Teoria do Funcional da Densidade Aplicada ao Estudo de Nanoestruturas

Matheus Josué de Souza Matos

VII Semana de Estudos de Física da UFOP





• • • • • • • • • •

Introdução Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

- Nanoestruturas de Carbono
- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões



< □ > < □ > < □ > < □ > <</p>

Introdução

Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

- Nanoestruturas de Carbono
- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxia
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões



・ロト ・ 日 ・ ・ 正 ・ ・

Introdução

Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

- Nanoestruturas de Carbono
- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões



Introdução Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

- Nanoestruturas de Carbono
- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões



<ロト <回ト < 回ト

Breve Histórico do DFT

Sobre o Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> Nasceu em 9 de Março de 1923, Vienna (Áustria);



Figura : Walter Kohn com 18 anos.





Breve Histórico do DFT

Sobre o Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Nasceu em 9 de Março de 1923, Vienna (Áustria);
- Kohn foi exilado de Vienna quando jovem por ser judeu durante a era nazista e recebeu parte de sua educação em Vienna, Inglaterra e no Canada:



Figura : Walter Kohn com 18 anos.

Breve Histórico do DFT

Sobre o Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> Bacharel em Matemática e Física na Universidade de Toronto em 1945 e mestrado na mesma universidade em Matemática Aplicada 1946.



Figura : Julian Schwinger, orientador de Ph.D de Kohn, ganhou o Nobel 1965 junto com Feynman e Tomonaga "for their fundamental work in quantum electrodynamics, with deep-ploughing consequences for the physics of elementary particles".



Breve Histórico do DFT

Sobre o Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Bacharel em Matemática e Física na Universidade de Toronto em 1945 e mestrado na mesma universidade em Matemática Aplicada 1946.
- Ph.D. em Física Nuclear e pós-doutorado pela Universidade de Harvard em 1948 tendo como orientador Julian Schwinger: tema "problema de espalhamento de três corpos";



Figura : Julian Schwinger, orientador de Ph.D de Kohn, ganhou o Nobel 1965 junto com Feynman e Tomonaga "for their fundamental work in quantum electrodynamics, with deep-ploughing consequences for the physics of elementary particles".



Sobre o Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Bacharel em Matemática e Física na Universidade de Toronto em 1945 e mestrado na mesma universidade em Matemática Aplicada 1946.
- Ph.D. em Física Nuclear e pós-doutorado pela Universidade de Harvard em 1948 tendo como orientador Julian Schwinger: tema "problema de espalhamento de três corpos";
- Trabalho de pós doutorado no Instituto Niels Bohr em Copenhague e no início da década de 1950 trabalho no Bell Labs como assistente no grupo que desenvolveu o transistor;



Figura : Kohn aos 39 anos

• • • • • • • • • • • •



Breve Histórico do DFT

Sobre o Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Trabalho de pós doutorado no Instituto Niels Bohr em Copenhague e no início da década de 1950 trabalho no Bell Labs como assistente no grupo que desenvolveu o transistor;
- Foi professor do Instituto de Tecnologia Carnegie, em Pittsburgh, EUA, de 1950 a 1960, e na Universidade da Califórnia em San Diego, de 1960 a 1979. Foi diretor do Instituto de F
 ésica Teórica da Universidade da Califórnia em Santa Barbara de 1979 a 1984, onde continuou suas atividades até a sua morte em 19 de abril de 2016.



Figura : Walter Kohn com 89 anos.

Introdução Brev

Breve Histórico do DFT

Transição para Física do Estado Sólido^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> • Uma grande mudança na vida de Kohn aconteceu quando ele começou a trabalhar em Polaroid Corporation;



Figura : John Van Vleck foi o facilitador da transição de Kohn da física nuclear para a física do estado sólido;

< □ > < □ > < □ > < □ > <</p>



Sac

Introdução Bre

Breve Histórico do DFT

Transição para Física do Estado Sólido^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Uma grande mudança na vida de Kohn aconteceu quando ele começou a trabalhar em Polaroid Corporation;
- Ele tinha que descobrir os mecanismos pelos quais partículas carregadas de alta energia produzia imagem quando se chocava em chapas fotográficas;



Figura : John Van Vleck foi o facilitador da transição de Kohn da física nuclear para a física do estado sólido;

・ロト ・ 日 ・ ・ 正 ・ ・



Introdução Br

Breve Histórico do DFT

Transição para Física do Estado Sólido^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Uma grande mudança na vida de Kohn aconteceu quando ele começou a trabalhar em Polaroid Corporation;
- Ele tinha que descobrir os mecanismos pelos quais partículas carregadas de alta energia produzia imagem quando se chocava em chapas fotográficas;
- Ele precisava saber física do estado sólido e consultava o professor Van Vleck quando necessário;



Figura : John Van Vleck foi o facilitador da transição de Kohn da física nuclear para a física do estado sólido;



nar

Breve Histórico do DFT

Transição para Física do Estado Sólido^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Uma grande mudança na vida de Kohn aconteceu quando ele começou a trabalhar em Polaroid Corporation;
- Ele tinha que descobrir os mecanismos pelos quais partículas carregadas de alta energia produzia imagem quando se chocava em chapas fotográficas;

 - "Van Vleck explained to me that he was about to take a leave of absence and "since you are familiar with solid state physics", he asked me if I could teach a graduate course on this subject he had planned to offer [for the fall 1949 semester]. This time, frustrated with my work on quantum field theory, I agreed."



Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> Kohn trabalhava na descrição quântica de ligas metálicas. Utilizando a equação de Schrödinger era fácil mostrar que na energia total de uma liga, apenas o potencial externo diferencia uma liga da outra.

$$E = \int n(\mathbf{r})\upsilon(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi|\hat{T}|\psi \rangle + \langle \psi|\hat{U}|\psi \rangle$$

 Portanto, v(r) determina a função de onda e esta determina a densidade eletrônica e a energia total

$$n(\mathbf{r}) = \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$$



۹

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> Kohn trabalhava na descrição quântica de ligas metálicas. Utilizando a equação de Schrödinger era fácil mostrar que na energia total de uma liga, apenas o potencial externo diferencia uma liga da outra.

$$E = \int n(\mathbf{r})\upsilon(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi|\hat{T}|\psi \rangle + \langle \psi|\hat{U}|\psi \rangle$$

 Portanto, v(r) determina a função de onda e esta determina a densidade eletrônica e a energia total

$$n(\mathbf{r}) = \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$$

٩

• • • • • • • •

-

Breve Histórico do DFT

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> Pergunta de Kohn: Era possível que a energia total dependesse somente da densidade eletrônica do sistema?

٩



Breve Histórico do DFT

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Pergunta de Kohn: Era possível que a energia total dependesse somente da densidade eletrônica do sistema?
- Kohn demonstra o primeiro Teorema do DFT utilizando "Reductio ad absurdum" e por não acreditar em si mesmo chama outro pesquisador o Pierre Hohenberg para o ajudar;

0







Breve Histórico do DFT

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^{*a*}The education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

- Kohn demonstra o primeiro Teorema do DFT utilizando "Reductio ad absurdum" e por não acreditar em si mesmo chama outro pesquisador o Pierre Hohenberg para o ajudar;
- 1964 Kohn escreve o primeiro rascunho do artigo e manda para Hohenberg revisar.

0







Breve Histórico do DFT

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

Figura : Aproximadamente 20.000 citações até 2016

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 136, NUMBER 3B

9 NOVEMEBR 1964

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG† École Normale Superieure, Paris, France

AND

W. KOHNI

École Normale Superieure, Paris, France and Faculté des Sciences, Orsay, France and University of California at San Diego, La Jolla, California (Received 18 Iune 1964)

This paper deals with the ground state of an interacting electron gas in an external potential $\gamma(r)$. It is proved that there exists a universal functional of the density, $F_{II}(n)$, independent of $\gamma(n)$, such that the expression $B = f_{I}(n)n(\eta dr + F[n(t)])$ has as its minimum value the correct ground-state energy associated with $\gamma(t)$. The functional F[n(t)] is then discussed for two situations: (1) $n(\gamma) = n_{\uparrow} n_{\uparrow} n_{\downarrow} n_{\downarrow} n_{\downarrow} n_{\downarrow} < 1$ relation energy and linear and higher order electronic polarizabilities of a uniform electron gas. This approach also sheds some light on generalized Thomas-Fermi methods and their limitations. Some new extensions of these methods are presented.



Breve Histórico do DFT

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^aThe education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

> 1965 Kohn sugeriu ao Sham (seu posdoc) que ele tentasse derivar as equações de Hartree a partir do formalismo Hohenberg-Kohn. Assim surgiram as equações de Kohn-Sham.

٩

Figura : Lu-Jeu Sham, pos-doc de Walter Kohn de 1963-1966.





Breve Histórico do DFT

Os Personagens e os Teoremas do DFT de Walter Kohn^a

^{*a*}The education of Walter Kohn and the creation of density functional theory Archive for History of Exact Sciences - November 2014, Volume 68, Issue 6, pp 775-848

Figura : Aproximadamente 25.000 citações até 2016

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 140, NUMBER 4A

15 NOVEMBER 1965

• □ ▶ • • □ ▶ • □ ▶

Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*

W. KOHN AND L. J. SHAM University of California, San Diego, La Jolla, California (Received 21 June 1965)

From a theory of Hohenberg and Kohn, approximation methods for treating an inhomogeneous system of interacting electrons are developed. These methods are exact for systems of slowly varying or high density. For the ground state, they lead to self-consistent equations analogous to the Hartree and Hartree-Fock equations, respectively. In these equations the exchange and correlation portions of the chemical potential of a uniform electron gas appear as additional effective potentials. (The exchange portion of our effective potential differs from that due to Slater by a factor of $\frac{3}{2}$.) Electronic systems at finite temperatures and in magnetic fields are also treated by similar methods. An appendix deals with a further correction for systems with short-wavelength density oscillations.



