



JOÃO MARCELO DE ALMEIDA GARCIA

**INVESTIGAÇÃO DA ASSINATURA RAMAN DE
MONOCAMADAS DE γ -GRAFINOS:
UMA ABORDAGEM POR PRIMEIROS-PRINCÍPIOS**

LAVRAS – MG

2019

JOÃO MARCELO DE ALMEIDA GARCIA

**INVESTIGAÇÃO DA ASSINATURA RAMAN DE MONOCAMADAS DE
 γ -GRAFINOS:
UMA ABORDAGEM POR PRIMEIROS-PRINCÍPIOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato
Orientador

Prof. Dra. Jenaina Ribeiro Soares
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Garcia, João Marcelo de Almeida

Investigação da Assinatura Raman de Monocamadas de γ -Grafinos : Uma abordagem por primeiros-princípios / João Marcelo de Almeida Garcia. – Lavras : UFLA, 2019.

64 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato.

Bibliografia.

1. γ -Grafino. 2. DFT. 3. Espectroscopia Raman. I. Longuinhos, Raphael. II. Título.

JOÃO MARCELO DE ALMEIDA GARCIA

**INVESTIGAÇÃO DA ASSINATURA RAMAN DE MONOCAMADAS DE
 γ -GRAFINOS: UMA ABORDAGEM POR PRIMEIROS-PRINCÍPIOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de Outubro de 2019.

Prof. Dr. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato UFLA
Prof. Dr. Sergio Martins de Souza UFLA
Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho UFLA
Prof. Dr. Guilherme Almeida Silva Ribeiro UFMG

Prof. Dr. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato
Orientador

Prof. Dra. Jenaina Ribeiro Soares
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2019**

Dedico este trabalho ao leitor, e que ele possa ser de alguma ajuda em sua formação!

AGRADECIMENTOS

Quero começar agradecendo a Deus por ter me dado toda a força para seguir em frente, e nunca pensar em desistir, mesmo nos momentos difíceis.

Agradeço infinitamente a minha família, meu pai João Garcia, minha mãe Gláucia e minha irmã Glauciélia, eles sempre estiveram comigo me dando apoio em todos os momentos, e sempre acreditaram nos meus sonhos.

Agradeço a minha namorada Thaíla, por toda a paciência comigo, por ter aturado minha fadiga sobre física, e sempre levantando meu ânimo com bons conselhos, nos momentos de fraqueza.

Agradeço aos meus amigos de mestrado, por dotas as conversar, cafés e muito estudo que compartilhamos nestes dois anos.

Agradeço aos meus orientadores, Raphael por toda a orientação no nosso trabalho, sempre disposto a me atender mesmo estando atarefado, por todas as dicas de Linux que trocamos, e pelas boas conversas. Jenaina pela coorientação e as explicações sobre grupos de simetria, e empréstimos de materiais de estudo.

Agradeço a Universidade de Lavras (UFLA) pelo acolhimento, e por ter me proporcionado experiências inesquecíveis.

E por fim, não menos importante, agradeço o apoio financeiro da UFLA, da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), e do meu orientador Raphael, que contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Os alótropos de carbono se distinguem pela sua estrutura e por sua hibridização. Como exemplos, temos o diamante, no qual os átomos têm hibridização sp^3 , a grafita, os nanotubos de carbono, grafeno e fulereno, nos quais o carbono apresenta hibridização sp^2 , e os grafinos, também conhecidos como *graphynes*, nos quais o carbono apresenta ambas hibridizações sp e sp^2 . Nos grafinos estudados neste trabalho, as ligações $C - C$ que conectam anéis benzênicos no grafeno são substituídas por unidades de acetileno, gerando estruturas cristalinas de padrão hexagonal, com espessura de apenas um átomo, com poros de diâmetros maiores. Essas diferenças estruturais resultam em uma ampla variedade de propriedades mecânicas, ópticas, químicas e eletrônicas, refletindo em diferentes perspectivas de aplicações. Em 2010 e 2018 os grafinos formados por cadeias de dois e quatro acetilenos, denominados *graphdiyne* e *graphtrayne*, respectivamente, foram sintetizados. Eles têm propriedades de semicondutor no caso do *graphdiyne* em sua forma volumétrica (*bulk*). Suas aplicações são vastas, desde baterias a filtros moleculares. A espectroscopia Raman é uma técnica barata, rápida, e geralmente não destrutiva para caracterização da estrutura por meio do estudo das vibrações de nanomateriais, e de ampla utilização em materiais à base de carbono. Porém, um estudo sistemático sobre as diferenças das respostas espectroscópicas vibracionais para grafinos com diferentes composições de acetileno ainda é necessário. Neste trabalho utilizamos cálculos por primeiros princípios (DFT) para simular o espectro Raman de monocamadas de grafinos com uma, duas, três, quatro, cinco e seis unidades de acetileno. Nossos resultados podem ajudar na identificação do tipo de grafino sintetizado, além de revelar detalhes do padrão das vibrações atômicas e suas simetrias, fornecendo estratégias fundamentais para a arquitetura de novas aplicações desses materiais.

Palavras-chave: γ -Grafino. DFT. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Carbon allotropes are distinguished by their structure and hybridization. Some examples are the diamond, in which atoms are hybridized to sp^3 , graphite, carbon nanotubes, graphene and fullerene, in which carbon is hybridized to sp^2 , and graphynes, in which carbon has both sp and sp^2 hybridizations. In graphynes, studied in this work, the $C - C$ bonds that connect benzene rings in the graphene are replaced by acetylene units, generating single-atom hexagonal-pattern crystalline structures with larger diameter of the pores. These structural differences result in a wide variety of mechanical, optical, chemical and electronic properties, reflecting in different application perspectives. In 2010 and 2018 the graphynes formed by chains of two and four acetylenes, called graphdiyne and graphtetrayne, respectively, were synthesized. They have semiconductor properties in the case of graphdiyne in its volumetric form. Their applications are vast, from batteries to molecular filters. Raman spectroscopy is a cheap, fast, and generally non-destructive technique for structure characterization through the study of nano-materials vibrations and widely used in carbon based materials. However, a systematic study of the differences in vibrational spectroscopic responses for graphynes with different acetylene compositions is still required. In this work we use first principle calculations (DFT) to simulate the Raman spectrum of graphyne monolayers with one, two, three, four, five and six acetylene units. Our results can help in the identification of the type of synthesized graphyne and reveal details of the atomic vibration patterns and their symmetries, providing key strategies for the architecture of new applications of these materials.

