um ângulo de  $21,8^\circ$ . E utilizando a Teoria Funcional da Densidade (DFT) inserida nos códigos computacionais SIESTA. Foram calculadas as propriedades eletrônicas da estrutura com intercalação do átomo de carbono em três diferentes posições, bridge, top e hollow. Os resultados apontaram maior estabilidade no caso Bridge, e na densidade de estados observamos um pico na energia de Fermi, e presença de bandas flat na estrutura de bandas do material no nível de Fermi. Por fim, de acordo com a literatura (CODECIDO et al., 2019) essas características nos indicam uma possibilidade de que esse sistema seja um supercondutor.

Palavras-chave: Grafeno, supercondutividade, SIESTA.



# Abstract

Graphene is a carbon allotrope consisting of a sheet composed of carbon atoms in a two-dimensional hexagonal network, and with a thickness of only one atom. Two-layer graphene is a purely two-dimensional material and consists of two stacked graphene monolayers. Since its discovery, this material has been the focus of investigation by several researchers, motivated by the material's excellent physical properties and its promising potential for applications. Among these various forms, we have the graphene bilayer rotated by an angle and intercalated with atoms, which was the object of study of this research. Initially, a supercell rotated by an angle of  $21,8^\circ$  was constructed. And using Density Functional Theory (DFT) inserted into the SIESTA computer codes. The electronic properties of the structure with carbon atom intercalation in three different positions, bridge, top and hollow, were calculated. The results pointed out higher stability in the bridge case, and in the density of states we observed a peak at the Fermi energy, and presence of flat bands in the band structure of the material at the Fermi level. Finally, according to the literature (CODECIDO et al., 2019) these characteristics indicate us a possibility that this system is a superconductor.

Keywords: Graphene, superconductivity, SIESTA.

# Lista de Figuras

2.1 Sistema multieletrônico composto por elétrons de carga $e$ , posicionados em $\vec{r}$ ; e núcleos de carga $Ze$ , coordenados em $\vec{R}$ . . . . .	19
2.2 Esquemática das posições das partículas. . . . .	20
3.1 Algoritmo para as enésimas interações no procedimento auto consistente para resolver as equações de Kohn-Sham. . . . .	31
3.2 Ilustração de um átomo hipotético. . . . .	33
3.3 Esquema representativo do método do pseudopotencial. $V$ como potencial de todos os elétrons e $\phi$ orbital, são modificados para o pseudopotencial $V^{PS}$ e pseudo-orbital $\phi^{PS}$ no interior do raio de corte $r_c$ . . . . .	35
4.1 Diagrama ilustrativo da execução do código computacional SIESTA. . . . .	36
4.2 <i>Input</i> e <i>Output</i> do SIESTA. . . . .	38
4.3 Arquivo FDF de entrada da Bicamada de Grafeno Rotacionada. . . . .	39
5.1 Representação do movimento de par de elétrons no interior da rede cristalina. . . . .	42
5.2 Ilustração de dois dos tipos de empilhamentos. Na esquerda temos o empilhamento AA e a direita o empilhamento do tipo AB. . . . .	44
5.3 Representação da bicamada rotacionada, empilhamento e formação do padrão de moiré. . . . .	45
5.4 Representação dos vetores primitivos da bicamada de grafeno. . . . .	46
5.5 Cálculo da estrutura eletrônica para o ângulo $0,93^\circ$ com (A) a estrutura de bandas e (B) densidade de estados. . . . .	48
6.1 Ilustração das três diferentes formas de intercalação entre as monocamadas de grafeno. . . . .	50
6.2 Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de $21,8^\circ$ com os vetores da célula unitária de Moiré. . . . .	51

6.3 Forma das três supercélulas trabalhadas, respectivamente <i>Bridge, Hollow e Top</i> . . . . .	51
6.4 Densidade de Estados para o modo de intercalação Bridge. . . . .	52
6.5 Densidade de Estados para o modo de intercalação Hollow. . . . .	53
6.6 Densidade de Estados para o modo de intercalação Top. . . . .	53
6.7 Gráfico de estrutura de Bandas para o modo de intercalação Bridge. . . . .	54
6.8 Gráfico de estrutura de Bandas para o modo de intercalação Hollow. . . . .	55
6.9 Gráfico de estrutura de Bandas para o modo de intercalação Top. . . . .	55

# Sumário

1. Introdução	11
1.1. Contexto histórico.	11
1.2. Supercondutividade.	12
1.3. Simulações computacionais.	13
1.4. Motivação do trabalho.	13
2. Problema de Muitos Corpos	15
2.1. A equação de Schrodinger.	15
2.2. O problema quântico de muitos corpos.	18
2.3. Aproximação de Born – Oppenheimer.	21
3. Teoria do Funcional da Densidade	24
3.1. O modelo de Thomas – Fermi.	24
3.2. Teoremas de Hohenberg – Kohn.	26
3.3. Equações de Kohn e Sham.	27
3.4. Potencial de troca e correlação.	31
3.5. Pseudopotencial.	32
4. SIESTA	36
4.1. Pseudopotencial no SIESTA.	40
5. Supercondutividade	41
5.1. Supercondutividade convencional.	41
5.1.1. Teoria BCS.	41

5.2. Supercondutividade não convencional.....	43
5.3. Supercondutividade na bicamada de grafeno rotacionada.....	
...44	
6. Resultados	50
6.1. Etapas de modelagem e simulação das supercélulas.....	51
6.2. Densidade de Estados.....	52
6.3. Estrutura de Bandas.....	54
7. Conclusão	57
Referências Bibliográficas	58

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 - Contexto Histórico

Com a proposta de Erwin Schrödinger (1887-1961) em 1926, que impôs uma equação que nos dava informações acerca do movimento das partículas, a física se revolucionou grandiosamente. Previamente, alguns fenômenos que eram observados não tinham explicações teóricas que sustentavam os mesmos, um dentre estes é a supercondutividade, que recebeu anos mais tarde uma explicação baseada na mecânica quântica, após trabalhos experimentais.

Apesar da equação de onda de Schrödinger ser eficaz, a mesma torna-se extremamente complexa de resolver analiticamente para sistemas de muitos corpos, tendo em vista que o principal caso de solução dessa equação é resolver o problema do átomo que contém apenas um elétron. Para os demais casos, faz-se necessário utilizar de aproximações que contornam esses problemas, e uma delas foi proposta por Max Born (1882-1970) e Robert Oppenheimer (1904-1967), que lida com os núcleos dos corpos estudados como objetos em repouso devido a sua velocidade em comparação com a do elétron.

Alguns anos depois, a área que tratava os problemas de muitos corpos, recebeu uma contribuição extremamente adotada em tempos atuais, apresentada pelos físicos Walter Kohn (1923-2016) e Pierre C. Hohenberg<sup>5</sup> (1934-2017), que desenvolveram dois teoremas pilares para a teoria funcional da densidade, que por sua vez, é uma das teorias mais bem aderidas pelo mundo. Apoiadas dos teoremas, há também as equações que são os alicerces da teoria funcional da densidade, conhecidas como equações de Kohn-Sham, que foram desenvolvidas por Walter Kohn e Lu Jeu Sham, que tratam os problemas de muitos corpos através de um processo autoconsistente.

Apesar da criação destas equações, o problema de muitos corpos carece de uma demanda de recursos, e pensando neste problema surgem as aproximações, com o intuito de favorecer a obtenção de resultados dos problemas em geral.

## 1.2 - Supercondutividade

Em um trabalho de natureza experimental, o físico Heike Kamerlingh Onnes se deparou com a façanha do mercúrio apresentar uma resistividade elétrica nula ao ser resfriado para uma certa temperatura (ONNES, 1911). Esse foi o trabalho precursor das investigações de um novo fenômeno até então ainda não observado na física, posteriormente conhecido como supercondutividade.

Como principal objetivo, esta área procura desenvolver aplicações de grande impacto no cotidiano da sociedade, pois intrinsecamente está relacionada com tudo que envolva condução de eletricidade. Caracterizada pela passagem de corrente elétrica sem perdas do efeito Joule, esse fenômeno pode tornar os transportes de energia extremamente eficientes.

Como progressão histórica, temos 5 prêmios Nobel na área nos anos, 1913, 1972, 1973, 1987 e 2003. Dentre estes, podemos destacar os laureados de 1972, que construíram uma teoria convincente que explicava o fenômeno da supercondutividade até então. Porém, com as pesquisas posteriores sugeriram outros materiais capazes de possuir a característica de supercondutor mesmo em temperaturas mais altas, tornando a teoria BCS obsoleta. E com o último prêmio citado tem-se as contribuições que propuseram outra linha e categoria dos supercondutores, chamados supercondutores não convencionais.

Mesmo com a ascensão da teoria BCS, não havia muito discernimento acerca de supercondutores que apresentavam características diferentes em suas transições de fase. Com os aparecimentos de novos tipos de supercondutores que não possuíam uma transição de fase iguais aos que existiam na época, eles foram segregados assim surgindo a divisão dos materiais supercondutores em duas grandes categorias, tendo a supercondutividade convencional, na qual materiais dessa categoria apresentavam uma transição de estado normal para o estado supercondutor e tinha como base a explicação da teoria BCS e os supercondutores não convencionais que apresentavam fases estranhas como no caso dos supercondutores de férmions pesados que apresentavam, além do estado supercondutor, um estado antiferromagnético, o que não era visto anteriormente em supercondutores.

Agora com a utilização da mecânica quântica, é possível estudar estes casos chamados não convencionais e até mesmo fazer previsões teóricas dos materiais estudados.

### 1.3 - Simulações Computacionais

Atualmente, a simulação computacional conquista cada vez mais espaço, por abranger diferentes técnicas e métodos teóricos para modelagem de estruturas cristalinas em geral. Baseando-se em pilares teóricos, é possível investigar e compreender a grande maioria das propriedades dos materiais, conhecendo apenas sua configuração, ou seja, seus átomos e como estão organizados. Este tipo de modelagem é feito utilizando cálculos de primeiros princípios, baseando-se na maioria dos casos na DFT.

A possibilidade de tratar grandes sistemas com alguns métodos de estrutura eletrônica de primeiros princípios abriu novas oportunidades em muitas disciplinas. O programa SIESTA é de código aberto e se tornou bastante popular, sendo cada vez mais utilizado por pesquisadores. O código foi utilizado no presente trabalho, utilizando a teoria do pseudopotencial, o programa permite diminuir os custos computacionais para a obtenção das propriedades investigadas, justificando a escolha do mesmo.

### 1.4 - Motivação do Trabalho

O grafeno é um alótropo de carbono, assim como o grafite, diamante, nanotubos de carbono, e fulerenos. Este material é extremamente forte, ultrafino, transparente, flexível e excelente como condutor de calor e eletricidade.

Descoberto no final de 2004, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, após os cientistas russos Andre Geim e Konstantin Novoselov observarem fragmentos presos em uma fita adesiva, usada para limpar a superfície de um bloco de grafite. Então, conhecer suas propriedades eletrônicas e estruturais, além de, modificá-las modestamente, nos permite a criação de uma enorme gama de nanodispositivos aplicáveis nas mais variadas áreas da ciência.



Neste trabalho vamos usar cálculos de primeiros princípios, baseando na teoria de pseudopotencial e aproximação GGA para o potencial de troca e correlação, que está baseado na DFT e intrínsecos no código computacional SIESTA, para estudar as propriedades eletrônicas da bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com carbono.

Didaticamente, serão abordados os seguintes tópicos nesta monografia:

- Capítulo 2: *Problema de Muitos Corpos*. Capítulo destinado a apresentar as aproximações acerca da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos.
- Capítulo 3: *Teoria do Funcional da Densidade*. É apresentado um dos métodos mais utilizados em cálculos de primeiros princípios para a descrição das propriedades dos materiais em seu estado fundamental.
- Capítulo 4: *Software de simulação SIESTA*. Descrição do software utilizado no sistema escolhido, e quais as propriedades que podem ser obtidas através do mesmo.
- Capítulo 5: *Supercondutividade*. Apresentado um breve contexto histórico e a separação da supercondutividade em dois grupos, por fim é retratada a bicamada de grafeno rotacionada.
- Capítulo 6: *Resultados*. Exposto os resultados e seus significados que fazem previsões acerca do material estudado.
- Capítulo 7: *Conclusão*. Apresentado a ultimação dos resultados e suas interpretações finais.