UFOP Universidade Feder de Dans Frets

Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)

^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

 Hoje físicos de matéria condensada usam substancialmente o DFT para calcular as propriedades dos sólidos;



Figura : Aplicabilidade do DFT em número de elétrons

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn



Figura : Número de artigos que mencionam o DFT



Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
 ^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

- Hoje físicos de matéria condensada usam substancialmente o DFT para calcular as propriedades dos sólidos;
- Engenheiros usam para calcular propriedades de polímeros e em engenharia de materiais;

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn



Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

- Hoje físicos de matéria condensada usam substancialmente o DFT para calcular as propriedades dos sólidos;
- Engenheiros usam para calcular propriedades de polímeros e em engenharia de materiais;
- Químicos orgânicos usam para entender e melhorar as reações químicas;

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn



Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
 ^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

- Hoje físicos de matéria condensada usam substancialmente o DFT para calcular as propriedades dos sólidos;
- Engenheiros usam para calcular propriedades de polímeros e em engenharia de materiais;
- Químicos orgânicos usam para entender e melhorar as reações químicas;
- Bioquímicos suam para entender a interação entre drogas e proteínas;

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn



Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

 Um conceito originado em Física Quântica é agora usado em campos muito além do qual foi originalmente aplicável; "Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn





Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

- Um conceito originado em Física Quântica é agora usado em campos muito além do qual foi originalmente aplicável;
- A ideia original criou asas e voou para lugares que seu próprio criador não teria sonhado;

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn





Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

- Um conceito originado em Física Quântica é agora usado em campos muito além do qual foi originalmente aplicável;
- A ideia original criou asas e voou para lugares que seu próprio criador não teria sonhado;
- E o criador foi Walter Kohn

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn

A B > A B >



Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^a A tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
 ^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

• E o criador foi Walter Kohn

- Físico teórico de estado sólido; Autor de mais de 200 artigos; 18 doutorados honoris causa;
- Ganhou vários Prêmios de Física: Richard Prange Prize (2010), Niels Bohr/UNESCO Gold Medal (1998), Feenberg Medal (Many Body Physics) (1991), National Medal of Science (1988), Davisson-Germer Prize (Surface Physics) (1977), Oliver Buckley Prize (Solid State Physics) (1960)

"Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn



Breve Histórico do DFT

Aplicações do DFT em várias áreas a b

^aA tale of many electrons, Nature Materials 13, 913 (2014)
^bWalter Kohn - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 11 May 2016.

 1998 - O prêmio Nobel de Química foi dividido igualmente entre "Walter Kohn for his development of density functional theory and John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry" "Physics isn't what I do; it is what I am." R.I.P. Walter Kohn

Figura : Walter Kohn e John Pople, ganharam o premio Nobel de Química de 1998



"John Pople - Facts". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 14 Apr 2016.

Walter Kohn - Facts*, Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, Web, 14 Apr 2016, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureales/1998kohn-fac...

• • • • • • • • • • • •





Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals Mecânica Quântica e Nanoestruturas

A equação de Schroedinger dependente do tempo para um sistema composto de *N* elétrons e *M* núcleos é:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$
(1)

 com^1 :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\alpha}|} = \hat{T}_{e} + \hat{T}_{N} + \hat{V}_{e} + \hat{V}_{N} + \hat{V}_{Ne}$$

- \hat{T}_e o operador de energia cinética eletrônica;
- \hat{T}_N o operador energia cinética nuclear e M_α a massa do núcleo α na posição \mathbf{R}_α ;
- \hat{V}_e o operador energia potencial repulsiva elétron-elétron;
- \hat{V}_N o operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo;
- \hat{V}_{Ne} o operador referente a atração elétron-núcleo.



• Born-Oppenheimer,

Desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$



• Born-Oppenheimer,

Desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$
Constante
Potencial Fixo, $V_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{exx}$



• Born-Oppenheimer,

Desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$
Constante
$$Potencial \ \text{Fixo}, \ V_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{ext}$$

$$\begin{cases} \hat{H}_{ele}^{\mathbf{R}_{\alpha}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + V_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{ext} \end{cases}$$
(2)

 $\left(\hat{H}_{ele}\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_{\alpha}\})=E_{ele}\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_{\alpha}\})\right)$
• Teoria de Hartree,

Aproxima o potencial de interação eletrônico por um campo médio de N - 1 elétrons para cada partícula, fazendo o movimento de cada elétron ser governado pela equação de Schroedinger de uma única partícula;

$$V_{H}^{i} = \sum_{j \neq i}^{N} \int d^{3}r' \frac{|\phi_{j}(\mathbf{r}')|^{2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
(3)