Keywords: γ -Graphyne. DFT. Raman Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação de alguns alótropos de carbono.	10
Figura 1.2 – Representação da estrutura de diferentes variantes dos grafinos.	11
Figura 1.3 – Representação da família grafino (γ -grafino).	12
Figura 1.4 – Espectro Raman de alótropos de carbono.	13
Figura 2.1 – Esquema da hibridização sp^3	15
Figura 2.2 – Esquema da hibridização sp^2	16
Figura 2.3 – Esquema da hibridização sp	16
Figura 2.4 – Esquema das funções de onda e dos potenciais.	19
Figura 2.5 – Representação do átomo e do pseudoátomo de silício.	20
Figura 2.6 – <i>ansatz</i> de Kohn-Sham.	22
Figura 2.7 – Esquema prático do <i>ansatz</i> de Kohn-Sham.	23
Figura 2.8 – Representação da aproximação local da densidade (LDA).	24
Figura 2.9 – Esquema prático do espalhamento Raman.	33
Figura 4.1 – Representação dos grafinos-(N) com (a) N=1, (b) N=2, (c) N=3, (d) N=4, (e) N=5, (f) N=6.	36
Figura 4.2 – Comprimentos das células unitárias para os grafinos-(N).	37
Figura 4.3 – Gráfico com os comprimentos entre os átomos de carbono do anel aromá- tico para os grafinos-(N).	38
Figura 4.4 – Gráfico das ligações simples para os grafinos-(N).	39
Figura 4.5 – Gráfico com os comprimentos das ligações triplas.	40
Figura 4.6 – Representação da área (em cinza) entre os anéis aromáticos.	40
Figura 4.7 – Desempenho da filtragem dos grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino- (6).	41
Figura 4.8 – Gráfico com a relação do aumento das áreas para os grafinos-(N).	41
Figura 4.9 – Gráfico com as frequências Ramans dos grafinos-(N), onde N representa o número de acetileno em cada material.	43
Figura 4.10 – Espectro Raman experimental do grafino-(2).	48
Figura 4.11 – Espectro Raman experimental do grafino-(4).	48
Figura 4.12 – Gráfico com as frequências da banda G para o grafeno e grafinos-(N).	49
Figura 4.13 – Espectro Raman do grafino-(1).	50
Figura 4.14 – Espectro Raman do grafino-(2).	50

Figura 4.15 – Modo vibracional A_{1g} (banda Y) para o modo mais intenso do grafino-(1) (a), grafino-(2) (b), grafino-(3) (c), grafino-(4) (d), grafino-(5) (e) e grafino-(6) (f), com a representação da vibração dos átomos.	51
Figura 4.16 – Modo vibracional E_{2g} (banda Y') do grafino-(1) (a), grafino-(2) (b), grafino-(3) (c), grafino-(4) (d), grafino-(5) (e) e grafino-(6) (f), com a representação da vibração dos átomos.	52
Figura 4.17 – Tendência da frequência Raman para o grafino-(N), com N=1, 2, 3, 4, 5 e 6.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Deslocamento Raman do grafino-(1)	44
Tabela 4.2 – Deslocamento Raman do grafino-(2)	44
Tabela 4.3 – Deslocamento Raman do grafino-(3)	45
Tabela 4.4 – Deslocamento Raman do grafino-(4)	45
Tabela 4.5 – Deslocamento Raman do grafino-(5)	46
Tabela 4.6 – Deslocamento Raman do grafino-(6)	46

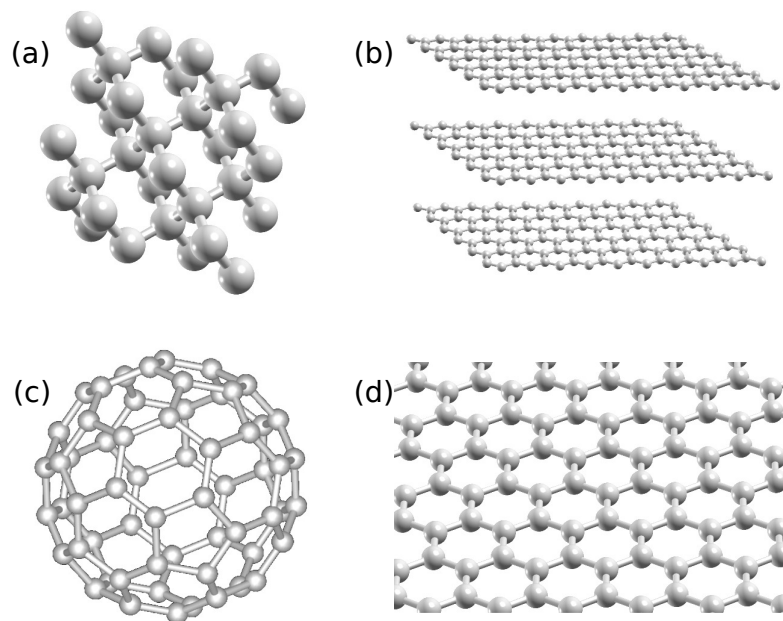
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	Hibridização dos Átomos de Carbono	15
2.2	Problema de Muitos Corpos	16
2.3	Born-Oppenheimer	18
2.4	Aproximação do Pseudopotencial	18
2.5	Teoria do Funcional da Densidade	20
2.6	O Teorema de Hohenberg-Kohn	21
2.7	Aproximação de Kohn-Sham	22
2.8	Aproximações da Interação Eletrônica de Troca-Correlação	23
2.8.1	LDA	23
2.8.2	GGA	25
2.9	Aproximação Harmônica	26
2.10	Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFTP)	28
2.11	Cálculo de frequência de Fônon via DFPT	29
2.12	Espectroscopia Raman	31
3	METODOLOGIA	35
4	DISCUSSÃO E RESULTADOS	36
4.1	Estrutura Atômica e Cristalina	36
4.2	Espectro Raman	42
5	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICE A – Prova dos Teoremas de Hohenberg-Kohn	60

1 INTRODUÇÃO

Os alótropos de carbono são materiais constituídos somente por átomos de carbono (figura 1.1). Como exemplo temos a grafita, grafeno, fulereno com hibridização sp^2 e o diamante, que possu hibridização sp^3 . As hibridizações definem a geometria dos materiais, podendo assim, gerar diferentes propriedades (WANG et al., 2014).

Figura 1.1 – Representação de alguns alótropos de carbono.



Legenda: (a) Diamante, (b) Grafita, (c) Fulereno, (d) Grafeno.

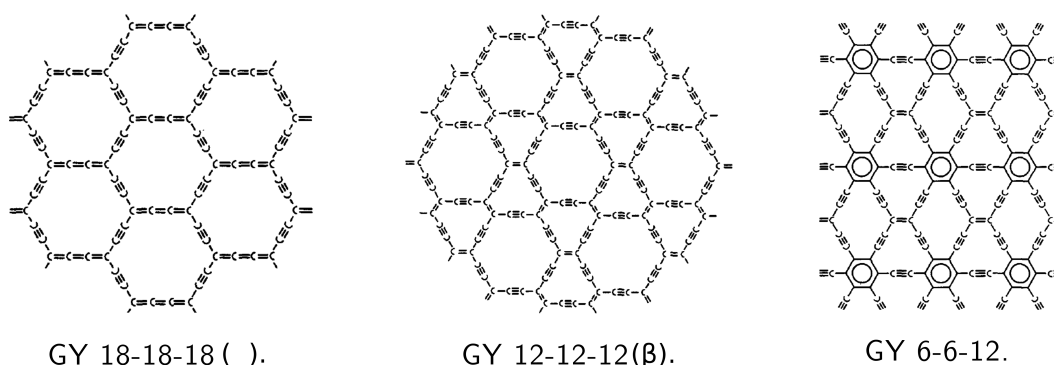
Fonte: Do autor (2019).