## Capítulo 2

### Problema de Muitos Corpos

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

#### 2.1 – A Equação de Schroedinger

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

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

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

Fazendo:

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

Onde separamos a parte temporal ( $t$ ), da parte espacial ( $\vec{r}$ ) na função de onda  $\psi(\vec{r}, t)$  da Eq. (2.1). Então, teremos:

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

Dividindo por  $\psi(\vec{r})T(t)$ , obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(\vec{r})} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

Agora, podemos notar que o lado direito da equação depende apenas de  $t$ , e o lado esquerdo depende apenas de  $\vec{r}$ . Concluímos que ambos são iguais a uma constante numérica  $k$ , dando origem a duas equações:

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

E

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = k \quad (2.6)$$

Resolvendo a Eq. (2.6), temos que separar  $T(t)$  e  $t$  dessa EDO de primeira ordem, utilizando os seguintes passos:

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{k}{i\hbar} dt \quad (2.7)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{k}{i\hbar} \int dt \quad (2.8)$$

$$\ln T - \ln T_0 = \frac{-ik}{\hbar} t \quad (2.9)$$

$$T = T_0 e^{\frac{-ik}{\hbar} t} \quad (2.10)$$

A partir disso, devemos investigar de que se trata a constante  $k$ . E basta fazer uma análise dimensional nos termos da exponencial da Eq. (2.10), que por sua vez, deve ser adimensional.

Temos então:

$$\left(\frac{ik}{\hbar} t\right) = \frac{[k]}{[J.s]} [s] \quad (2.11)$$

Então,

$$k = [J] \quad (2.12)$$

Concluimos então que a constante  $k$  trata-se da energia  $E$  do sistema. E com isso podemos escrever a Eq. (2.5) da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(\vec{r})} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E \quad (2.13)$$

Multiplicando-a por  $\phi(\vec{r})$ , obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Ou ainda

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Equação essa que é a *equação de Schrödinger independente do tempo*. As soluções da mesma descrevem as propriedades de um sistema e pode ser resolvida analiticamente para alguns sistemas específicos, como por exemplo, para o átomo de hidrogênio. Os elementos da equação são,  $E$ , que representa os autovalores de energia do sistema, que é o valor da energia descrita pelo estado  $\psi(\vec{r})$ . Do lado esquerdo, o primeiro termo entre colchetes representa a energia cinética do sistema e o segundo, a energia potencial referente.

Chamando

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.16)$$

Podemos simplificar a Eq. (2.15) de forma que:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.17)$$

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.18)$$

No qual  $\hat{V}$  é o operador energia potencial e  $\hat{T}$  é o operador associado a energia cinética do sistema.

## 2.2 – O Problema Quântico de Muitos Corpos

Para visualizar um sistema de muitos corpos, observemos inicialmente a Figura 2.1, onde temos um sistema constituído por  $n$  elétrons e  $N$  núcleos moleculares. Com isso, podemos reescrever a equação (2.2) para o presente caso como sendo:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.20)$$

Onde  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$  condiz com as coordenadas eletrônicas, e  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  às coordenadas nucleares.

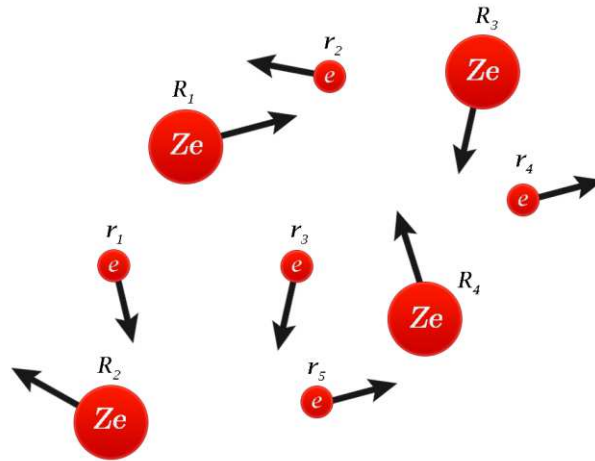


Figura 2.1 - Sistema multieletrônico composto por elétrons de carga  $e$ , posicionados em  $\vec{r}$ ; e núcleos de carga  $Ze$ , coordenados em  $\vec{R}$ .

Para um sistema quântico semelhante ao representado, a Eq. (2.20) torna-se:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.21)$$

Onde,  $\hat{T}_n$  representa a energia cinética dos núcleos atômicos;  $\hat{T}_e$  representa a energia cinética dos elétrons;  $\hat{V}_{nn}$  representa a energia potencial (de repulsão) entre os núcleos;

$\hat{V}_{ne}$  representa a energia potencial (de atração) entre núcleos e elétrons; e  $\hat{V}_{ee}$  representa a energia potencial (de repulsão) entre os elétrons. E por fim, os resultados considerando a figura 2.1, são:

$$\begin{aligned}\hat{T}_n &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \\ \hat{T}_e &= -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \\ \hat{V}_{nn} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \\ \hat{V}_{ne} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\end{aligned}\tag{2.22}$$

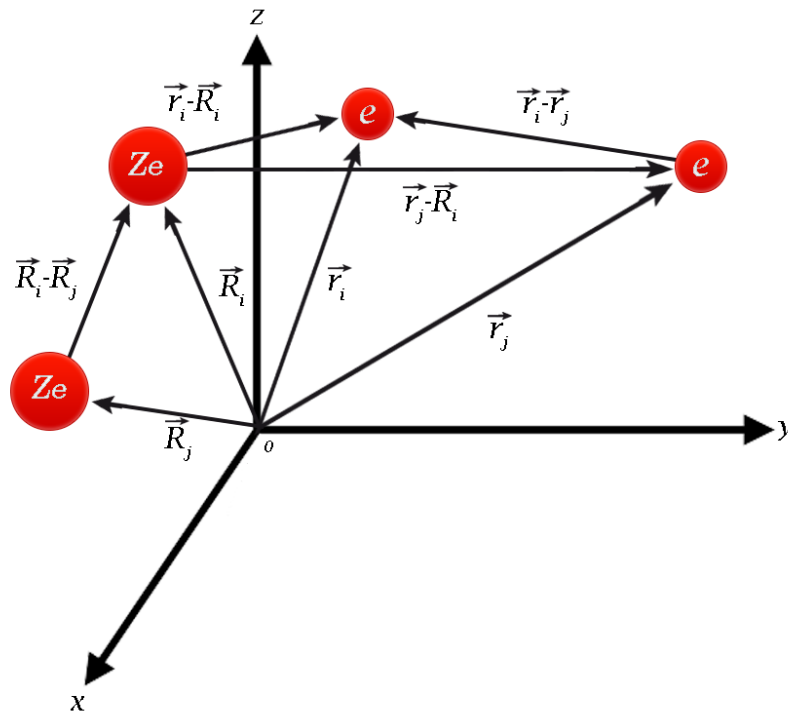


Figura 2.2 - Esquematização das posições das partículas.

Com estas cinco equações temos a formulação da Hamiltoniana de um sistema de muitos corpos descrito como a soma de todas as cinco, que substituindo a Eq. (2.22) na Eq. (2.21) obtemos:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = & - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \\ & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Que por sua vez, assim como a Eq. (2.22), obtemos:

$$\begin{aligned} E\phi(\vec{r}, \vec{R}) = & \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right. \\ & \left. + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

O hamiltoniano para a análise de muitos corpos, Eq. (2.23), não é exequível diretamente pela equação de Schrödinger. Com a existência destes empecilhos, podemos salientar o acoplamento entre o movimento eletrônico e nuclear. Então vamos dar ênfase à aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste basicamente em separar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Nos dando assim oportunidade de contornar a situação e obter resultados analíticos.

## 2.3 – Aproximação de Born – Oppenheimer

Voltando a observar a equação (2.23), percebemos a impossibilidade de resolvê-la analiticamente devido seus termos que aparecem no problema de muitos corpos interagentes. Então, baseando-se nessa premissa, Max Born e Oppenheimer desenvolveram uma aproximação que contorne este problema.



Foi publicada em 1927 a nova maneira de abordar o problema de muitos corpos, a qual se mostra eficiente considerando os núcleos fixos desde que os elétrons tenham velocidades muito maiores que um referencial fixo, considerando claro, a grande diferença de massa entre os núcleos e os elétrons (BORN; OPPENHEIMER, 1927). A grande ideia é que fixando os núcleos implica na nulidade no termo de energia cinética  $\hat{T}_n$ , além disso, a energia potencial de interação núcleo-núcleo é tratada como uma constante, diminuindo drasticamente as dificuldades de resolução.

Então, baseando nas afirmações anteriores a equação (2.8) toma a seguinte forma:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.10)$$

Utilizando a equação (2.7) torna-se:

$$\hat{H}_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{\vec{r}_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{nn} \quad (2.11)$$

A equação (2.10) é denominada de Hamiltoniano eletrônico, e a equação de Schrödinger independente da coordenada  $\vec{R}$  fica da forma:

$$\hat{H}_e \psi(\vec{r}) = E_e \psi(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Em que  $\psi(\vec{r})$  caracteriza a função de onda, e o termo  $E_e$  descreve a energia total dos elétrons do sistema.

Contudo, a aproximação de Born – Oppenheimer é significativa, pois, é possível descrever o desacoplamento da parte eletrônica da parte nuclear, onde escrevemos a função de onda total como um produto da função de onda dos núcleos pela função de onda dos elétrons, amenizando assim o problema o problema de muitos corpos

representado pelo hamiltoniano, que por sua vez é de grande complexidade uma solução para um sistema com tantas partículas envolvidas. Uma das maneiras de desviar-se dessa problemática é o uso da Teoria Funcional da Densidade (DFT), que contornam a atenção dada as funções de onda para a densidade eletrônica, levando em consideração os efeitos de troca e correlação do sistema, que abordaremos no próximo capítulo.

## Capítulo 3

### Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), se consolidou como um dos métodos mais utilizados, acerca de cálculos teóricos envolvendo sistema de muitos corpos. Iniciando em 1927, com os trabalhos produzidos por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi. O método popularizado como aproximação de Thomas-Fermi (THOMAS, 1927) (FERMI, 1927), apareceu com o propósito de explicar o comportamento da matéria a nível quântico, aportando-se de um novo traquejo de aproximação, a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , como variável fundamental do sistema.

A partir desse modelo de Thomas-Fermi, foram realizadas várias modificações e aprimoramentos. Considerados uns dos trabalhos mais importantes na área, Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), foram fundamentais para criação de dois teoremas, que consistem na base matemática para a Teoria Funcional da Densidade (DFT). Teoria essa que ameniza o esforço computacional e adiciona a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica.

#### 3.1 – O Modelo de Thomas-Fermi

Na área de estrutura eletrônica o modelo de Thomas-Fermi é um dos mais conceituados. Os trabalhos iniciais foram publicados independentemente por Thomas em 1927 (THOMAS, 1927) e Fermi em 1928 (FERMI, 1928), originando a elaboração que ficou conhecida como o *modelo de Thomas-Fermi*. O Modelo baseia-se em considerações estatísticas para o estado fundamental de átomos de muitos elétrons. Neste, os elétrons são tratados como um gás de Fermi no estado fundamental, contidos espacialmente por um potencial efetivo  $V_{ef}(\vec{r})$ , na forma

$$\begin{aligned} V_{ef}(\vec{r}) &\rightarrow 0 \text{ se } \vec{r} \rightarrow \infty, \\ V_{ef}(\vec{r}) &\rightarrow V_z \text{ se } \vec{r} \rightarrow 0, \end{aligned} \tag{3.1}$$

Onde  $V_z$  representa o potencial de carga nuclear.

O objetivo central do modelo de Thomas-Fermi é aprontar uma forma de calcular o potencial efetivo,  $V_{ef}(\vec{r})$ , e a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , usando o fato de a energia total ser expressa como

$$E = E_F + V_{ef}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Na qual  $E_F$  diz respeito à energia do gás de Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (3.3)$$

E o potencial efetivo, em unidades atômicas, é dado pela soma do potencial externo nuclear,  $V_{ext}(\vec{r})$ , e do potencial de Hartree (HARTREE, 1928):

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (3.4)$$

Substituindo a Eq. (3.3) na Eq. (3.2) obtemos  $\rho(\vec{r})$  para  $E > V_{ef}$ :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} + V_{ef}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

$$E - V_{ef}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (3.6)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} [E - V_{ef}(\vec{r})] = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [E - V_{ef}(\vec{r})]^{3/2} \quad (3.8)$$

Importante notar que, para  $E = V_{ef}$  temos  $\rho(\vec{r}) \rightarrow 0$ .