• Teoria de Hartree-Fock,

Função de onda pode ser aproximada por um único determinante de Slater;

$$\Phi^{S}(\mathbf{x}_{1},\ldots,\mathbf{x}_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i}(\mathbf{x}_{1}) & \phi_{j}(\mathbf{x}_{1}) & \ldots & \phi_{k}(\mathbf{x}_{1}) \\ \phi_{i}(\mathbf{x}_{2}) & \phi_{j}(\mathbf{x}_{2}) & \ldots & \phi_{k}(\mathbf{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{i}(\mathbf{x}_{N}) & \phi_{j}(\mathbf{x}_{N}) & \ldots & \phi_{k}(\mathbf{x}_{N}) \end{vmatrix}.$$



Image: A math the second se

• Teoria de Hartree,

Aproxima o potencial de interação eletrônico por um campo médio de N - 1 elétrons para cada partícula, fazendo o movimento de cada elétron ser governado pela equação de Schroedinger de uma única partícula;

$$V_{H}^{i} = \sum_{j \neq i}^{N} \int d^{3}r' \frac{|\phi_{j}(\mathbf{r}')|^{2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
(3)

• Teoria de Hartree-Fock,

Função de onda pode ser aproximada por um único determinante de Slater;

$$\Phi^{\mathcal{S}}(\mathbf{x}_{1},\ldots,\mathbf{x}_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i}(\mathbf{x}_{1}) & \phi_{j}(\mathbf{x}_{1}) & \ldots & \phi_{k}(\mathbf{x}_{1}) \\ \phi_{i}(\mathbf{x}_{2}) & \phi_{j}(\mathbf{x}_{2}) & \ldots & \phi_{k}(\mathbf{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{i}(\mathbf{x}_{N}) & \phi_{j}(\mathbf{x}_{N}) & \ldots & \phi_{k}(\mathbf{x}_{N}) \end{vmatrix} .$$

 $\mathbf{4}$

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals Teoria do Funcional da Densidade - DFT

• Existem teorias nas quais a quantidade chave é a função de onda.

• No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi({\mathbf{r}_i}, {\mathbf{R}_\alpha}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \tag{5}$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1}$$



• • • • • • • • • •

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals Teoria do Funcional da Densidade - DFT

- Existem teorias nas quais a quantidade chave é a função de onda.
- No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \tag{5}$$

• • • • • • • • • •

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1}$$



(6)

Os teoremas do DFT

DFT é baseado em dois teoremas devido a Hohenberg e Kohn

Hohenberg-Kohn, Phys.Rev.B 136, 864 (1964)

Primeiro Teorema

o potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, ou seja,

 $\upsilon(\mathbf{r}) = \upsilon[n](\mathbf{r}).$



(7)

Prova 1° Teorema do DFT

Demonstração.

- A prova do teorema 1 é simples, como podemos ver.
- Seja ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado por um Hamiltoniano \hat{H} com um potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$.
- Suponha que exista um outro potencial externo v'(r), resultando em Ĥ' e um estado fundamental ψ'.
 Por hipótese, consideraremos que os dois potenciais levam à mesma densidade n(r), considerando estados não degenerados.
- Pelo princípio variacional temos,

$$\begin{array}{lll} E & = & \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E' & = & \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \end{array}$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle.$$
(8)

Considerando um sistema de N elétrons com r_i = (x_i, y_i, z_i) sendo o vetor posição do elétron i, podemos escrever a densidade n(r) e o potencial V como:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}) | \psi \rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^{N} \upsilon(\mathbf{r}_{i}) \Longrightarrow \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) \upsilon(\mathbf{r}) d^{3}r. \tag{9}$$

Prova 1° Teorema do DFT

Demonstração.

• Utilizando o resultado (8), temos:

$$E < E' + \int [\upsilon(\mathbf{r}) - \upsilon'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r.$$
(10)

• Se repetirmos o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle,$ teremos:

$$E' < E + \int [\upsilon'(\mathbf{r}) - \upsilon(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r.$$
(11)

Somando-se as desigualdades acima temos,

$$E + E' < E' + E. \tag{12}$$

- Então, como assumimos a mesma densidade n(r) para υ ≠ υ', obtemos um absurdo decorrente do fato que ψ ≠ ψ'.
- Para evitar o absurdo, podemos concluir que a unicidade de $n(\mathbf{r})$ exige considerar $\psi = \psi'$.
- Portanto o primeiro teorema nos diz que a densidade *n*(**r**) do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão.
- Do ponto de vista prático, um observável físico qualquer $\hat{\mathbb{O}}$ é determinado por $\mathbb{O} = \langle \psi | \hat{\mathbb{O}} | \psi \rangle = \mathbb{O}[n(\mathbf{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade.

Segundo teorema do DFT

Segundo Teorema

A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para densidade $n(\mathbf{r})$ exata,

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \tag{13}$$

Demonstração.