Existe um grupo de alótropos de carbono preditos com hibridização sp e sp^2 denominados grafinos (do Inglês *graphynes*) (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987). Estes materiais são laminares como a grafita¹ (figura 1.1 (b)), e dentre eles os α -, β -, γ - e 6,6,12-grafino (ver figuras 1.2 e 1.3), ganharam destaque devido à predição de propriedades eletrônicas, térmicas e ópticas, promissoras para aplicações em diversos dispositivos (PERKGÖZ; SEVIK, 2014). Além disso, para estes materiais, estudos indicam sua estabilidade de rede, e descrição de sua estrutura de bandas eletrônicas, dispersão de fônons, e espectros de Raman (POPOV; LAMBIN, 2013).

A família do γ -grafino ou por simplicidade grafino de agora em diante, representado na figura 1.3, é um alótropo de carbono assim como o grafeno (figura 1.2 (d)). O grafeno

¹ Nome do mineral que origina o grafite.

Figura 1.2 – Representação da estrutura de diferentes variantes dos grafinos.



Legenda: A figura acima representa os α -, β -, e 6, 6, 12-grafinos.

Fonte: Adaptado de (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987, p. 6692, 6693).

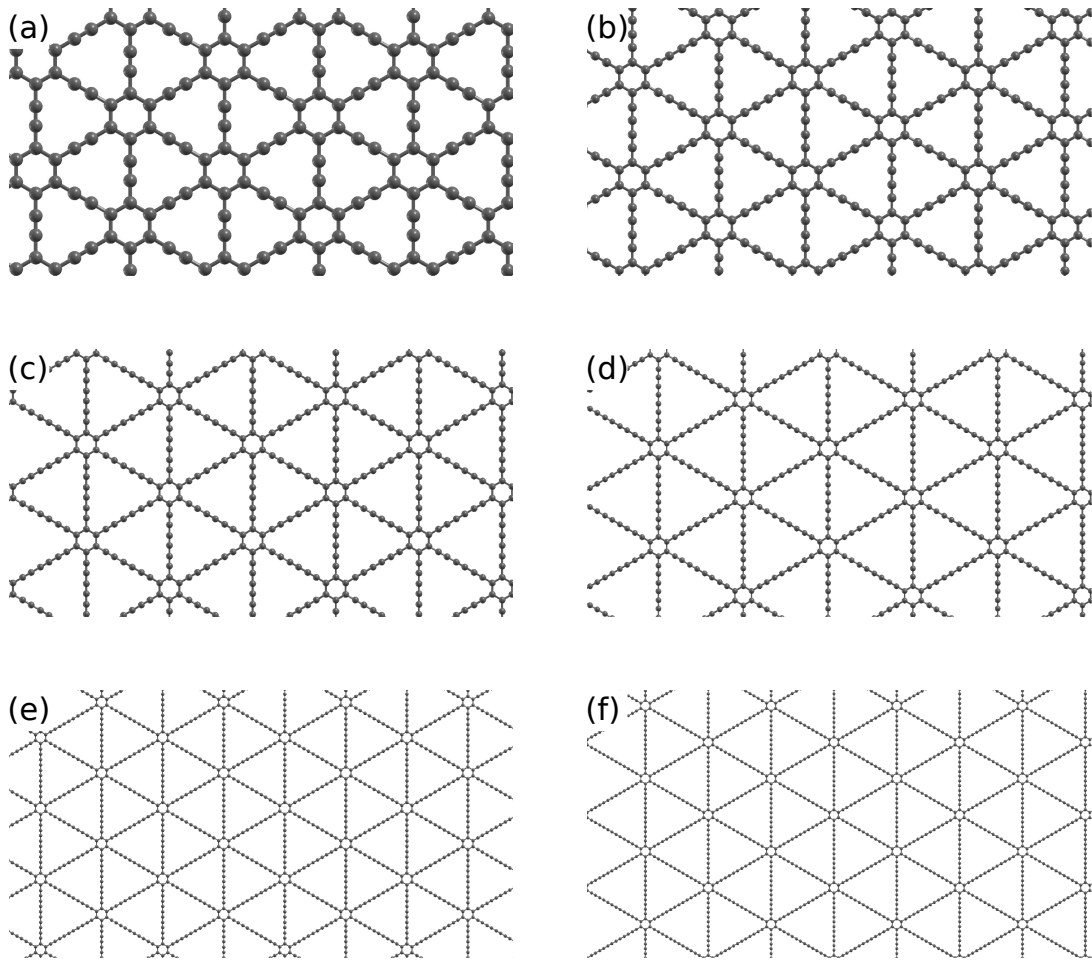
é um material bidimensional que pode ser obtido a partir da esfoliação mecânica do grafite (FERRARI et al., 2006), que foi isolado pela primeira vez por (NOVOSELOV et al., 2004), com uma literatura bem estabelecida, como mostram os trabalhos de (FERRARI et al., 2006; FERRARI; BASKO, 2013). O grafino se diferencia do grafeno devido às ligações dos grupos de acetileno ($-C \equiv C-$) entre os anéis aromáticos. Os diferentes representantes dessa família são denominados como grafino-(N), onde N representa a quantidade de grupos acetileno nas ligações. Além disso, o grafeno é um semimetal (semicondutor de *gap* nulo), e o grafino um semicondutor de *gap* finito (POPOV; LAMBIN, 2013).

A família do grafino apresenta perspectivas promissoras para aplicações como, por exemplo, na dessalinização da água. O processo de separação de íons de sal e a permeabilidade da água foram simulados para os casos do grafino-(3) e grafino-(4)² (veja figuras 1.3 (c) e (d), respectivamente), apresentando resultados relevantes como mostra (KOU et al., 2014; ZHU et al., 2013). Além desta aplicação, o trabalho de (LIN; BUEHLER, 2013) mostra que membranas de grafinos são capazes de rejeitar sais de metais pesados divalentes, como sulfato de cobre, e inorgânicos monovalentes, como o cloreto de sódio.

O grafino-(2) (*graphdiyne*) possui anéis aromáticos com dois acetilenos realizando sua ligação (figura 1.3 (b)), e foi sintetizado em 2010 (LI et al., 2010), motivando novos estudos sobre suas aplicações. Já em sua primeira síntese foi destacado que o mesmo possuía propriedade de semicondutor a temperatura ambiente, apresentando uma condutividade de $2,516 \times 10^{-4} S m^{-1}$, que é comparável ao silício (LI et al., 2010). Em 2011, trabalhos mostraram a síntese de nanotubos de *graphdiyne* (LI et al., 2011). Em 2015, (HUANG et al., 2015)

² Denominado também por *graphtetrayne*, e sintetizado em 2018 por (GAO et al., 2018).

Figura 1.3 – Representação da família grafino (γ -grafino).