Este modelo não prediz as ligações químicas e as moléculas são instáveis, portanto, a teoria é exata apenas no limite de carga nuclear infinita. Em outras palavras, Thomas

e Fermi desinteressaram a troca e correlação entre os elétrons não interagentes. Visando isso, Paul Dirac adicionou um funcional local para os efeitos de troca para um gás de elétrons, originando o funcional  $E_{TFD}[\rho]$ , denominado de *funcional de Thomas-Fermi-Dirac*, dado por

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d^3r + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - C_X \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3r \quad (3.9)$$

Em que  $C_F$  é a constante de Fermi e  $C_X$  é uma constante conhecida como funcional de Dirac. As mesmas assumem os respectivos valores:

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad \text{e} \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (3.10)$$

Na Eq. (3.9) todos os termos da direita constituem respectivamente à aproximação local para a energia cinética, à contribuição do potencial externo, à energia de Hartree e ao funcional local para os efeitos de troca (obtido por Dirac).

O modelo de Thomas-Fermi sofreu inúmeras correções e aproximações com o passar do tempo, originando outros modelos e teorias correlacionadas. Entre estas, talvez a mais conhecida seja a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT), estabelecida a partir dos trabalhos de Pierre Hohenberg com Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e de Walter Kohn em companhia de Lu J. Sham (KOHN; SHAM, 1965).

## 3.2 - Teoremas de Hohenberg-Kohn

Pode-se afirmar que, a DFT com sua origem devido os trabalhos de Thomas-Fermi, só ganhou maior relevância após a publicação dos dois teoremas propostos por

Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964, ambos formam hoje a base fundamental para a DFT, os quais serão descritos a seguir (HOHENBERG; KOHN, 1964).

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

Em outras palavras, uma vez que o hamiltoniano é completamente determinado, a função de onda de muitos corpos para todos os estados, fundamental e excitados, é determinada. Logo, todas as propriedades dos sistemas são completamente determinadas se conhecermos a densidade do estado fundamental do sistema.

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

O funcional da energia é unicamente suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental do sistema. Então, os estados excitados do sistema devem ser obtidos de outra forma

Dessa forma, as formulações produzidas por Hohenberg e Kohn, são a base principal para a DFT, a qual trata da densidade eletrônica como um funcional, porém, ainda com a ausência de operadores escritos em termos das funções de densidade. Problema este que foi solucionado também por Kohn e seu aluno de doutorado Lu Jeu Sham, posteriormente conhecidas popularmente como equações de Kohn-Sham, que serão abordadas a seguir.

### 3.3 - Equações de Kohn e Sham

W. Kohn e seu aluno doutorando, Lu J. Sham, apresentaram em 1965, as equações que obtém a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema, que popularmente ficaram conhecidas e bem estabelecidas como Equações de Kohn-Sham.

As equações formuladas (KOHN, et al. 1965) acabam tornando-se as ferramentas principais para a DFT. Nas mesmas é considerada a ideia de não considerar um sistema com corpos interagentes, pelo contrário, são tratados como partículas livres, em outras

palavras, corpos não interagentes. Afirmado assim que, a densidade eletrônica para ambos os casos é igual, interagente ou não interagente.

Em prol das equações de Kohn-Sham, fez-se necessário que a energia cinética  $T[\rho]$  fosse dividida em duas partes. Obtendo então uma parte  $T_s[\rho]$  (energia cinética de partículas não interagentes) e  $U_c[\rho]$  (representando a correlação eletrônica). Outra coisa foi que a energia potencial de interação elétron-elétron,  $V_{ee}[\rho]$ , foi escrita como a soma de dois termos  $V_H[\rho]$  (conhecida como *energia de Hartree*, o termo representa a interação coulombiana entre os elétrons) e  $V_x[\rho]$  (interação de troca, chamada de *exchange*). Por fim, teremos:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho] \quad (3.11)$$

$$= \underbrace{T_s[\rho] + U_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{V_{ee}[\rho]} + V[\rho] \quad (3.12)$$

$$= T_s[\rho] + V_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.13)$$

O termo  $E_{xc}[\rho]$  da Eq. (3.13) é a energia de troca e correlação, dada por:

$$E_{xc}[\rho] = U_c[\rho] + V_x[\rho] \quad (3.14)$$

Então, através do processo de minimização da energia  $E[\rho]$  podemos encontrar a energia total do estado fundamental do sistema. Com o fato do vínculo de ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes, podemos fazer:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r}^3 = \delta_{ij} \quad (3.15)$$

Agora utilizando multiplicadores de lagrange,  $\varepsilon_i$ , combinando com a Eq. (3.14) e (3.15), chegamos na relação:

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} - \frac{\delta}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}^3 \right] = 0 \quad (3.16)$$

Desmembrando os termos da energia, obtemos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*[\vec{r}]} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}^3 \right] \quad (3.17)$$

Considerando que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e a energia cinética  $T_s[\rho]$  são dadas respectivamente por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^n \int \phi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (3.19)$$

E com alguns passos algébricos, obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.20)$$

Os termos da esquerda da Eq. (3.20) são:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) = t_s(\vec{r}) \quad (\text{energia cinética}), \quad (3.21)$$



$$\frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = v_H(\vec{r}) \quad (\text{energia de Hartree}), \quad (3.22)$$

$$\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{potencial externo}), \quad (3.23)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{potencial de troca e correlação}), \quad (3.24)$$

O potencial efetivo conhecido como *potencial de Kohn-Sham* é dado pela soma de (3.22), (3.23) e (3.24), na forma:

$$v_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.25)$$

Em que analogamente a Eq. (3.18),

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.26)$$

As equações (3.20), (3.25) e (3.26) recebem o nome de Equações de Kohn-Sham. Os termos  $\phi_i(\vec{r})$  e  $\epsilon_i$  são respectivamente rotulados como orbitais e autovalores de Kohn-Sham.

Com estas equações, torna-se possível conseguir a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes pela densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$ . Porém, é necessário saber a função de onda  $\phi(\vec{r})$  para resolvermos a equação (3.30), e por fim obtermos o potencial efetivo que depende da densidade eletrônica que por sua vez depende puramente da função de onda. E tudo isso faz-se necessidade de um processo de auto consistência que dispõe das soluções para as equações de Kohn-Sham.

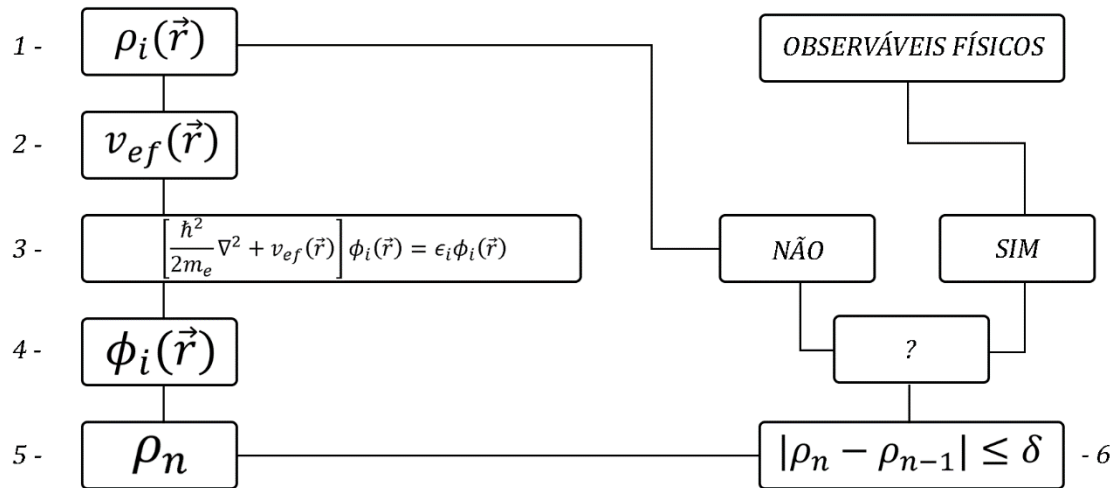


Figura 3.1 - Algoritmo para as  $n$ ésimas interações no procedimento auto consistente para resolver as equações de Kohn-Sham.

1 – Propõe-se um valor inicial  $\rho_i(\vec{r})$  para a densidade do estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ ;

2 – Constrói-se o potencial efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$ ;

3 – Resolve-se a Eq. (3.20) determinando orbitais de Kohn-Sham,  $\phi_i(\vec{r})$ ;

4 – Com os orbitais  $\phi_i(\vec{r})$  determina-se uma nova densidade,  $\rho_n$ ;

5 e 6 – Comparando-se a última densidade encontrada,  $\rho_n$ , com a anterior,  $\rho_{n-1}$ , segue que:

- Se  $\rho_n \approx \rho_{n-1}$ , então  $\rho_n$  é a densidade eletrônica procurada. Então encontramos as informações das propriedades do sistema.
- Caso contrário, o ciclo recomeça utilizando uma nova densidade eletrônica inicial, até que a convergência seja alcançada.

### 3.4 – Potencial de Troca e Correlação

Uma vez que já encontramos as equações de Kohn-Sham para a formulação da teoria do funcional da densidade, nos deparamos com o formalismo exato da mesma, porém, quando aplicamos a sistemas reais não conhecemos o respectivo potencial de troca-correlação (3.24), e torna-se necessário usar certas aproximações.

Existem diversas aproximações para o potencial de troca-correlação, mas nesse trabalho em específico foi utilizada a *aproximação de gradiente generalizado* (Generalized Gradient Approximation – GGA). Nessa aproximação o funcional da energia de troca e correlação de cada célula não depende só da densidade eletrônica local, mas também do gradiente da densidade eletrônica das células vizinhas.

A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera, além da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $r$ , 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 e correlação é proposto como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int e_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.27)$$

Nesta aproximação, há diferentes parametrizações para  $e_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ , os quais produzem funcionais diferentes. A parametrização GGA mais habitual é a desenvolvida por (PERDEW et al, 1996).

Dentre as várias alternativas presentes na literatura científica, o funcional PBE, que foi utilizado neste trabalho, se distingue por ser de primeiros princípios, também chamadas de *ab-initio*. As *ab-initio* são obtidas usando condições exatas ou assintóticas oriundas de um formalismo rigoroso dentro do arcabouço teórico da Mecânica Quântica (PEDROZA, 2016).

Visando aprimorar os cálculos de simulação, e conseqüentemente melhorar a performance diminuindo o custo de processamento dos mesmos, uma das formas é fazer uso de pseudopotenciais para representar as funções de base.

### 3.5 – Pseudopotencial

A teoria do Pseudopotencial foi introduzida basicamente para descomplexificar cálculos de estrutura eletrônica. Esse assingelo se estabelece, pois, os elétrons mais

internos não fazem parte das prováveis ligações químicas, tornando-os quimicamente inertes. Restando apenas a densidade dos elétrons de valência a ser determinada nos cálculos autoconsistentes. Isso nos dá um suporte para resolver sistemas com uma grande quantidade de partículas, e até mesmo sólidos, que possuem enormes quantidades de átomos com um custo computacional não exorbitante.

Na figura 3.2 é ilustrado um esquema de como se propõe a ideia da configuração de um átomo neste caso.

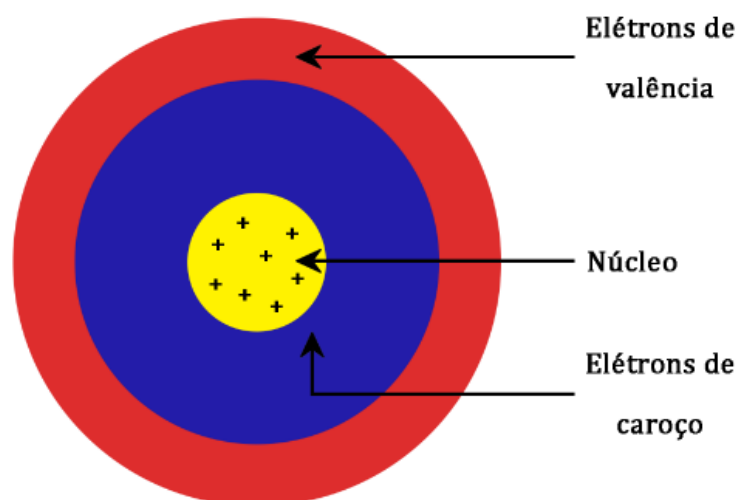


Figura 3.2 - Ilustração de um átomo hipotético.

No centro temos o núcleo atômico, rodeado por uma nuvem de elétrons, chamados estes de elétrons de caroço, que são vigorosamente ligados ao núcleo. Por fim mais externamente temos os elétrons de valência, que são os principais determinadores das propriedades físicas do sistema, por serem aqueles que fazem as ligações atômicas.