- A prova desse teorema também é bastante direta.
- Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade.
- Sendo assim, a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \langle \psi[n]|\hat{T} + \hat{U}|\psi[n]\rangle + \langle \psi[n]|\hat{V}|\psi[n]\rangle \quad ou \quad E[n] = F[n] + \langle \psi[n]|\hat{V}|\psi[n]\rangle \tag{14}$$

onde F[n] é um funcional universal (o mesmo para qualquer sistema coulombiano de N elétrons) e o termo $\langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle$ depende do sistema em questão.

• Para o estado fundamental do sistema a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \tag{15}$$

onde $\psi[n_0]$ é a função de onda do estado fundamental.

Prova Segundo Teorema DFT

Demonstração.

• Como n_0 determina ψ_0 e *n* determina ψ , assumindo que tanto n_0 como todos os *n* são determinados por algum potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional,

$$E[\psi_{0}] < E[\psi]$$

$$\psi_{0}|\hat{T} + \hat{U}|\psi_{0}\rangle + \langle\psi_{0}|\hat{V}|\psi_{0}\rangle < \langle\psi|\hat{T} + \hat{U}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle$$

$$F[n_{0}] + \langle\psi_{0}|\hat{V}|\psi_{0}\rangle < F[n] + \langle\psi\hat{V}|\psi\rangle$$

$$E[n_{0}] < E[n] \qquad (16)$$

Assim, minimizando a energia em relação à densidade, teremos a energia do estado fundamental.



• • • • • • • • • • • •

- $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina $n(\mathbf{r})$;
- a densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade $\psi_0 = \psi[n_0]$;
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;



- $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina $n(\mathbf{r})$;
- a densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade $\psi_0 = \psi[n_0]$;
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;



- $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina $n(\mathbf{r})$;
- a densidade n(r) do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade ψ₀ = ψ[n₀];
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;



• • • • • • • • • •

- $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina $n(\mathbf{r})$;
- a densidade n(r) do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade ψ₀ = ψ[n₀];
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;

Segundo Teorema,

- Um funcional universal para energia E[n] em termos da densidade pode ser definido;
- Princípio variacional associado a densidade eletrônica;



- $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina $n(\mathbf{r})$;
- a densidade n(r) do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade ψ₀ = ψ[n₀];
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;
- Segundo Teorema,
 - Um funcional universal para energia *E*[*n*] em termos da densidade pode ser definido;
 - Princípio variacional associado a densidade eletrônica;



12 de maio de 2016

- $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina $n(\mathbf{r})$;
- a densidade n(r) do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade ψ₀ = ψ[n₀];
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;
- Segundo Teorema,
 - Um funcional universal para energia E[n] em termos da densidade pode ser definido;
 - Princípio variacional associado a densidade eletrônica;



As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

• Pode-se escrever a energia como,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n],$$
Energia de troca-correlação:
não conhecemos um forma
exata de escrever esse termo

(aproximações)

• e cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,



As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

• Pode-se escrever a energia como,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n],$$
Energia de troca-correlação:
(17)

não conhecemos um forma exata de escrever esse termo. (aproximações)

• e cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,



As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

• e cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,



As autofunções ψ_i(**r**) são usadas na construção da densidade eletrônica n(**r**):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i} n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$



• • • • • • • • • • • •

Aproximações da Energia de Troca-Correlação

Aproximações para *Exc*:

• LDA - assume que *E_{xc}* depende somente do valor local de *n*. Considera-se então o sistema não homogênio de muitos corpos similar aos sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}d^3r,$$
(17)

• GGA - Em sistemas reais a densidade é não homogênea, ou seja, $n(\mathbf{r})$ varia espacialmente.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r.$$
 (18)

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA}, os quais diferem apenas pelo modo de construção de f(n(**r**), ∇n(**r**)). Atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang (PW), de Perdew e de Becke.



12 de maio de 2016

Algumas Limitações do DFT

Interações de van der Waals;

• O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \qquad (19)$$

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \ n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{20}$$

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;





Algumas Limitações do DFT

- Interações de van der Waals;
- O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \qquad (19)$$

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \, n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{20}$$

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;



Algumas Limitações do DFT

- Interações de van der Waals;
- O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \qquad (19)$$

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \, n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{20}$$

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;





Algumas Limitações do DFT

- Interações de van der Waals;
- O método vdW-DF:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})], \qquad (19)$$

$$E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \, n(\mathbf{r})\phi[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \tag{20}$$

onde $\phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de |r - r'|, da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e seu gradiente $|\nabla n|$.