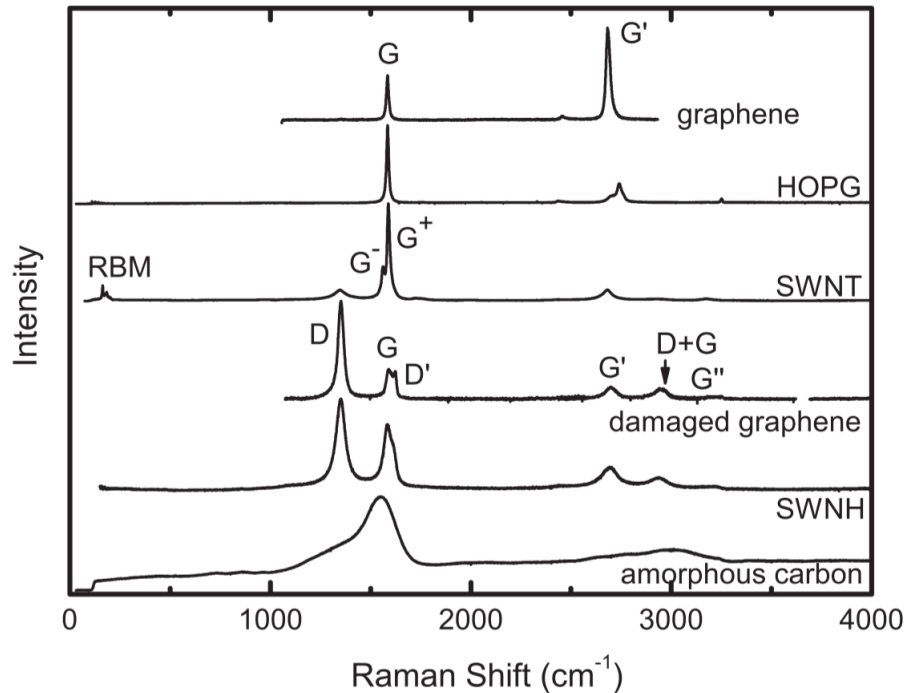
Legenda: Representação da estrutura da família grafino (γ -grafino). Os diferentes representantes dessa família são denominados como grafino-(N), onde N representa a quantidade de grupos acetileno nas ligações. (a) grafino-(1), (b) grafino-(2), (c) grafino-(3), (d) grafino-(4), (e) grafino-(5) e (f) grafino-(6).
Fonte: Do autor (2019).

mostrou a construção de um protótipo de bateria com *graphdiyne*, onde seu papel é armazenar átomos de lítio em sua rede cristalina.

Uma ferramenta que possibilita investigar propriedades vibracionais e estruturais de materiais em escala macro ou até mesmo nanoscópica, em especial dos alótropos de carbono, é a espectroscopia Raman (JORIO et al., 2011). O espectro Raman é especialmente interessante para diferenciar alótropos de carbono como pode ser observado na figura 1.4. Como exemplo na caracterização de alótropos de carbono, temos as frequências com maior intensidade do diamante, grafita e grafeno em 1332cm^{-1} , 1583cm^{-1} e 1580cm^{-1} , respectivamente. O pico em 1332 é característico de ligações entre carbonos na estrutura do diamante (carbonos com hibridização sp^3 , ver seção 2.1), enquanto o em torno de 1580 , de ligações entre carbonos em

materiais gráfiticos (JORIO et al., 2011). Analisando com os outros picos característicos do material, temos sua “impressão digital Raman” única para cada organização estrutural desses átomos de carbono.

Figura 1.4 – Espectro Raman de alótropos de carbono.



Legenda: De cima para baixo temos: monocamada de grafeno cristalina, grafita pirolítica altamente orientada (*highly oriented pyrolytic graphites* - HOPG), amostra de feixe de nanotubo de carbono de parede simples (*single walled nanotube* - SWNT), grafeno com defeito, *nanohorns* de carbono de parede única (*single walled carbon nanohorns* - SWNH) e carbono amorfo hidrogenado.

Fonte: Retirado de (JORIO et al., 2011, p. 12).

Para membros da família grafino como o *graphdiyne*, temos na literatura informações do seu espectro Raman, como mostra (ZHANG et al., 2016), em estudo computacional de monocamadas, (LI et al., 2018) que sintetiza *few-layer* (poucas camadas), e (LI et al., 2010) que obteve o espalhamento Raman do *bulk* de *graphdiyne*. Neste ponto, percebemos que a técnica também se aplica à diferentes modos de empilhamento do material, podendo assim diferenciá-los.

A espectroscopia Raman pode auxiliar na distinção de uma material submetido a pressão ou tensão, como é abordado por (ZHANG et al., 2016; WANG et al., 2018). Além desta aplicação, a espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de alta resolução, não destrutiva, muito eficaz para com alótropos de carbono, capaz de distinguir entre seus diferentes tipos por meio da frequência de espalhamento Raman (FERRARI; BASKO, 2013). A espectroscopia

Raman possui grande potencial para diferenciar entre os grafinos-(N), o que sem dúvida pode trazer informações importantes que auxiliem na caracterização dos mesmos. Possibilitando a cooperação entre áreas experimentais e de engenharia, na perspectiva de aplicações em fabricação de dispositivos por exemplo.

Neste trabalho, utilizamos cálculos por primeiros princípios para simular o espectro Raman de seis variações do γ -grafino com um, dois, três, quatro, cinco e seis acetilenos (grafino-(N), N de 1 a 6), possibilitando a identificação do tipo de grafino sintetizado, revelando detalhes do padrão das vibrações atômicas e suas simetrias.

Por meio da simulação dos materiais, conseguimos perceber um padrão da frequência Raman para os modos A_{1g} mais intensos também denominados de banda Y, onde há uma redução destes valores de acordo com o aumento dos grupos de acetileno, o qual explicamos devido o aumento das ligações triplas. Outro ponto é que a frequência de vibração destes modos A_{1g} mais intensos, é proveniente dos grupos de acetileno, diferenciando-se assim do grafeno, que é provocada pela vibração do anel aromático. Também foi observado modos normais de vibração E_{2g} em torno da frequência de 1580cm^{-1} caracterizando a banda G, a qual é comum nos materiais grafíticos. Outras modificações foram percebidas com o aumento dos grupos de acetileno nos grafinos, com a alteração dos comprimentos das ligações simples e triplas.

Este trabalho é organizado na seguinte forma: começando por uma revisão de literatura, onde são abordados os temas principais para o desenvolvimento do trabalho, passando pelos pontos como DFT, pseudopotenciais, e espectroscopia Raman. Seguindo para a metodologia, onde revela os programas utilizados na produção deste trabalho com a seção discussão e resultados, a qual trata todos os materiais obtidos nas simulações, e por fim a conclusão finalizando com os pontos mais relevantes da dissertação.

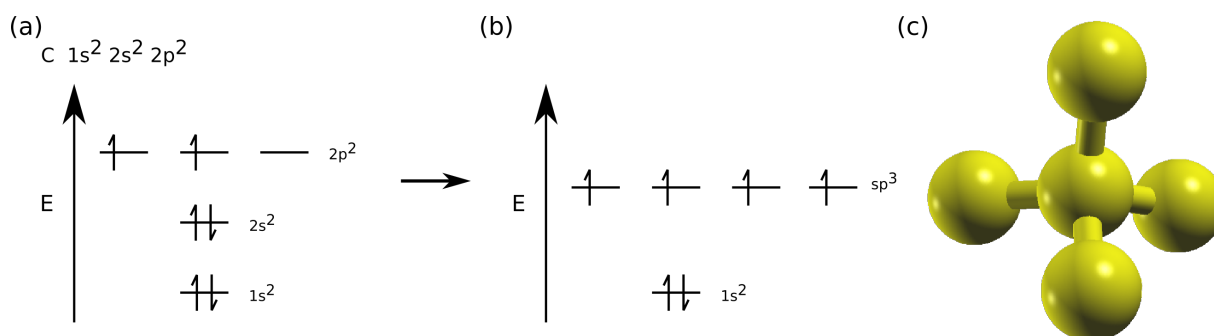
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Hibridização dos Átomos de Carbono

A hibridização do átomo de carbono é possibilitada, quando um elétron do nível $2s$ é excitado, alterando a distribuição eletrônica original ($1s^2 2s^2 2p^2$). Esta situação possibilita ao átomo de carbono fazer três hibridizações.