Com o intuito de minimizar o esforço de cálculo para resolução dos sistemas, tratando assim somente os elétrons de valência enquanto os caroços são estimados por identidades numéricas denominadas pseudopotencial, que espelham estados de valência reais.

O número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência, conseqüentemente, há um menor esforço computacional.

Os princípios elementares que um pseudopotencial deve dispor:

i – As pseudofunções de valência (PS) geradas através do pseudopotencial não devem conter nodos, para evitar a oscilação associada a nodos.

ii – A pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE), normalizada acima de um raio de corte  $r_c$  optado.

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \text{ para } r > r_c \quad (3.28)$$

iii – A carga abaixo do raio de corte  $r_c$  deve ser igual para as funções de onda AE e PS.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.29)$$

iv – Os autovalores de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais.

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE} \quad (3.30)$$

Satisfeitas as características anteriores, o pseudopotencial é denominado por pseudopotencial de norma conservada (BACHALETE, et al, 1982).

Há uma liberdade enorme na construção de um pseudopotencial, no entanto restringiremos nossa abordagem ao método proposto por Troullier e Martins, pois, além de ser um dos esquemas mais modernos, foi utilizado no nosso sistema.

O método de Troullier e Martins é descrito em (TROULLIER; MARTINS. 1991), resumidamente, o mesmo obtém funções de onda por um processo auto-consistente a partir da função de onda de todos os elétrons para uma determinada configuração atômica. Que também é uma generalização do procedimento utilizado por Kerker (KERKER, 1980).

$$R_l^{PP} = \begin{cases} R_l^{PP}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{[p(r)]} & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.31)$$

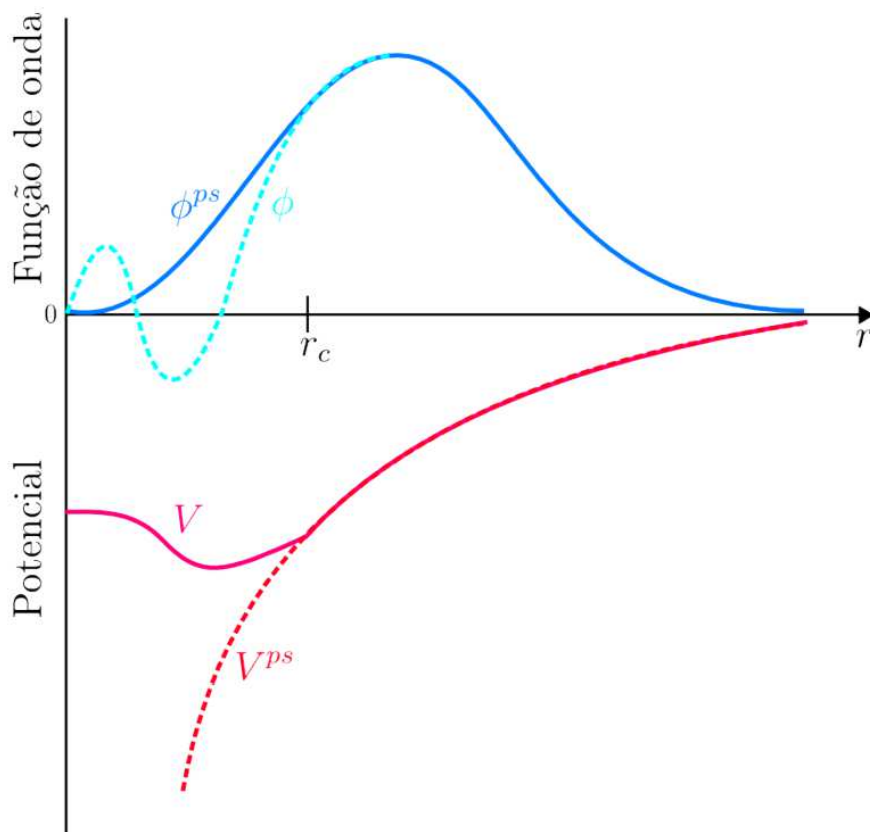


Figura 3.3 – Esquema representativo do método do pseudopotencial.  $V$  como potencial de todos os elétrons e  $\phi$  orbital, são modificados para o pseudopotencial  $V^{PS}$  e pseudo-orbital  $\phi^{PS}$  no interior do raio de corte  $r_c$ .

## Capítulo 4

### SIESTA

SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) (SOLER et al., 2002), é um software que utiliza a solução a DFT para realizar cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas.

O SIESTA está escrito na linguagem FORTRAN, e calcula sistemas com até milhares de átomos. A parte lógica resolve as equações de Kohn-Sham adotando o processo de auto consistência para obter convergência, e utiliza as aproximações LDA e GGA para calcular o potencial de troca e correlação e utiliza pseudopotenciais para descrever os elétrons perto do núcleo. A seguir apresenta-se o diagrama de auto consistência.

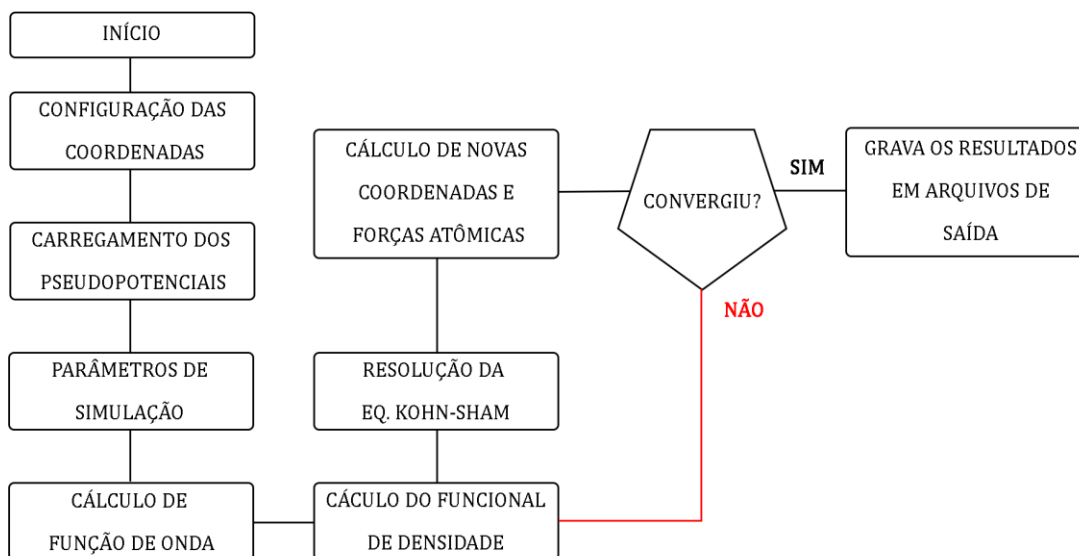


Figura 4.1 - Diagrama ilustrativo da execução do código computacional SIESTA.

Podemos analisar na figura que, de acordo com a sequência, temos a configuração das coordenadas, que logo após se relacionará com as funções de onda fornecidas pelos arquivos de pseudopotenciais, da célula trabalhada. Contudo, é informado ao SIESTA

quais os parâmetros de execução, sejam eles, número máximo de auto consistências e qual a energia mínima a se considerar o sistema convergido, etc.

De início o SIESTA calcula as funções de onda em relação às distâncias para alocar a memória dos cálculos e assim executar o cálculo do funcional da densidade (DFT) conseguindo assim as soluções da equação de Kohn-Sham (Eq. 3.21). A partir das soluções particulares de cada átomo, as coordenadas do sistema são atualizadas e é descrita as energias das forças atômicas de forma parcial no arquivo de saída.

Após toda a substituição das antigas posições pelas posições aprimoradas dos átomos, o software calcula a energia total do sistema e com base no parâmetro de convergência, ele continua a simulação, recalculando o funcional da densidade, até o atingir o critério pré-estabelecido, que por fim grava permanentemente no arquivo de saída.

Vale ressaltar que todo cálculo é dependente de um arquivo de entrada denominado *input*, que descreve as configurações do sistema e suas respectivas aproximações, além das interações de definição do critério de parada para os cálculos. Tudo isso é feito em ambiente LINUX.

O conceito adotado pelo SIESTA é o de supercélula, que é responsável por tornar o sistema periódico através da repetição de um conjunto de átomos.

Na figura 4.2 temos o formato do *Input* adotado pelo SIESTA para a execução dos cálculos e alguns dos arquivos que são gerados no processo.



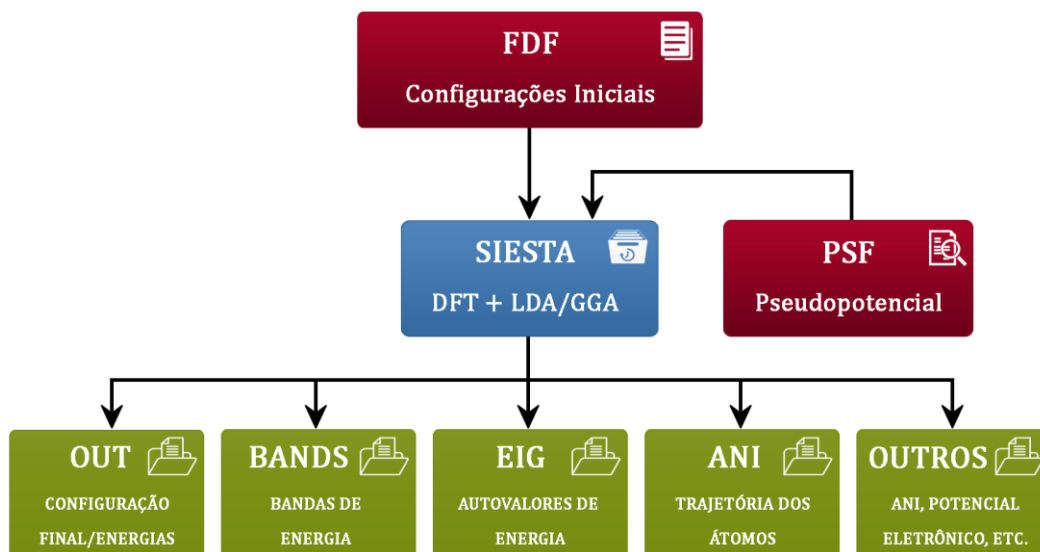


Figura 4.2 - *Input e Output* do SIESTA.

Para entrada, temos dois arquivos principais, que são: O arquivo de extensão *FDF* e o arquivo *PSF*.

- *FDF*: Contém as configurações detalhadas da estrutura tridimensional, os parâmetros de simulação e os indicadores a sua escolha de quais arquivos devem ser gerados no final da execução.
- *PSF*: Possui todas as informações de pseudopotencial dos átomos utilizados pela simulação tratada.