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;





• • • • • • • • • • • •

Sumário

1) Introdução

• Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

Nanoestruturas de Carbono

- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões



12 de maio de 2016

< □ > < □ > < □ > < □ > <</p>



- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de C₆₀ em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

(日)





- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de C₆₀ em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

• • • • • • • • • • • •





- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de C₆₀ em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

• • • • • • • • • • • •







- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de C₆₀ em 1985^a representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

^aH. W. Kroto et. al. Nature 318, 162 - 163 (1985)





a) diamante, b) grafite, c) diamante hexagonal, d) fulereno *C*60, e) fulereno *C*540, f) fulereno *C*70, g) carbono amorfo, e finalmente, h) nanotubo

- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de C₆₀ em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

Image: A math the second se





- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de C₆₀ em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.



Sumário

1) Introdução

• Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

- Nanoestruturas de Carbono
- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais
- Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial
 - Problema e Objetivos
 - Metodologia
 - Resultados e Discussões
 - Conclusões



12 de maio de 2016

< □ > < □ > < □ > < □ > <</p>

^aTwo-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene, Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, and Bernardo R. A. Neves ACS Nano 2011 5 (1), 394-398

 Sistemas auto-construídos são aqueles nos quais componentes pré-existentes formam estruturas ou padrões devido às interações específicas locais entre os constituintes e com o meio que o cerca, sem intervenção externa;





• • • • • • • • • • • •

^a Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene, Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, and Bernardo R. A. Neves ACS Nano 2011 5 (1), 394-398

- Sistemas auto-construídos são aqueles nos quais componentes pré-existentes formam estruturas ou padrões devido às interações específicas locais entre os constituintes e com o meio que o cerca, sem intervenção externa;
- Esses sistemas podem formar multicamadas ou monocamadas (SAM- self-assembled monolayers) de moléculas orgânicas em arquiteturas altamente ordenadas.





• □ ▶ • • □ ▶ • • □ ▶ •

^aTwo-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene, Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, and Bernardo R. A. Neves ACS Nano 2011 5 (1), 394-398

- Esses sistemas podem formar multicamadas ou monocamadas (SAM- self-assembled monolayers) de moléculas orgânicas em arquiteturas altamente ordenadas.
- Dependendo do substrato no qual tais sistemas são depositados tais moléculas podem apresentar diferentes propriedades, é o caso, por exemplo, de ácidos fosfônicos depositados sobre grafeno ou



^aTwo-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene, Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, and Bernardo R. A. Neves ACS Nano 2011 5 (1), 394-398





Image: A math the second se

^a Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene, Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, and Bernardo R. A. Neves ACS Nano 2011 5 (1), 394-398





• • • • • • • • • • • •
SAMs e sua interação com MoS₂ ^a

^aNanometre-scale identification of grain boundaries in MoS2 through molecular decoration, Mariana C Prado, Regiane Nascimento, Barbara E N Faria, Matheus J S Matos, Helio Chacham and Bernardo R A Neves 2015 Nanotechnology 26 475702.

 Ácidos Fosfônicos depositados no MoS₂ na presença de interfaces com defeitos do tipo fronteira de grão



Figura : Imagem de AFM do MoS2 com fronteira de grão coberto pelo OPA.



< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □</p>

SAMs e sua interação com MoS₂ ^a

^aNanometre-scale identification of grain boundaries in MoS2 through molecular decoration, Mariana C Prado, Regiane Nascimento, Barbara E N Faria, Matheus J S Matos, Helio Chacham and Bernardo R A Neves 2015 Nanotechnology 26 475702.

 Ácidos Fosfônicos depositados no MoS₂ na presença de interfaces com defeitos do tipo fronteira de grão



Figura : Cálculos das estruturas de OPA sobre MoS2



Sumário

Introdução

• Breve Histórico do DFT: Walter Kohn

Os Métodos Teóricos: DFT e interações de van der Waals

Aplicações do DFT em Nanoestruturas

- Nanoestruturas de Carbono
- SAMs e sua interação com materiais bidimensionais

• Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxia

- Problema e Objetivos
- Metodologia
- Resultados e Discussões
- Conclusões



Estudo por Primeiros Princípios de Empilhamentos Desordenados em Multicamadas de Grafeno Epitaxial^{*a*}

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

• É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);



Carbeto de Silício

- Existem três estruturas cristalinas do SiC: cúbica, hexagonal e romboédrica;
- Duas faces perpendiculares a direcão c: SiC(0001) ou face do silício e SiC(0001) ou face do carbono;



Figura : Célula unitária das estruturas 4H- e 6H-SiC. Círculos cheios são átomos de carbono e círculos vazios são átomos des silício.

Sac

◆□ ▶ < □ ▶ < □ ▶ <</p>

Carbeto de Silício

- Existem três estruturas cristalinas do SiC: cúbica, hexagonal e romboédrica;
- Duas faces perpendiculares a direção c: SiC(0001) ou face do silício e SiC(0001) ou face do carbono;



Figura : Célula unitária das estruturas 4H- e 6H-SiC. Círculos cheios são átomos de carbono e círculos vazios são átomos de silício.