Na hibridização sp^3 (figura 2.1), o átomo de carbono se liga a quatro outros átomos, como no diamante, tomando uma forma tetraédrica. O orbital do tipo s , e os três do tipo p hibridizam, e formam quatro orbitais sp , que dão origem às quatro ligações simples do tipo σ com os outros átomos de carbonos (LAU, 2019).

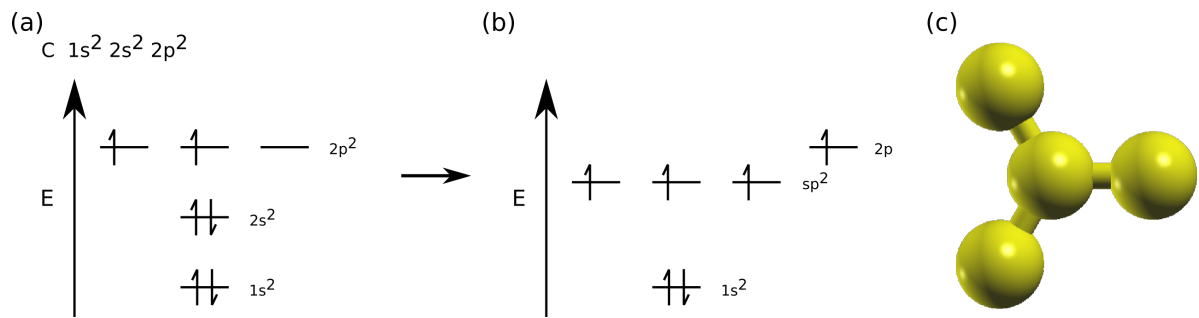
Figura 2.1 – Esquema da hibridização sp^3 .



Legenda: Representação da hibridização dos orbitais atômicos s e p formando o orbital sp^3 , (a) diagrama de energia para o átomo de carbono sem hibridizar, (b) diagrama de energia para o átomo de carbono com a hibridização sp^3 , (c) esquema das ligações atômicas para a hibridização sp^3 .

Fonte: Do autor (2019).

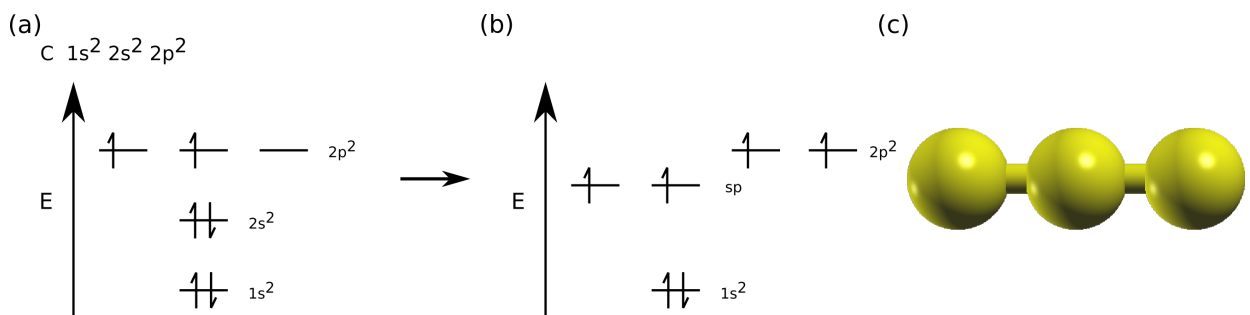
A hibridização sp^2 (figura 2.2) ocorre quando o átomo de carbono se liga a três outros átomos. Neste caso, um orbital s e dois orbitais p (p_x e p_y) hibridizam, formando três orbitais sp , dispostos em um plano perpendicular ao orbital p (p_z) restante, que não participa da hibridização. Um exemplo de estrutura com esta hibridização são os carbonos nos vértices do anel benzênico, onde temos duas ligações simples (σ) e uma ligação dupla, na qual temos uma ligação σ e uma ligação π (LAU, 2019).

Figura 2.2 – Esquema da hibridização sp^2 .

Legenda: Representação da hibridização dos orbitais atômicos s e p formando o orbital sp^2 , (a) diagrama de energia para o átomo de carbono sem hibridizar, (b) diagrama de energia para o átomo de carbono com a hibridização sp^2 , (c) esquema das ligações atômicas para a hibridização sp^2 .

Fonte: Do autor (2019).

O terceiro tipo de hibridização sp (figura 2.3), acontece quando o átomo de carbono se liga a dois outros átomos. Neste caso, um orbital s e um orbital p formam um único orbital sp , e os orbitais p restantes não participam da hibridização. Em estruturas com carbono com hibridização sp , estes carbonos podem ligar-se aos demais átomos de duas formas, através de duas ligações duplas, ou uma simples e uma tripla, a qual é formada por uma ligação σ e duas ligações π (LAU, 2019).

Figura 2.3 – Esquema da hibridização sp .

Legenda: Representação da hibridização dos orbitais atômicos s e p formando o orbital sp , (a) diagrama de energia para o átomo de carbono sem hibridizar, (b) diagrama de energia para o átomo de carbono com a hibridização sp , (c) esquema das ligações atômicas para a hibridização sp .

Fonte: Do autor (2019).

2.2 Problema de Muitos Corpos

Em Mecânica Quântica é preciso definir o hamiltoniano do sistema de interesse para estudá-lo. Para problemas de muitos corpos interagentes envolvendo elétrons e núcleos, o ha-

miltoniano tem a seguinte forma:

$$\mathcal{H} = T_e + W_{e,e} + V_{e,ext.} + T_n + W_{n,n} + V_{n,ext.} + v_{e,n}, \quad (2.1)$$

onde T_e é a energia cinética do elétron, $W_{e,e}$ e $V_{e,ext.}$ correspondem ao potencial de interação elétron-elétron e o potencial de interação do elétron com um campo externo, respectivamente. A energia cinética do núcleo é representada por T_n , com os potenciais de interação núcleo-núcleo e a interação do potencial do núcleo com um campo externo representados por $W_{n,n}$ e $V_{n,ext.}$, respectivamente. Já o potencial de interação elétron-núcleo é representado por $v_{e,n}$. Em uma aproximação não-relativística, sendo a interação entre partículas regidas por interações Coulombianas, e não considerando os potenciais externos, temos que¹ (PARR; YANG, 1989):

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{-\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.2)$$

reorganizando a equação 2.2, temos:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2} \left[\sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} \right]}_{T_e + T_n} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{W_{e,e}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{W_{n,n}} - \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{v_{e,n}}. \quad (2.3)$$

Nas equações acima 2.2 e 2.3 representamos a massa, carga e posição do elétron por: m_e , e e \mathbf{r}_i , respectivamente. Para a massa, carga e posição do núcleo, usamos M_I , Z_I e \mathbf{R}_I , respectivamente. O hamiltoniano acima nos fornece as informações necessárias para estudar este sistema quântico. Em mecânica quântica é necessário então calcular valores esperados de observáveis que nos forneçam propriedades que possam ser medidas, logo podemos testá-las em laboratório (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1991).