A figura 4.3 mostra o arquivo *FDF* produzido neste trabalho em específico, com os parâmetros tratados.

```

=====#
# Script:A complete FDF file for various operations #
# By Pritam Kumar Panda
# Dept. Of Physics and Astronomy
# Materials Theory Group
# Uppsala University
# Email:pritamkp15@gmail.com
#-----#
# -- NAME & LABEL --

SystemName bicamada de grafeno 4,3
SystemLabel tbg43

# -- MATERIAL --

NumberOfSpecies 1
NumberOfAtoms 148

%block Chemical_Species_label
1 6 C
%endblock Chemical_Species_label

# -- CELL-ATOMIC-POSITION --

LatticeConstant 1.0 Ang
%block LatticeParameters
#. 1. 1. 90. 90. 120.
%endblock LatticeParameters
%block LatticeVectors
12.9654078889 -7.4855817348 0.0000000000
0.0000000000 14.9711634696 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 20.0000006468
%endblock LatticeVectors

AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies < coordinates.data
# -- MONKHORST-PACK --

%block kgrid_Monkhorst_Pack
11 11 0 0.0
0 11 0 0.0
0 0 2 0.5
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack

# -- SELF-CONSISTENT FIELD --

MeshCutoff 150 Ry
PAO.BasisType split
PAO.BasisSize DZP
PAO.EnergyShift 0.03 eV
XC.functional GGA
XC.authors PBE
MaxSCFIterations 500
SolutionMethod diagon

# -- SELF-CONSISTENT FIELD-MIXING --

DM.MixingWeight 0.02
DM.NumberPulay 3
DM.Tolerance 1.d-5
DM.Require.Energy.Convergence T
DM.Energy.Tolerance 1.e-5 eV
SCF.MixAfterConvergence F
DM.FormattedFiles F
DM.FormattedOutput F

# -- MOLECULAR DYNAMICS-CONJUGATE-GRADIENT-METHOD --

#MD.TypeOfRun CG
#MD.NumCGsteps XXX
#MD.MaxForceTol 0.04 eV/Ang
#MD.VariableCell T
#MD.ConstantVolume F
#MD.UseSaveXV T
#MD.UseSaveCG T
#MD.MaxStressTol 0.0010 eV/Ang**
#WriteMDHistory T
#WriteMDXMol T
#MD.MaxCGDispl 0.02 Bohr

# -- SAVING DENSITY-MATRIX & FOR POST RUN --

ON.UseSaveLWF T
DM.UseSaveDM T
UseSaveData T

# -- SAVING WAVE/BAND/EIGEN/KPOINTS/ANIMATION INFORMATION --

WriteKbands F
WriteBands T
WriteCoorXmol F
WriteCoorStep F
WriteKpoints F
WriteCoorCerius F
WriteHS F
WriteForces F
WriteMullikenPop 1
SaveHS F
XML.Write F

# -- BAND-STRUCTURE-ANALYSIS --

BandLinesScale ReciprocalLatticeVectors
%block BandLines
1 0.0000 0.0000 0.0000 \Gamma
20 0.0000 -0.5000 0.0000 M
25 0.3333 -0.6667 0.0000 K
30 0.0000 0.0000 0.0000 \Gamma
35 0.0000 0.0000 0.5000 A
%endblock BandLines

# -- CHARGE-DENSITIES AND POTENTIALS FOR MACROWAVE --

SaveRho T
SaveDeltaRho F
SaveTotalPotential F
SaveIonicCharge F
SaveElectrostaticPotential F
SaveTotalCharge F
SaveRhoXC F

# -- PROJECTED DENSITY OF STATES --

%block ProjectedDensityOfStates
-20.00 10.00 0.200 1000 eV
%endblock ProjectedDensityOfStates

```

Figura 4.3 - Arquivo FDF de entrada da Bicamada de Grafeno Rotacionada.

O SIESTA gera um acervo de arquivos de saída, com as inúmeras informações acerca dos cálculos de estrutura eletrônica e da simulação de dinâmica molecular *ab-initio*.

Entre estes arquivos, encontra-se o de extensão *OUT* contém o resultado da simulação na forma de configuração final da estrutura/sistema simulado e das energias envolvidas nos cálculos. Outro arquivo é o de extensão *BANDS*, que armazena e expõe os valores das bandas de energia da estrutura investigada. O arquivo terminado por *EIG* armazena os valores dos autovalores de energia, utilizados na montagem da densidade de estados (DOS). O arquivo *ANI* possui as trajetórias dos átomos das estruturas estudadas, durante os ajustes espaciais para conformação em seu estado de menor energia e maior “relaxação”.

Além destes, outros arquivos são gerados, por exemplo, potencial eletrônico, etc.

## 4.1 – Pseudopotencial no SIESTA

Um dos procedimentos utilizando pelo SIESTA para simplificar a resolução e diminuir a tarefa computacional é a adoção de pseudopotenciais, citados na seção 3.4, desembaraçando a representação de um átomo por um modelo mais maleável.

O modelo substitui os elétrons das camadas eletrônicas completas (elétrons de caroço) juntamente com o núcleo atômico por um potencial, denominado de pseudopotencial. O mesmo é um potencial efetivo para compensar o potencial atômico de todos os elétrons, onde o caroço é excluído e os elétrons na camada de valência são atuados por pseudofunções de onda, com uma complexidade bruscamente menor.

# Capítulo 5

## Supercondutividade

Recentemente, no meio científico é evidente a grande demanda de estudos os quais evidenciam supercondutividade em materiais. Propriedade essa que possui variantes em diferentes situações distintas, que se chamam Supercondutividade convencional e não convencional. Em sua maioria, os estudos dos primeiros supercondutores que surgiram, evidenciam a necessidade de serem refrigerados em temperaturas extremamente baixas (ONNES, 1911). Entretanto, a pesquisa com novos materiais permitiu que eles fossem desenvolvidos e capazes de apresentar supercondutividade em temperaturas mais elevadas (BEDNORZZ, 1986). Motivada por essa causa, a presente pesquisa visa investigar através de tratamentos computacionais a presença dessa característica na bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com carbono.

Baseando-se em artigos recém-publicados, que afirmam a presença de supercondutividade nas bicamadas de grafeno rotacionadas através de ângulos chamados de ângulos mágicos (CAO et al., 2018), se faz necessária a averiguação de outros casos diversos que apresentem supercondutividade.

### 5.1 – Supercondutividade Convencional

#### 5.1.1 – Teoria BCS

A explicação para a observação dos primeiros casos de supercondutividade em materiais passou um grande período sem vir à tona. Podemos afirmar que a ausência da Mecânica Quântica na época foi um principal dos motivos.

Mas, anos mais tarde Leon Cooper apresentou uma solução “provisória” e limitada aos problemas de temperaturas críticas  $T_c$  mais baixas. Que era considerar que os elétrons podiam interagir com outros, mesmo apesar da repulsão coulombiana.

O pilar principal para esta teoria microscópica da supercondutividade é o fônon, que caracteriza a quantização da vibração da rede cristalina. Para visualizarmos melhor a ideia, podemos representá-la através da seguinte figura.

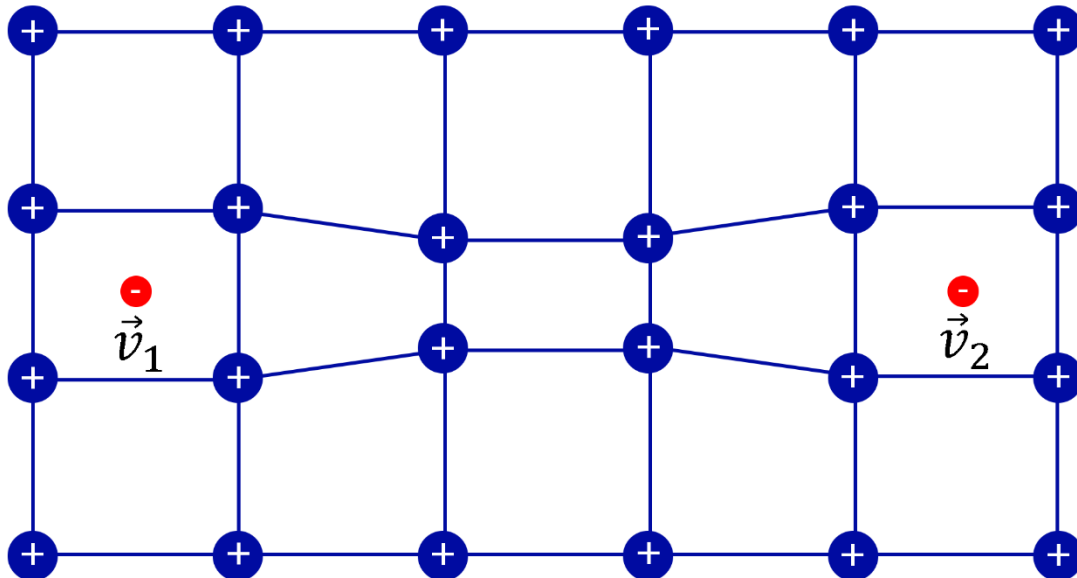


Figura 5.1 – Representação do movimento de par de elétrons no interior da rede cristalina.

Nesse esboço temos o que é conhecido como o par de Cooper. O primeiro elétron inicia sua trajetória no interior da rede cristalina, onde encontrará locais com sítios de íons positivos, pela interação coulombiana esses íons serão atraídos pelo primeiro elétron, como a velocidade do elétron é muito maior do que a desses íons, a deformação é causada pelo mesmo, até que os íons voltem ao seu arranjo original o elétron já vai distante.

Então, a deformação no centro da imagem é chamada de fônon, que por sua vez está carregada positivamente, a mesma interage com outro elétron da rede o atraindo, mediando a interação elétron-elétron. Essa interação ocasiona o transporte de cargas na rede e é denominada de par de Cooper. Estes pares de elétrons formados possuem *spin* opostos e quando se é adicionado impurezas magnéticas no material supercondutor, o *spin* dos elétrons (par de Cooper) sofrem alteração, eliminando assim a supercondutividade do material.

Baseando-se nessas premissas, John Bardeen, Leon Cooper e John Schrieffer (BARDEEN et al., 1957), alinharam os resultados experimentais com os teóricos, produzindo assim a primeira teoria da supercondutividade.

A teoria BCS se estabeleceu na época, pois funcionava perfeitamente para materiais com as temperaturas críticas muito baixas, mas futuramente foram obtidos resultados de materiais (*cuprates*) (FEHRENBACHER et al., 1995) com temperaturas críticas mais altas que fugiam dessas previsões. Tornando assim a necessidade de uma outra área, chamada de supercondutores não convencionais, os quais não são explicados pela teoria BCS.

## 5.2 – Supercondutividade não convencional

Para a área dos supercondutores não convencionais, que não são descritos pela teoria BCS, podemos tomar a liberdade para falar apenas das duas principais classes, que estão inteiramente relacionadas com suas temperaturas críticas.

Conhecida como supercondutores de férmions pesados, estes apresentam temperaturas críticas baixas, em torno de  $1\text{ K}$  e  $20\text{ K}$ , porém diferem dos convencionais pelo fato de que os mesmos possuem um estado antiferromagnético que chega até coexistir com o estado supercondutor (NORMAN, 2011). Outro fator de interesse é que nesta classe, o estado supercondutor é essencialmente formado por átomos com muitos elétrons, tal como urânio e cério (STEGLICH et al., 1979).

Os *cuprates* citados anteriormente, diferem dos supercondutores de férmions pesados pois possuem a capacidade de apresentar temperaturas críticas altas, os quais hoje podem alcançar até acima de  $150\text{ K}$ . Possuem também a presença de estado ferromagnético e isolante de Mott. É formada por planos de cobre com oxigênio que são empilhados um acima do outro, e presença de alguns íons entre os mesmos.

Podemos citar também outras classes, tais como, supercondutores orgânicos (JÉROME et al; 1980) e os *Pnictides* (KAMIHARA et al; 2008).

Concluimos que a classe dos supercondutores não convencionais integra um intervalo enorme para as temperaturas críticas, podendo haver supercondutores com temperatura crítica desde  $1\text{ K}$  até acima de  $150\text{ K}$ .

O adendo mais recente nessa classe foi introduzido depois da descoberta da supercondutividade na bicamada de grafeno rotacionada aos chamados ângulos mágicos,

que apresentam o estado de supercondutividade na  $T_c$  de até  $1.7 K$  (CAO et al; 2018), que assim como os *cuprates* apresenta o estado de isolante de Mott.

### 5.3 – Supercondutividade na Bicamada de Grafeno Rotacionada

Um dos maiores feitos científicos dos tempos atuais, foi o isolamento do grafeno a partir de folhas de grafite, trabalho realizado em 2004 (NOVOSELOV et al; 2004). O grafeno é bastante conhecido e possui a famosa estrutura de favos de mel, sendo estruturalmente hexagonal e bidimensional (2D).

Já a bicamada de grafeno equivale a empilhar duas monocamadas de grafeno. Empilhamento esse que as monocamadas se caracterizam por interagirem fracamente e se manterem através de ligações de Van de Waals.

Vale ressaltar que a forma que as monocamadas se empilham possui variações, e estas podemos chamar de empilhamento AA, AB e BA. Os quais vamos visualizar na próxima figura, que representará as situações possíveis dessas variações.

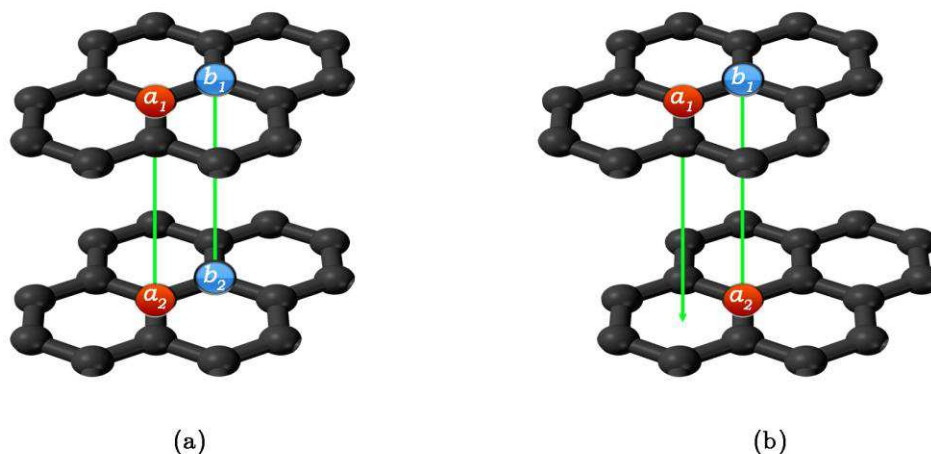


Figura 5.2 – Ilustração de dois dos tipos de empilhamentos. Na esquerda temos o empilhamento AA e a direita o empilhamento do tipo AB.