・ロト ・ 日 ・ ・ 正 ・ ・

ernidade Feder

Experimento ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);
- O Experimento:
 - As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de SiC(001) a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio.
 - Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado;
 - As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X;
- Caracterização com AFM mostra estruturas com perda de coerência estrutural, indicando a formação de domínios com estruturas compostas por colunas.
- Análises com espectroscopia Raman mostram que as amostras tendem a um comportamento de grafeno a medida que se aumenta o tempo de crescimento;



Experimento ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);
- O Experimento:
 - As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de SiC(001) a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio.
 - Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado;
 - As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X;
- Caracterização com AFM mostra estruturas com perda de coerência estrutural, indicando a formação de domínios com estruturas compostas por colunas.
- Análises com espectroscopia Raman mostram que as amostras tendem a um comportamento de grafeno a medida que se aumenta o tempo de crescimento;



Experimento ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- É possível obter grafeno a partir da decomposição térmica de cristais de silício (SiC);
- O Experimento:
 - As amostras de multicamadas de grafeno epitaxial foram preparadas aquecendo um substrato de SiC(001) a uma temperatura de 1775°C em uma atmosfera de argônio.
 - Um estudo do tempo de crescimento dessas multicamadas foi realizado;
 - As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica (AFM), espalhamento Raman e difração de raio X;
- Caracterização com AFM mostra estruturas com perda de coerência estrutural, indicando a formação de domínios com estruturas compostas por colunas.
- Análises com espectroscopia Raman mostram que as amostras tendem a um comportamento de grafeno a medida que se aumenta o tempo de crescimento;



Caracterização Estrutural via Raio X: distâncias e ângulos entre camadas ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602



Figura : Distâncias interplanares obtidas a partir dos resultados de difração de raio X.

- diferentes distâncias interplanares para cada amostra;
- distâncias entre o empilhamento Bernal e o grafite turbostrático;
- (1) rotação de 60°;



Figura : Resultados de raio X para incidência rasante, cada pico indexado por um número corresponde a uma rotação observada

- (2) rotação relativa ao substrato;
- (3) até (6) ângulos 5.5°, 7.3°, 9.5° e 21.8°, respectivamente.

(日)



Problema e Objetivos ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre carnadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos.

Objetivos dos cálculos teóricos:





Problema e Objetivos ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;

Objetivos dos cálculos teóricos:





Problema e Objetivos ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

- Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses îngulos com as distâncias entre as camadas;
- Estudo nobre as propriedades estruturais o energéticas de lacamadas o multicamadas de grafescolas emplihadas com desendem;
- A seguir apresentantos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Discussões, e as Conclusões.



Problema e Objetivos ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:



Problema e Objetivos ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

• Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas;



Problema e Objetivos a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

- Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas;
- Estudo sobre as propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno empilhadas com desordem;

A seguir apresentamos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Discussões, e as Conclusões



• • • • • • • • • • • •

Problema e Objetivos a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

Resumo dos resultados experimentais:

- Grafeno epitaxial multicamada apresenta comportamento eletrônico de grafeno: desacoplamento entre camadas;
- Duas distâncias entre camadas para qualquer tempo de crescimento;
- Desordem no empilhamento das camadas com ângulos de rotações específicos;

Objetivos dos cálculos teóricos:

- Explicar a ocorrência dos vários ângulos de rotação e as correlações desses ângulos com as distâncias entre as camadas;
- Estudo sobre as propriedades estruturais e energéticas de bicamadas e multicamadas de grafeno empilhadas com desordem;
- A seguir apresentamos a Metodologia utilizada, os Resultados e as Discussões, e as Conclusões.



12 de maio de 2016

Comensurabilidade de Camadas de Grafeno Giradas e Geometria das Supercélulas

Esquema de Lopes dos Santos et al. a

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_{1} &= i\mathbf{a}_{1} + (i+1)\mathbf{a}_{2} \\ \mathbf{t}_{2} &= -(i+1)\mathbf{a}_{1} + (2i+1)\mathbf{a}_{2} \\ L &= |\mathbf{t}_{1}| = \sqrt{3i^{2} + 3i + 1}a_{0} \\ a_{0} &\approx 2.46\mathring{A} \\ \cos\left(\theta_{i}\right) &= \frac{3i^{2} + 3i + \frac{1}{2}}{3i^{2} + 3i + 1}, \\ N_{C} &= 4 \cdot \frac{|(\mathbf{t}_{1} \times \mathbf{t}_{2}) \cdot \hat{\mathbf{z}}|}{|(\mathbf{a}_{1} \times \mathbf{a}_{2}) \cdot \hat{\mathbf{z}}|} \\ N_{C} &= 4 \cdot (3i^{2} + 3i + 1) \quad (21) \\ i &= 0, 1, 2, \cdots \end{aligned}$$

^aLopes dos Santos et al, Phys. Rev. Lett., 99(25):256802, Dec 2007.