Para obtermos o valor esperado das grandezas físicas de interesse, precisamos da função de onda do sistema. Esta função pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger relacionada ao hamiltoniano do problema. Para diversos sistemas a equação 2.3 não pode ser resolvida analiticamente e nem numericamente. O procedimento a ser adotado para resolver problemas como este, que envolvem muitos corpos interagentes, será abordado nas seções que se seguem.

¹ Na equação 2.2 e nas seguintes utilizamos $4\pi\epsilon_0 = 1$.

2.3 Born-Oppenheimer

O hamiltoniano da equação 2.3 não pode ser resolvido a princípio, porém, podemos fazer aproximações que facilitam a manipulação deste hamiltoniano. Vamos separar as coordenadas eletrônicas das nucleares. Este procedimento é denominado aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em considerar os núcleos parados². Desta forma o termo cinético nuclear (T_n) se torna nulo, e o termo do potencial nuclear ($W_{n,n}$) se torna constante do ponto de vista do elétron o que também é conhecido como “aproximação adiabática”. Assim teremos um hamiltoniano eletrônico \mathcal{H}_e , que depende parametricamente de $\{\mathbf{R}\}$, como podemos ver na equação 2.4:

$$\mathcal{H}_e = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{W_{e,e}} - \underbrace{\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}}_{V_{e,n}}. \quad (2.4)$$

Com isso obtemos o valor esperado da energia eletrônica $\mathcal{E}_e(\mathbf{R})$, que define superfícies de potenciais contínuas não degeneradas. A movimentação dos núcleos não provoca transição eletrônica entre as superfícies de potenciais ($\mathcal{E}_e(\mathbf{R})$), logo os elétrons seguem os núcleos adiabaticamente. Se duas (ou mais) superfícies adiabáticas se cruzam em um ponto \mathbf{R}_0 , elas se tornam degeneradas. Nesta situação a dinâmica nuclear pode, sim causar transição de estado eletrônico. Mas mesmo assim, o método dá bons resultados em metais, nos quais em princípio o movimento nuclear pode excitar os elétrons para níveis desocupados próximos em energia (PARR; YANG, 1989).

2.4 Aproximação do Pseudopotencial

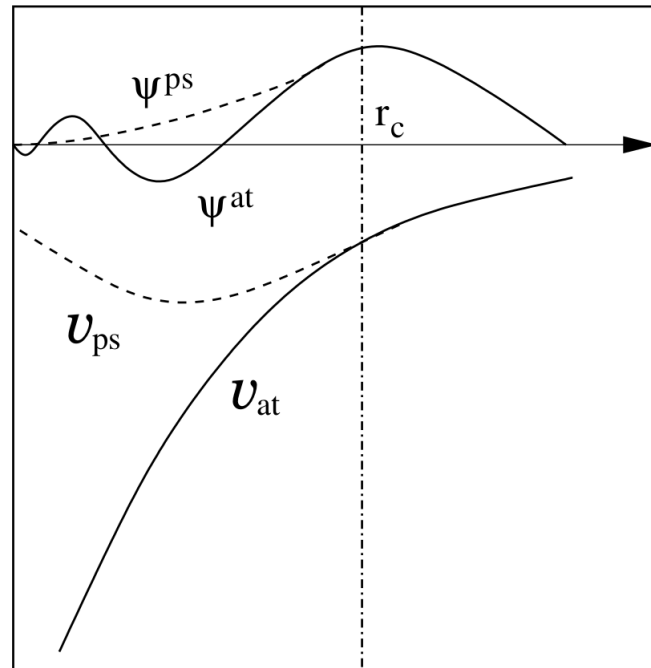
O pseudopotencial é uma aproximação do potencial real de um sistema que fornece idealmente os mesmos resultados a partir de um raio crítico (r_c), partindo do seguinte princípio:

Dois potenciais diferentes em uma região $r < a$ podem provocar o mesmo espalhamento, de modo que as ondas espalhadas por ambos tenham as mesmas propriedades na região $r > a$.

² Na prática os núcleos não estão parados. Porém, como a massa do núcleo é muito maior do que a do elétron ($M_I > m_e$), podemos considerar os núcleos fixos.

Com este conceito substitui-se o potencial real por um pseudopotencial, onde sua onda espalhada, proporciona a mesma propriedade de um potencial real a partir de um raio crítico r_c , como pode ser visto na figura 2.4. Esta aproximação considera pseudoátomos, ao invés de átomos reais, que simplificam os cálculos.

Figura 2.4 – Esquema das funções de onda e dos potenciais.



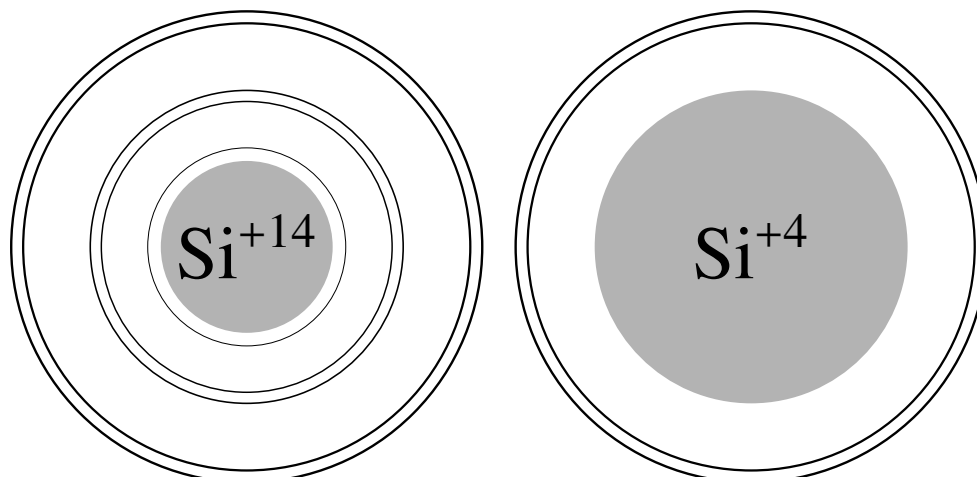
Legenda: Representação da função de onda de valência ψ^{at} e pseudovalência ψ^{ps} e potencial atômico u^{at} e pseudoatômico u^{ps} .

Fonte: Retirado de (LONGUINHOS, 2015, p. 96).

Os pseudoátomos são assim denominados pelo fato dos elétrons ligados mais fortemente ao núcleo, denominados elétrons de “caroço”, se unirem ao núcleo, formando um só núcleo. A partir de então, é possível considerar que o átomo (pseudoátomo) possua só os elétrons de valência (pseudovalência), como é representado o átomo de silício na figura 2.5. Estes percebem o pseudopotencial ao invés do potencial real. No entanto, isso não provoca alterações significativas na obtenção das propriedades relacionadas a baixas energias, em comparação com energias dos elétrons de caroço, como ligações químicas e excitação óptica.