A célula unitária da bicamada de grafeno é formada por quatro átomos, que denominamos na sub-rede superior de  $a_1$  e  $b_1$  e na sub-rede inferior de  $a_2$  e  $b_2$ . Descrevendo a figura nós temos o empilhamento AA sendo como  $a_1$  acima de  $a_2$  e  $b_1$  acima de  $b_2$ . Já o empilhamento AB apresenta  $a_1$  acima do centro do hexágono da sub-rede inferior e  $b_1$  acima de  $a_2$ .

Além destes tipos de empilhamento, podemos formar a bicamada de grafeno através de uma rotação entre as monocamadas, com um certo ângulo não arbitrário. Que por sua vez chamamos de bicamada de grafeno rotacionada. Material esse que foi estudado teoricamente por (MOON; KOSHINO, 2013) e recebeu posteriormente muita atenção pois um trabalho experimental identificou supercondutividade no mesmo (CAO et al; 2018). Pois, quando realizamos rotação entre as monocamadas, a bicamada apresenta um padrão bem definido que possui empilhamentos dos diferentes tipos AA, AB e BA. Os ângulos que são capazes de exibir esse padrão são chamados na literatura de ângulos mágicos.

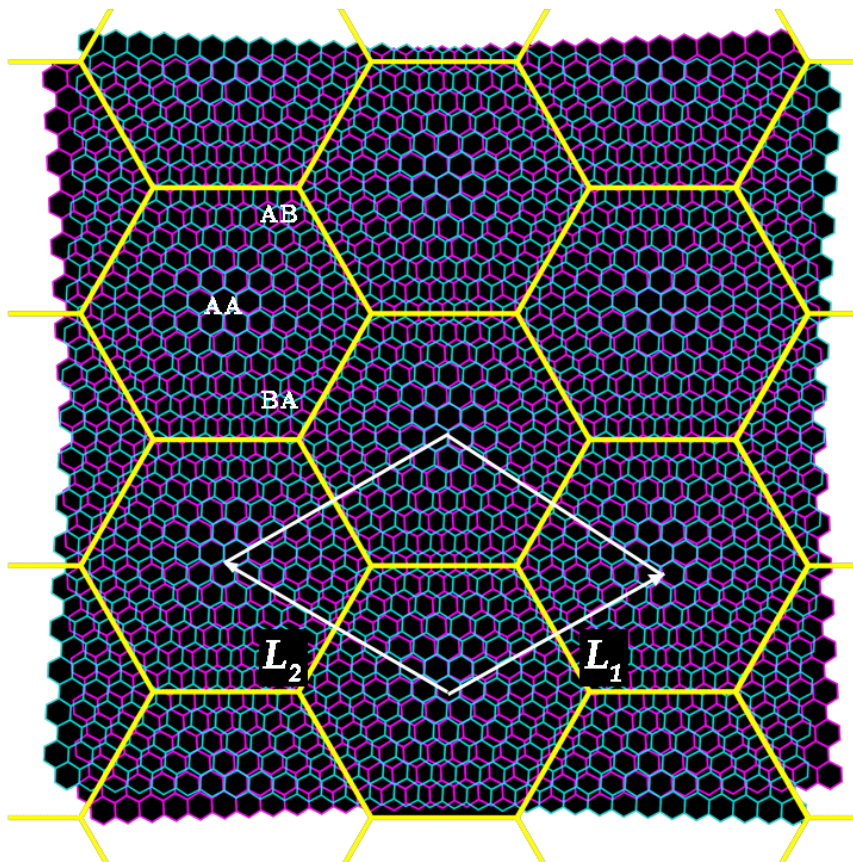


Figura 5.3 – Representação da bicamada rotacionada, empilhamento e formação do padrão de moiré (KENNES et al., 2021). Fonte: Adaptação de (NETO et al., 2009).



O padrão de moiré pode ser visto também em outros materiais da classe 2D rotacionados.

Agora, utilizando a figura anterior (5.3) e a próxima (5.4), tomamos o ponto de partida para realizar a rotação entre as monocamadas.

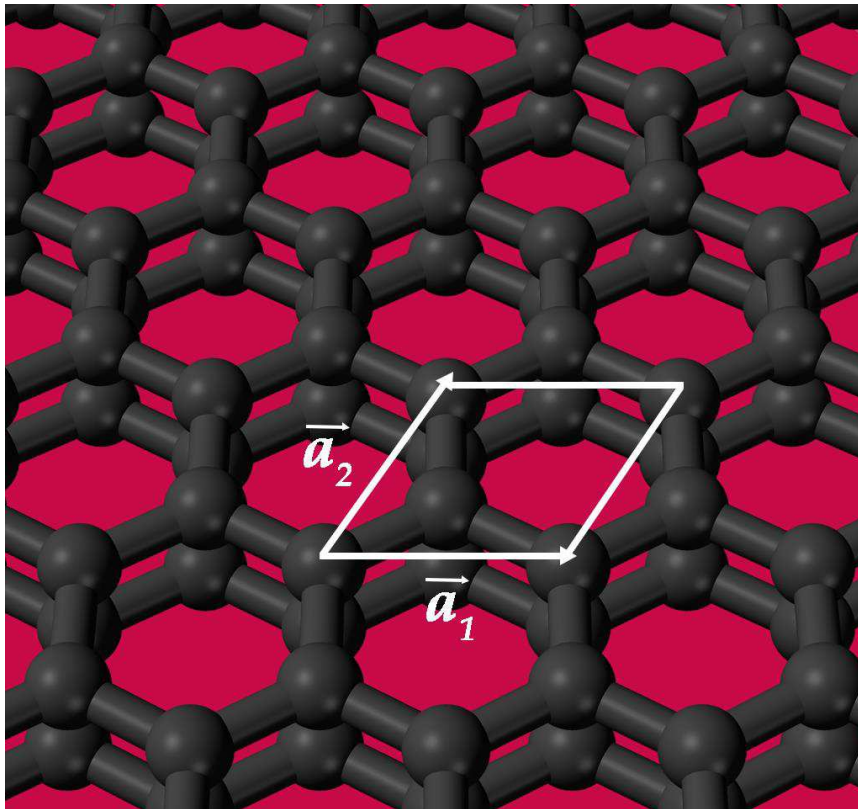


Figura 5.4 – Representação dos vetores primitivos da bicamada de grafeno.

Na Figura (5.4) observamos o empilhamento AA bem definido e seus respectivos vetores primitivos representados na forma:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{y} \quad (5.1)$$

Com a constante de rede  $a \approx 0,246 \text{ nm}$ .

Agora, utilizando os vetores primitivos da rede não rotacionada, podemos fazer a relação desses vetores com os números inteiros escolhidos para o cálculo, vindo a formar os vetores da supercélula de Moiré  $L_1$  e  $L_2$  que estão representados na figura (5.3). (MOON; KOSHINO, 2013).

Escrevemos então:

$$\vec{L}_1 = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (5.2)$$

E por fim,

$$\vec{L}_2 = R\left(\frac{\pi}{3}\right)\vec{L}_1 \quad (5.3)$$

Temos também o módulo do vetor  $L$  definido por:

$$L = a\sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (5.4)$$

E então, para formar a supercélula e visualizar o padrão formado, temos que determinar quantos átomos estarão presentes na mesma. Inicialmente determinamos quantos átomos de carbono por monocamada, usando

$$N_l = 2(n^2 + nm + m^2) \quad (5.5)$$

na qual  $n$  e  $m$  são números inteiros escolhidos de acordo com o que o autor deseja trabalhar e os mesmos determinam também os vetores  $L_1$  e  $L_2$ , além do módulo do vetor  $L$ . Agora que obtido o número de átomos da monocamada, multiplicamos por dois e obtemos a quantidade da bicamada.

E por fim, podemos calcular o ângulo mágico que será tratado no problema através dos mesmos números inteiros, com a seguinte relação:

$$\cos\theta = \frac{1}{2} \frac{m^2 + n^2 + 4mn}{m^2 + n^2 + mn} \quad (5.6)$$

Agora se tomarmos como exemplo da literatura os números  $n = 35$  e  $m = 36$ , aplicando na equação (5.5) (CODECIDO et al., 2019), teremos:

$$N_l = 7562 \quad (5.7)$$

Totalizando o dobro de átomos para a bicamada, ou seja, 15124 átomos na mesma.

Também devemos estabelecer o respectivo ângulo para o problema abordado, que se aplicarmos os números inteiros na equação (5.6), resulta em,

$$\theta \approx 0.93^\circ \quad (5.8)$$

Sabendo que a bicamada de grafeno rotacionada apresentou resultados positivos para supercondutividade em um trabalho experimental (CAO et al., 2018), podemos observar os gráficos da literatura (CODECIDO et al., 2019), e analisarmos as características do mesmo.

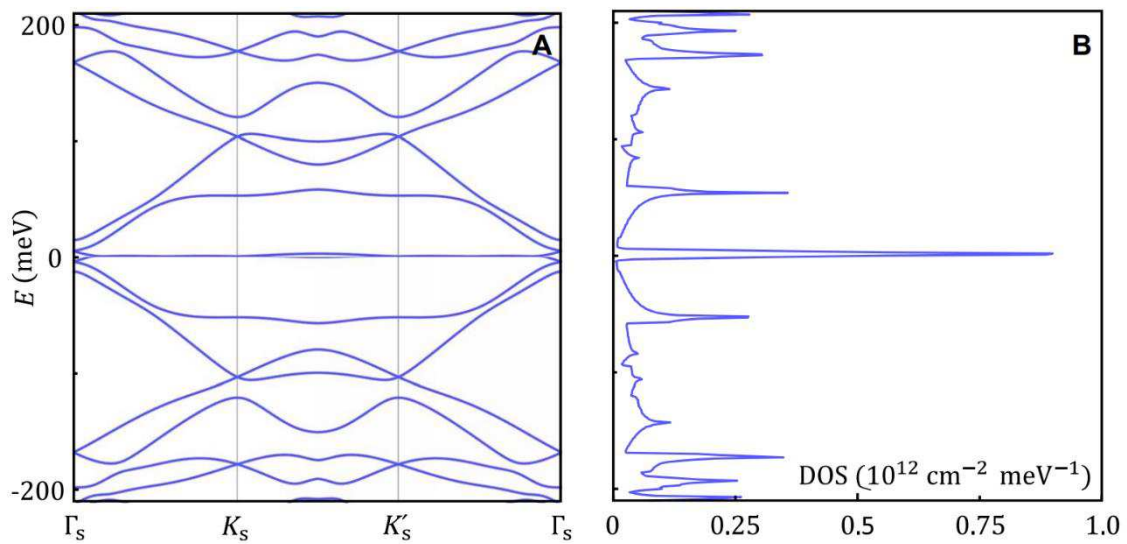


Figura 5.5 -Cálculo da estrutura eletrônica para o ângulo  $0,93^\circ$  com (A) a estrutura de bandas e (B) densidade de estados.

Então, como particularidades do material, podemos notar a formação de bandas *flat* imediatas ao nível de Fermi como mostra em (5.5) (A), que são características devido o ângulo tratado ser pequeno. Na parte (B), que mostra a densidade de estados, notamos que há presença de estados na energia de Fermi, formando um pico acentuado. Ambas as características exemplificam o comportamento de um material supercondutor e nos dá base para outros estudos teóricos posteriores.

## Capítulo 6

### Resultados

A investigação teórica feita na bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com carbono foi produzida através do código computacional SIESTA. E para estabelecer os parâmetros da supercélula, foi adotado os números inteiros de acordo com a intenção de obter menor demanda computacional. Com isso, foram empregados os números  $m = 1$  e  $n = 2$ , gerando então um ângulo de rotação de  $\theta \approx 21,8^\circ$ .

A supercélula contém um total de 149 átomos, contando com o átomo de carbono intercalado, que por sua vez, possui três formas diferentes de fazê-lo, sendo *bridge*, *hollow* e *top*. Podemos observar na figura a seguir como são as diferentes posições de intercalação.