Sac

Geometria das Supercélulas



Figura : Supercélulas de bicamadas de grafeno com empilhamento girado. A figura mostra claramente como cresce a quantidade de átomos das supercélulas quando o ângulo de rotação diminui. A célula unitária dos empilhamentos AA e AB possuem 4 átomos, na figura temos um caso replicado para facilitar a visualização. As camadas de baixo apresentam uma cor mais escura para facilitar a diferenciação entre as duas camadas.



(日)

Detalhes Computacionais

- DFT + SIESTA².
- Implementação do vdW-DF de Román-Pérez and Soler ³;
- Pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander+base DZP;
- Uma rede no espaço real é usada com um "mesh cutoff" de 350 Ry;
- Critério de convergência de força 10 meV/Å.



²Soler et al, Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002
 ³Román-Pérez and Soler, Phys. Rev. Lett., 103(9):096102, Aug 2009

Energias de Formação e Propriedades Estruturais a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

• Parâmetro de rede da supercélula *L* comparável com experimentos de STM (diferenças entre 1% e 10%);

Tabela : Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas e multicamadas de grafeno, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å, a energia de formação E_f e energia de formação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_f^{rel} em meV/átomo

θ /stacking	L (Å)	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508



Energias de Formação e Propriedades Estruturais ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

• Empilhamentos com rotação possuem energia de ligação/formação entre os empilhamentos AB e AA;

Tabela : Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas e multicamadas de grafeno, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å, a energia de formação E_f e energia de formação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_f^{rel} em meV/átomo

θ /stacking	$L(\text{\AA})$	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508



Energias de Formação e Propriedades Estruturais ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

• Distâncias entre camadas:

- três distâncias características: AB, AA e casos com rotação;
- bulk com diferenças de 0.05Å entre empilhamento AB e com rotação;
- não varia com o ângulo de rotação;
- bicamadas diferenças entre 0.07 e 0.08Å;
- diferenças entre as distâncias no experimento de 0.05Å;
- distâncias observados no experimento: empilhamento AB e casos com rotação;

Tabela : Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas e multicamadas de grafeno, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å, a energia de formação E_f e energia de formação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_f^{rel} em meV/átomo

θ /stacking	L (Å)	<i>d</i> (Å)	E_f (meV/átomo)	E_f^{rel} (meV/átomo)	n° átomos
		(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	(bicamada/grafite)	
$0.00^\circ = AB$	2.50	3.402/3.402	-21.8/-65.86	0.0/0.0	4
$60.00^\circ = AA$	2.50	3.569/3.569	-19.5/-59.21	2.3/6.7	4
21.79°	6.61	3.476/3.455	-21.2/-63.70	0.6/2.2	28
13.17°	10.89	3.470/3.455	-21.0/-63.38	0.7/2.5	76
9.43°	15.19	3.483/3.456	-21.1/-63.35	0.6/2.5	148
7.34°	19.51	3.479/3.456	-21.1/-63.31	0.7/2.6	244
6.01°	23.83	3.471/3.456	-20.9/-63.18	0.9/2.7	364
5.09°	28.15	3.470/3.454	-20.9/-63.20	0.9/2.7	508

UFO

Energias de Formação e Propriedades Estruturais ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- Energia de Formação:
 - diferencas pequenas para os diferentes ângulos na energia de formação: probabilidade de se encontrar diferentes ângulos alta:
 - Diferencas de energia entre o maior domínio (5.09°) e o menor (21.79°) é somente 0.51meV/átomo. O que resulta em uma energia de formação de 260meV para o domínio de 508 átomos.
 - Energia térmica disponível no experimento: $K_BT = 200meV$, $T \approx 2000K$;
 - Domínios com muitos átomos para ângulos menores mais difícil de observar;

Tabela : Propriedades estruturais e energéticas das bicamadas e multicamadas de grafeno, onde temos: parâmetro de rede da supercélula L e a distância entre as camadas d em Å, a energia de formação E_f e energia de formação relativa ao mais estável de cada tipo de bicamada E_{ϵ}^{rel} em meV/átomo

Conclusões ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no
 processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;



Conclusões ^a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no
 processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;



Conclusões a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no
 processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;



Conclusões a

^aT G Mendes de Sa et al, 2012, Nanotechnology 23 475602

- Estudamos aspectos relacionados com o empilhamento de bicamadas e multicamadas de grafeno que possuíam empilhamentos com rotações;
- Resultados teóricos e experimentais em acordo;
- A partir das distâncias obtidas por nossos cálculos, concluimos que as duas distâncias observadas no experimento de raio *X* podem ser oriundas de domínios possuindo diferentes tipos de rotação ou domínios possuindo empilhamento Bernal.
- Concluimos a partir da energia de formação das bi e multicamadas que a energia térmica envolvida no processo de sublimação do substrato é suficiente para formação de domínios possuindo rotação;



The Nanoscale Physics Group