A teoria do pseudopotencial possibilita estudar o sistema com mais facilidade, pois ao invés de descrevermos todos os elétrons de um átomo, necessitamos descrever apenas os elétrons de valência. De modo geral, esta teoria garante resultados interessantes, pois boa parte das propriedades físicas dos sólidos são dependentes dos elétrons de valência.

Figura 2.5 – Representação do átomo e do pseudoátomo de silício.



Legenda: Átomo de silício (Si^{+14}): Núcleo, estado de caroço e estado de valência; Pseudoátomo de silício (Si^{+4}): Pseudo núcleo, e estado de pseudovalência.

Fonte: Adaptado de (LONGUINHOS, 2015, p. 95).

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Ao lidar com a descrição de problemas focados em elétrons, nos deparamos com a questão de trabalhar em um sistema de $3N$ variáveis, dado o fato que existem 3 coordenadas espaciais para cada um dos N elétrons desconsiderando o spin. O alto custo computacional para os avanços da área motivaram o desenvolvimento de novas estratégias, dentre elas a Teoria do Funcional da Densidade (do Inglês, *Density Functional Theory* - DFT). Esta metodologia baseia-se no uso de cálculos por primeiros princípios³, trabalhando com a densidade eletrônica ao invés da função de onda. Com isso, reduz-se o problema de $3N$ variáveis à questão de tratar apenas 3 variáveis espaciais. A DFT tem se mostrado eficaz para a solução de problemas de muitos corpos interagentes, predizendo valores de observáveis de sistemas no estado fundamental (PARR; YANG, 1989).

Muitos consideram que a DFT foi iniciada com os trabalhos de Thomas (THOMAS, 1927), Fermi e Dirac (DIRAC, 1930). Mas somente com os trabalhos de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) a teoria ganha maturidade, conforme será abordado nas próximas seções.

³ Estes são cálculos que não dependem de dados experimentais para serem feitos. Cálculos por primeiros princípios algumas vezes são denominados cálculos *ab-initio*.

2.6 O Teorema de Hohenberg-Kohn

Nesta seção será trabalhado o entendimento e as provas dos teoremas de Hohenberg e Kohn.

(Primeiro Teorema). *A densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, de um sistema de elétrons interagentes em um campo de potencial externo $v(\mathbf{r})$, determina univocamente esse potencial.*

$$v(\mathbf{r}) = v[n_0](\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Em outras palavras, a densidade eletrônica submetida a um potencial externo dita como este potencial é. Note também que a densidade eletrônica passa a ser a variável básica ao invés da função de onda. Portanto, a densidade eletrônica (n_0) deve conter as informações do sistema, tal como a função de onda. Ou seja, a função de onda (Ψ) é um funcional da densidade eletrônica (n_0), e como consequência os observáveis são funcionais de n_0 .

No hamiltoniano da expressão 2.4, os termos como a parte cinética (T), e o potencial de interação elétron-elétron (W), são definidos pela “natureza” dos elétrons, e não dependem do sistema externo. Sendo possível encontrar a forma de T e W , elas devem ser válidas para qualquer problema. Desta forma, os hamiltonianos que descrevem a parte eletrônica, como o da equação 2.4, diferem pelo termo v que é a energia potencial associada a $v(\mathbf{r})$. Portanto, podemos reescrever da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_v = T + W + v, \quad (2.6)$$

onde T e W são considerados termos universais.

Analisando a expressão 2.6 a partir de operadores, W representa a interação entre os elétrons (operador de duas partículas), T representa a energia cinética total do sistema (operador de uma partícula), e v o potencial externo (operador de uma partícula).

A DFT garante que dada uma densidade eletrônica no estado fundamental, temos apenas um potencial relacionado a ela. Portanto, temos o potencial externo como um funcional da densidade do estado fundamental. Temos também a função de onda como funcional da densidade (PARR; YANG, 1989).

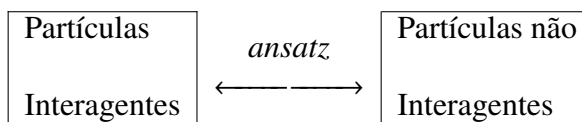
(Segundo Teorema). *A energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica n_0 do estado fundamental.*

Em outras palavras, quando temos a densidade eletrônica no estado fundamental ($n_{0,v}$), temos também a energia do estado fundamental ($\mathcal{E}_{0,v}$). Logo a densidade eletrônica em seu estado fundamental origina o valor esperado, que é a energia do estado fundamental. A prova completa dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn se encontra no apêndice A.

2.7 Aproximação de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham propuseram um método para facilitar o tratamento de sistemas com muitos corpos interagentes (KOHN; SHAM, 1965). O *ansatz*⁴ consiste em substituir o problema de muitas partículas interagentes por um problema de muitas partículas não interagentes, como pode ser visto na figura 2.6. Temos então a substituição do problema original por outro que tenha a mesma densidade eletrônica no estado fundamental.

Figura 2.6 – *ansatz* de Kohn-Sham.



Fonte: Do autor (2019).

O esquema de Kohn-Sham apresenta com hipótese básica o seguinte enunciado:

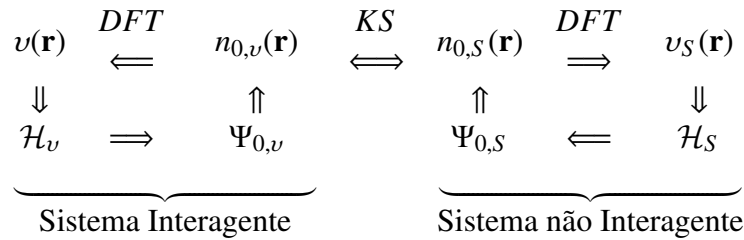
Para todo sistema interagente, definido por um potencial local v , sua densidade do estado fundamental $n_{0,v}$, é também densidade do estado fundamental de um sistema não interagente ($n_{0,S}$), definido por um potencial local v_S (único a menos de uma constante).

Portanto, na prática vamos trabalhar com a densidade eletrônica no estado fundamental de um sistema não interagente ($n_{0,S}$). Sendo que por meio da DFT a densidade eletrônica (n_0) dita como o potencia externo (v_S) deve se comportar. Pelo método de Kohn-Sham (KS) este procedimento resulta nos mesmos resultados a serem obtidos em um sistema interagente, mas

⁴ Em Alemão significa aproximação, ou para solução de determinado problema em Inglês significa *insight*.

com maior facilidade. Isso ocorre pois, ao invés de trabalharmos com $3N$ variáveis, iremos trabalhar com N equações de três variáveis. Este procedimento é esquematizado na figura 2.7.

Figura 2.7 – Esquema prático do *ansatz* de Kohn-Sham.



Legenda: A figura mostra o esquema prático do *ansatz* de Kohn-Sham (KS), juntamente com a DFT.

Fonte: Adaptado de (MARTIN, 2004, p. 137).

2.8 Aproximações da Interação Eletrônica de Troca-Correlação

Na DFT utilizando a aproximação de Kohn-Sham, toda a complexidade do problema de muitos corpos interagente, é transferida para o funcional $\mathcal{E}_{xc}[n]$ (energia de troca-correlação *exchange*), que é descrito por aproximações como as que se seguem abaixo.