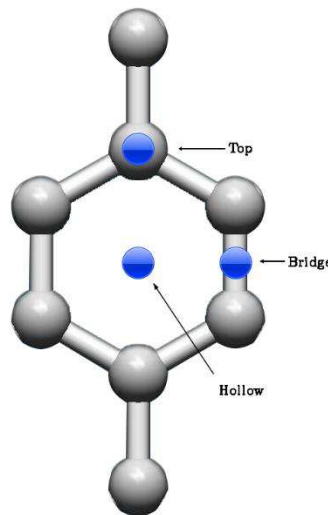


Figura 6.1 – Ilustração das três diferentes formas de intercalação entre as monocamadas de grafeno.

Onde as duas monocamadas de grafeno ficaram separadas por uma distância de  $3.395 \text{ \AA}$ , e conseqüentemente a uma de  $1.6975 \text{ \AA}$  do átomo intercalado, que foi propositalmente posicionado em pontos de maior simetria.

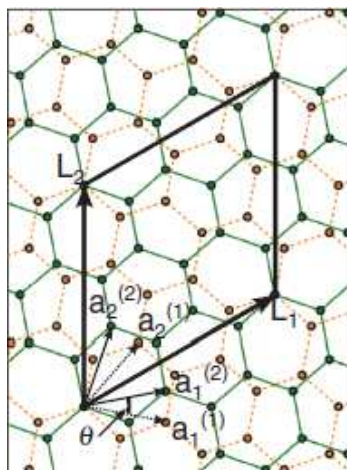


Figura 6.2 - Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada para o ângulo de  $21,8^\circ$ . com os vetores da célula unitária de Moiré. Fonte: (MOON; KOSHINO, 2013).

Além disso, a supercélula de Moiré que foi trabalhada obteve diferentes resultados nas propriedades eletrônicas do material nas três intercalações abordadas.

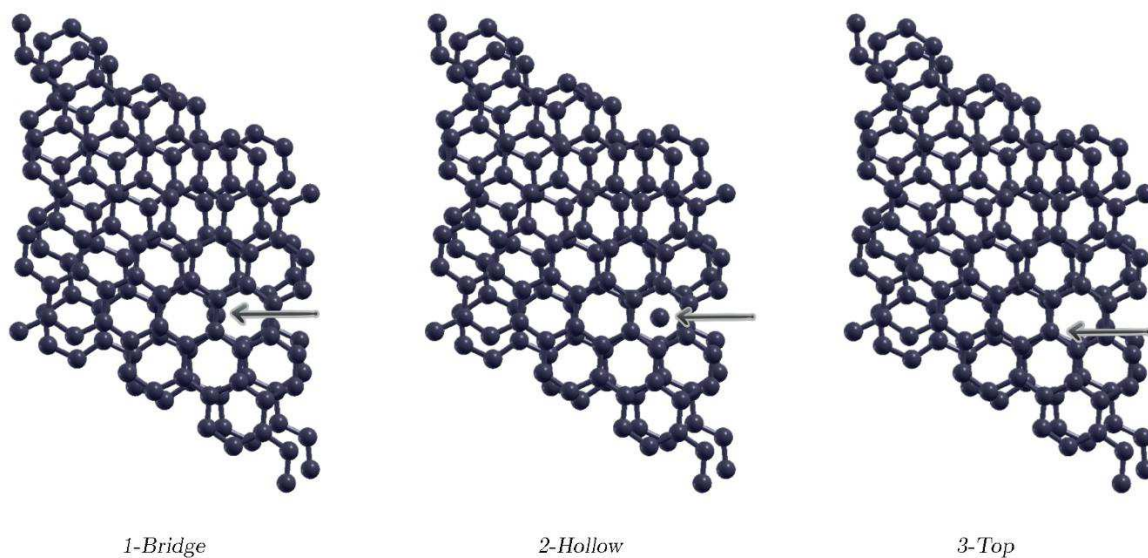


Figura 6.3 – Forma das três supercélulas trabalhadas, respectivamente *Bridge*, *Hollow* e *Top*.

## 6.1 – Etapas da Modelagem e Simulação das Supercélulas

Foram respeitados os seguintes passos do procedimento da simulação da bicamada de grafeno rotacionada e intercalada com carbono:

- 1- Construção dos *inputs* para o SIESTA (4 no total), os quais dispomos: Supercélula de grafeno rotacionada (sem intercalação), mais as 3 na forma: Bridge, ou seja, intercalado entre as camadas e abaixo do centro da ligação de dois átomos, Hollow, sendo intercalado o átomo entre o centro dois hexágonos simétricos da bicamada, e por fim, Top, intercalado entre dois átomos simetricamente vizinhos.
- 2- Aprimoramento da célula para as melhores conformações, ou seja, otimização geométrica e estado de menor energia.
- 3- Verificação dos resultados e discussão dos cálculos e valores obtidos.

Agora podemos discutir os resultados obtidos analisando os gráficos de Densidade de Estados e Estrutura de bandas.

## 6.2 – Densidade de Estados

A densidades de estados que representam o número de estados por intervalo de energia, nos fornece informações importantes quanto a capacidade do material de conduzir, ou não, eletricidade. Atenciosamente devemos analisar os dados no nível da Energia de Fermi  $E_F$ , que é o mais alto nível de energia que os elétrons do sistema podem ocupar no estado fundamental.

Para investigar as características do material, vamos comparar os casos dos diferentes tipos de intercalação, e identificar qual entre os mesmos possui um potencial de supercondutividade em análise teórica.

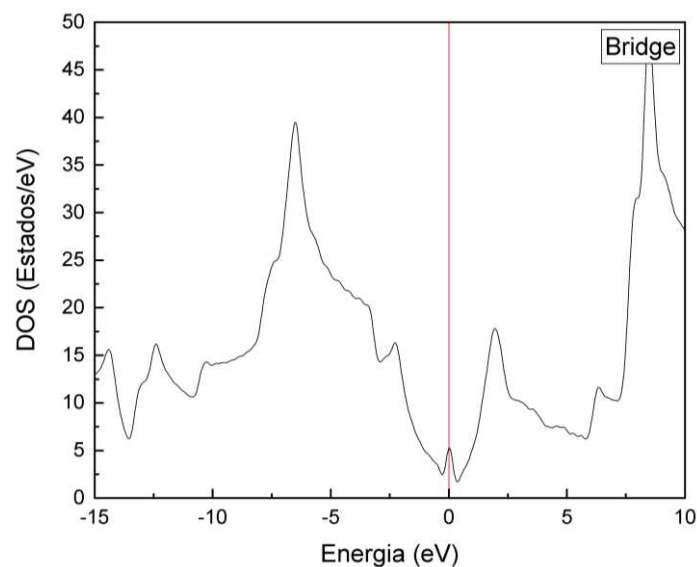


Figura 6.4 – Densidade de Estados para o modo de intercalação Bridge.

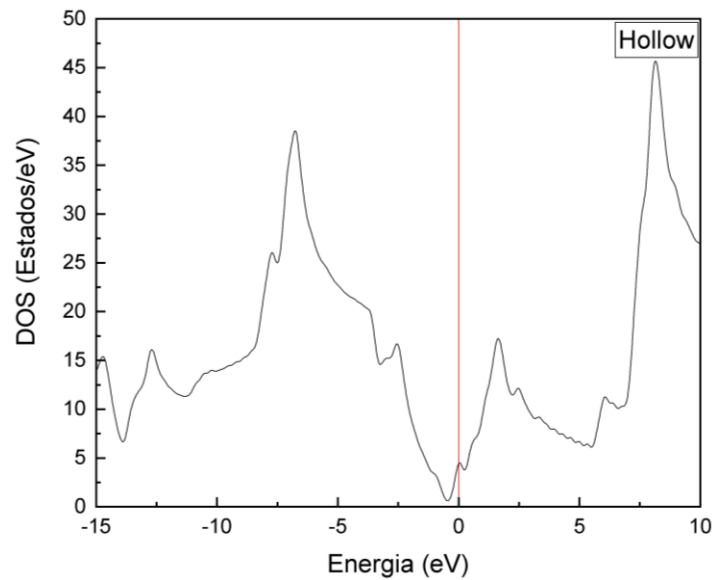


Figura 6.5 – Densidade de Estados para o modo de intercalação Hollow.

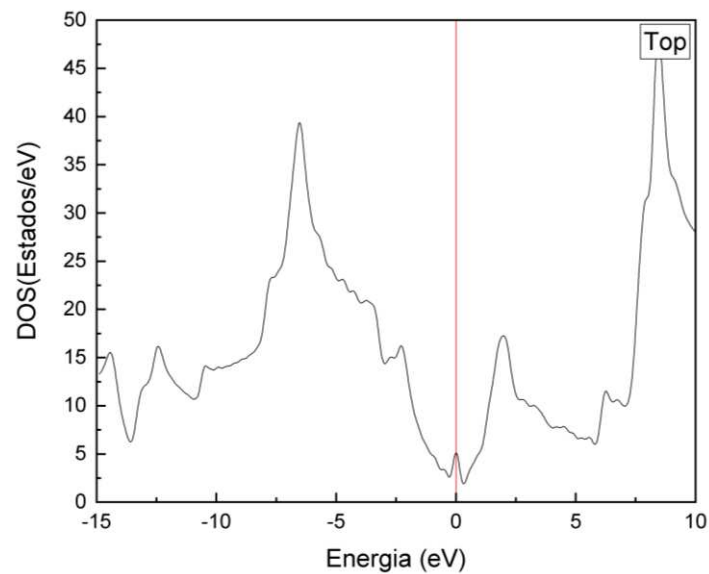


Figura 6.6 – Densidade de Estados para o modo de intercalação Top.

Inicialmente observando o caso *Bridge*, podemos notar que há um pico acentuado no nível da energia de Fermi, e de acordo com a literatura (CODECIDO et al., 2019) temos como característica de supercondutividade, analogamente podemos estender essa avaliação para o caso *Top* que também possui o pico. Já na forma *Hollow*, há um pico



um pouco deformado na mesma região, que diminui o potencial do material ser um supercondutor. Também podemos argumentar que os gráficos de todos os três são parecidos pois o átomo de  $C$  está intercalado em posições semelhantes e de maior simetria do cristal.

### 6.3 – Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas é um modelo bem estabelecido que representa quais estados ou níveis de energia os elétrons podem ocupar em um determinado material. Esses estados de energia são apresentados em forma de bandas permitidas (aquelas que os elétrons podem atingir) e bandas proibidas (aquelas em que os elétrons não podem ser encontrados).

Para o nosso material estudado, devemos observar especialmente as bandas também no nível de Fermi, que juntamente com a Densidade de Estados nos confirmam as apreciações feitas sobre o seu potencial supercondutor.

Analogamente, foram feitos os cálculos de estrutura de bandas para os três casos, *Bridge*, *Hollowe Top*. Também apresentando resultados distintos entre si.

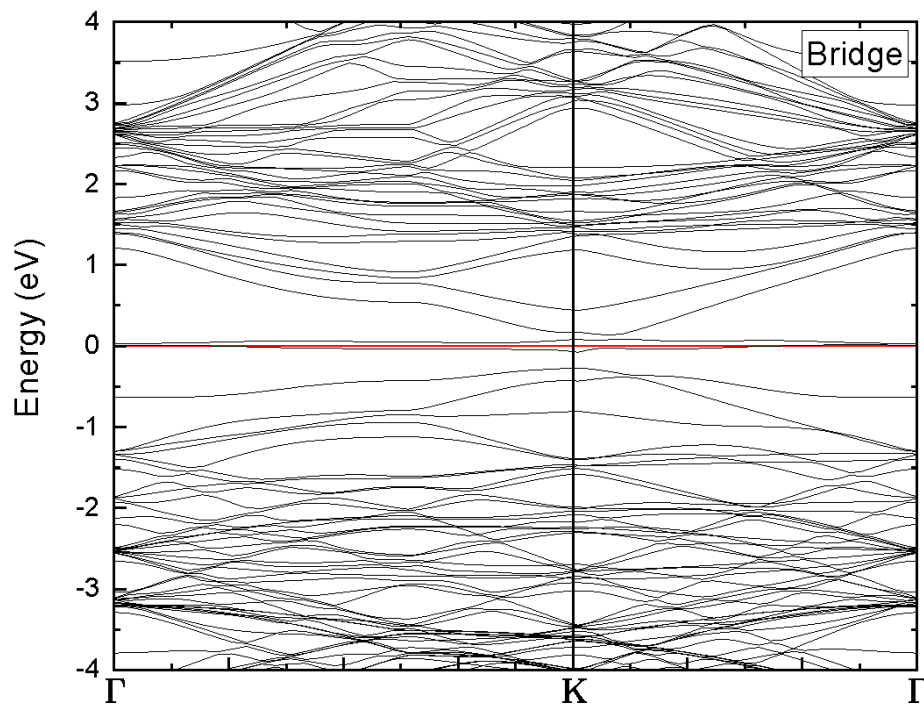


Figura 6.7 – Gráfico de estrutura de Bandas para o modo de intercalação Bridge.

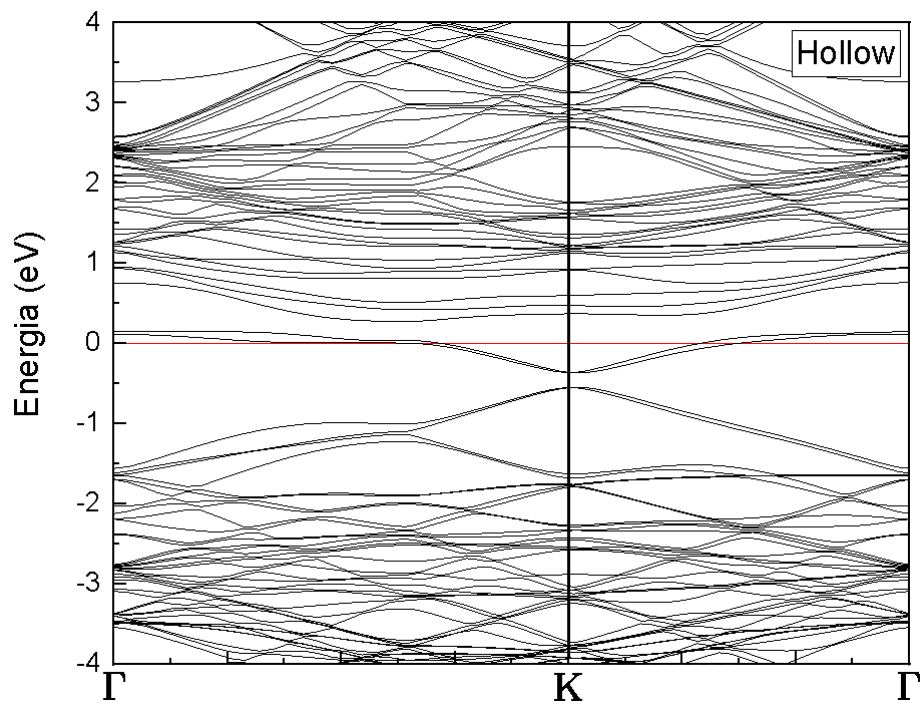


Figura 6.8 - Gráfico de estrutura de Bandas para o modo de intercalação Hollow.

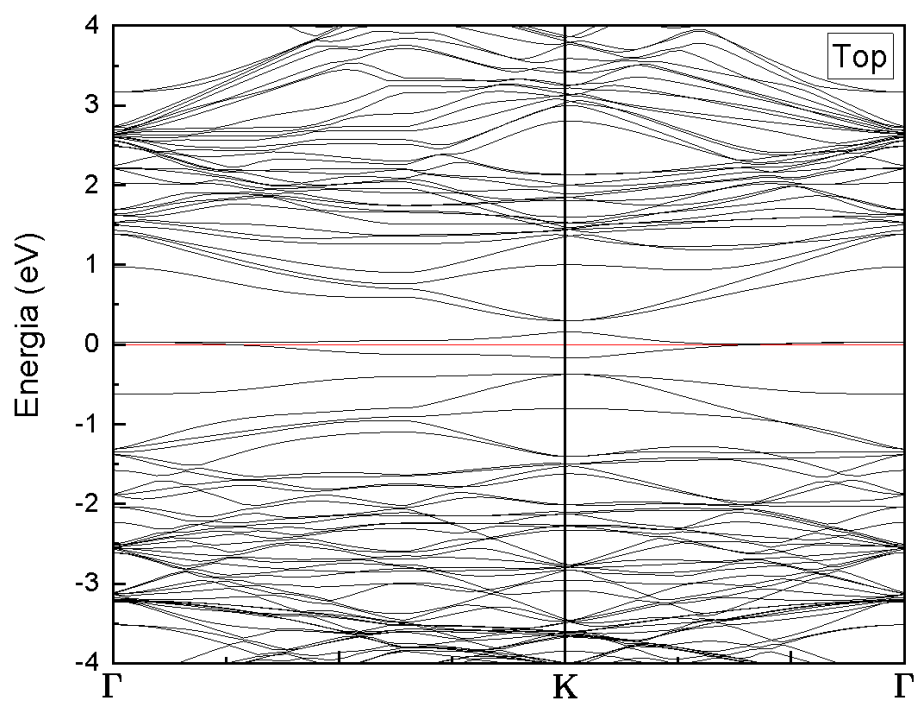


Figura 6.9 - Gráfico de estrutura de Bandas para o modo de intercalação Top.

Analisando todos os casos, podemos analisar a presença de bandas *flat* mais explicitamente no caso *Bridge*, que de acordo com a literatura é a principal característica para a bicamada de grafeno rotacionada e ser um potencial material supercondutor. Por outro lado, o caso *Hollow* possui um desvio nas bandas no nível de Fermi próximo do ponto de simetria K. Por fim, a forma *Top* apresenta uma leve abertura também nas bandas analisadas no nível de Fermi, perdendo o potencial de supercondutor.

As bandas *flat* significam que os elétrons desse nível não possuem interação com a rede, como se fosse um nível de energia do átomo isolado.

## Capítulo 7

### Conclusão

Após uma revisão sobre métodos aproximativos da resolução da equação de Schrödinger para o problema quântico de muitos corpos interagentes, foram realizados cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica da bicamada de grafeno rotacionada com o ângulo  $21,8^\circ$  e intercalada com o átomo de Carbono (C), baseando-se na Teoria Funcional da Densidade (DFT), o código SIESTA foi usado no presente trabalho, utilizando a teoria do pseudopotencial. O programa permite diminuir os custos computacionais para a obtenção das propriedades investigadas

Obteve-se uma supercélula de Moiré com 149 átomos, e foram calculados acerca dos pontos de simetria  $\Gamma$ -K da zona de Brillouin da estrutura.

Observamos que, ao obtermos os resultados da bicamada nos três casos, a pequena alteração da posição do átomo é capaz de alterar consideravelmente o potencial de supercondutividade do material.

Na Densidade de Estados, os casos *Bridge* e *Top* possuem picos mais acentuados e bem definidos no nível de Fermi, que por sua vez são bons indicadores de potencial para supercondutividade. No caso *Hollow* temos uma leve atenuação no pico diminuindo sua possível potencialidade.

Para as Estruturas de Bandas, particularmente o caso *Bridge* constatou-se as melhores previsões dentre os três, pois possui graficamente as melhores *flat bands*. Para os demais, *hollow* e *top*, observamos aberturas nas bandas e pequenos desvios que fogem um pouco dos resultados requeridos.

De acordo com a literatura (CODECIDO et al., 2019), os picos na energia de Fermi e a presença de *flat bands* são características que nos indicam uma possibilidade de que o sistema seja um supercondutor. Pois As bandas *flat* significam que os elétrons do nível não possuem interação com a rede, como se fosse um nível de energia do átomo isolado.

## Referências

- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- BACHALET, G. B.; SCHLUTER, M. Relativistic norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 25, 2103 – Published 15 February 1982.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, v. 108, p. 1175–1204, 1957.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high  $t_c$  superconductivity in the  $ba-l_a-cu-o$  system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, p. 189—193, 1986.
- BOHR, N. I. on the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 26, n. 151, p. 1–25, 1913.
- BORN, M.; HEISENBERG, W.; JORDAN, P. Zur quantenmechanik ii. *Zeitschrift für Physik*, v. 35, p. 557–615, 1926.
- BORN, M.; JORDAN, P. Zur quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, v. 34, p. 858–888, 1925.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- BROGLIE, L. D. *Recherches sur la théorie des quanta*. 1924. Tese (Doutorado em Física), université en cours d’affectation, 1924. Français.
- CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; JARILLO-HERRERO, P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, v. 556, p. 43–50, 2018.
- CODECIDO, E.; WANG, Q.; KOESTER, R.; CHE, S.; TIAN, H.; LV, R.; TRAN, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; ZHANG, F.; BOCKRATH, M.; LAU, C. N. Correlated insulating and superconducting states in twisted bilayer graphene below the magic angle. *American Association for the Advancement of Science*, v. 5, n. 9, 2019.
- COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics, Volume 1*. Wiley, 1991. ISBN 9780471164333.
- COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. *Phys. Rev.*, v. 104, p. 1189–1190, 1956.
- DIRAC, P. A. M. A new notation for quantum mechanics. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 35, n. 3, p. 416–418, 1939.

EISBERG, R.; RESNICK, R.; BROWN, J. Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles. *Physics Today*, v. 39, p. 110, 1986.

FEHRENBACHER, R., NORMAN, M. R. Phenomenological BCS Theory of The High -  $T_c$  Cuprates. Vol. 74, Iss. 19, 8 May, 1995.

FÉLIX, I. D. M. Estudo de Estrutura Eletrônica do Grafeno e do Grafeno Hidratado. type, 2013.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rendiconti Accademia Dei Lincei*, v. 6, p. 602–607, 1927.

FILE, J.; MILLS, R. G. Observation of persistent current in a superconducting solenoid. *Phys. Rev. Lett.*, v. 10, p. 93–96, 1963.

FRÖHLICH, H. Theory of the superconducting state. i. the ground state at the absolute zero of temperature. *Phys. Rev.*, v. 79, p. 845–856, 1950.

GIAEVER, I. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, v. 5, p. 147–148, 1960.

GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, v. 10, p. 1064–1082, 1950.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field, part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 01, p. 89-110.

HEISENBERG, W. Quantum-theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations. *Z. Phys*, v. 33, p. 879–893, 1925.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964.

JÉROME, D.; MAZAUD, A.; RIBAUT, M.; BECHGAARD, K. Superconductivity in a synthetic organic conductor (tmtsf)<sub>2</sub>pf<sub>6</sub>. *Journal de Physique Lettres*, v. 41, n. 4, p. 95–98, 1980.

KAMIHARA, Y.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Iron-based layered superconductor. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 130, n. 11, p. 3296–3297, Mar 2008.

KENNES, D. M.; CLAASSEN, M.; XIAN, L.; GEORGES, A.; MILLIS, A. J.; HONE, J.; DEAN, C. R.; BASOV, D. N.; PASUPATHY, A. N.; RUBIO, A. Moiré heterostructures as a condensed-matter quantum simulator. *Nature Physics*, v. 17, n. 2, p. 155–163, Feb 2021.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.

KERKER, G. P. Non-singular Atomic Pseudopotentials for Solid State Applications. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 L189. 1980.

- LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the superconductor. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 149, p. 71–88, 1935.
- MCMILLAN, W. L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, v. 167, p. 331–344, 1968. Meissner, W.; Ochsenfeld, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, v. 21, n. 44, p. 787–788, nov. 1933.
- MOON, P.; KOSHINO, M. Optical absorption in twisted bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 205404, 2013.
- MORELL, E. S.; CORREA, J. D.; VARGAS, P.; PACHECO, M.; BARTICEVIC, Z. Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations. *Phys. Rev. B*, v. 82, p. 121407–1 – 121407–4, 2010.
- NORMAN, M. R. The challenge of unconventional superconductivity. *Science, American Association for the Advancement of Science*, v. 332, n. 6026, p. 196–200, 2011.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- ONNES, H. Further experiments with liquid helium. d. on the change of electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc. v. the disappearance of the resistance of the resistance of mercury. *Proceedings*, 1911.
- PEDROZA, A.C. Teoria do Funcional da Densidade Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica, *Physicae Organum*, Brasília, vol 2, n. 1, 2016.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 7, p. 1396–1396, fevereiro 1997.
- SANTOS, J. M. B. Lopes dos; PERES, N. M. R.; NETO, A. H. C. Graphene bilayer with a twist: Electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 99, p. 256802, 2007.
- SCHRÖDINGER, E. An ondulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *The Physical Review*, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.
- STEGLICH, F.; AARTS, J.; BREDL, C. D.; LIEKE, W.; MESCHÉDE, D.; FRANZ, W.; SCHÄFER, H. Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 43, p. 1892–1896, 1979.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-wave Calculations, *Phys. Rev. B* 43 8861, (1991).