2.8.1 LDA

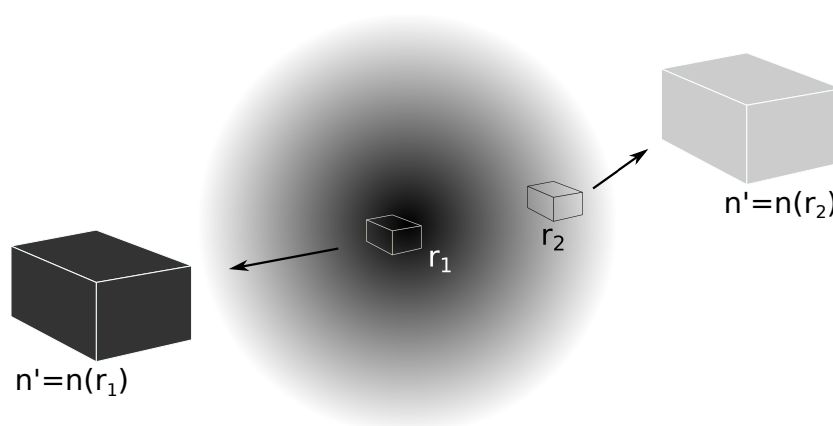
A Aproximação Local da Densidade (do Inglês, *Local-Density Approximation* - LDA) foi proposta por (KOHN; SHAM, 1965) baseada em interações de sistemas de muitos corpos interagentes de um gás de elétrons homogêneo, onde a energia de troca-correlação de um sistema não homogêneo por partícula, é assumida ser igual à energia de troca-correlação de um sistema de elétrons homogêneo. De forma que cada elemento de volume (d^3r) no espaço \mathbf{r} , com densidade $n(\mathbf{r})$ é considerado um gás de elétrons homogêneo interagente. A partir desta densidade calcula-se a energia de troca-correlação por partícula $\tilde{\epsilon}_{xc}[n(\mathbf{r})]$, a qual será usada como energia de troca-correlação do sistema não homogêneo.

A figura 2.8 representa de forma elucidada a ideia do LDA, onde a densidade eletrônica não homogênea é representada pelo círculo com gradiente de cor, sendo os locais delimitados pelos cubos diferentes \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , $n(\mathbf{r}_1) \neq n(\mathbf{r}_2)$. A contribuição para energia de troca-correlação de gases de elétrons homogêneo, esta representada pelos cubos com cores uniformes (preto e cinza), com densidades locais $\tilde{\epsilon}_{xc}[n(\mathbf{r}_1)]$ $\tilde{\epsilon}_{xc}[n(\mathbf{r}_2)]$. Tendo forma geral da energia de troca-correlação

na LDA:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n' \tilde{\epsilon}_{xc}[n']|_{n'=n(\mathbf{r})}. \quad (2.7)$$

Figura 2.8 – Representação da aproximação local da densidade (LDA).



Legenda: O círculo com gradiente de cor representa o potencial não homogêneo ($n(\mathbf{r}_1) \neq n(\mathbf{r}_2)$), e os cubos as densidades dos sistemas homogêneos $n(\mathbf{r}_1)$ e $n(\mathbf{r}_2)$.

Fonte: Do autor (2019).

A LDA é boa para sistemas com densidades homogêneas quase exatas com variações suaves em sua densidade. De modo geral cálculos de DFT via LDA descrevem bons resultados para maioria das propriedades de estado fundamental.

Segundo (KOHANOFF; GIDOPOULOS, 2003) a LDA corresponde bem para os casos abaixo:

- Favorece sistemas mais homogêneos;
- Favorece ligações de moléculas e sólidos;
- Boa correspondência química em geral;
- Ela é boa para ligações covalentes, iônicas e metálicas. Ela também apresenta bons resultados para geometrias, comprimentos de ligação, ângulos de ligação e frequências de fônons dentro de alguma porcentagem, e para propriedades dielétricas ela é superestimada em cerca de 10%.

Podemos citar outros exemplos, com base nos dados de (BARTH, 2004). Para o cálculo do erro ($\delta = (\text{Teo} - \text{Exp})/\text{Exp}$) com o valor calculado teórico (Teo) se comparado como valor medido experimental (Exp) são:

- Energias de coesão: δ menor que 30%⁵ (sistematicamente superestimado);
- Distância de equilíbrio de moléculas: δ menor que 2%⁶ (sistematicamente superestimado);
- Constante de rede: δ menor que 4%⁷ (sistematicamente subestimado);
- Momento magnético: δ menor que 3%⁸ (sistematicamente subestimado);
- Frequência de vibração em moléculas: δ na faixa de 10 – 15%⁹ (maioria dos casos subestimado);
- Frequência de vibração em sólidos: δ menor que 10%¹⁰ (maioria dos casos subestimado).

2.8.2 GGA

Aproximação do Gradiente Generalizado, (do Inglês, *Generalized-Gradient Approximation* - GGA) foi idealizada por (HOHENBERG; KOHN, 1964), com a proposta de incluir a densidade local e seu gradiente na forma funcional $\mathcal{E}_{xc}[n]$, pois, para problemas onde a densidade eletrônica é fortemente não uniforme, a LDA não é suficientemente satisfatória.

A ideia básica do GGA é conseguir construir o termo \tilde{e}_{xc}^{GGA} da melhor maneira possível, que satisfaça as propriedades exatas conhecidas de um termo de troca-correlação. Com forma geral dada por:

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n \tilde{e}_{xc}^{GGA}[n^+, n^-, \nabla n^+, \nabla n^-], \quad (2.8)$$

onde n^+ , n^- e a densidade eletrônica e ∇n^+ , ∇n^- e o gradiente da densidade eletrônica.

Temos várias formas para o termo \tilde{e}_{xc}^{GGA} , incluindo formas empíricas, sendo a mais usada (não empírica) proposta por (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) conhecida como PBE. O PBE de forma geral preserva as propriedades da LDA procurando melhorar suas deficiências.

As melhorias que o GGA promove sobre o LDA segundo (KOHANOFF; GIDOPOULOS, 2003) são:

⁵ Na (<1%), Mg (~7%), Si (~11%), Ti (~24.5%), Zr (~8%), Ni (~29.5%).

⁶ H O (~1%), CO (<1%), NH (~1%).

⁷ Na (~4%), Mg (~1%), Si (<1%), Ti (~2%), Cu (~2%).

⁸ Fe (~3%), Ni (~3%), Co (<1%).

⁹ H O (<1%), CO (~9%), NH (~13.7%).

¹⁰ Si (<1%), SiO 2 (~5%), W [<6% (EINARSDOTTER et al., 1997).)

- Melhora na energia, geometria e propriedades dinâmicas da água como também de aglomerados de gelo e água.
- Melhora nas energias de ligação e nas energias atômicas;
- Para metais de transição $4d - 5d$, a melhoria do GGA sobre LDA não é clara, e vai depender da particularidade do LDA;
- Constantes de rede de metais nobres (Ag, Au, Pt) são superestimadas.

2.9 Aproximação Harmônica

Imaginemos um íon na rede e que sua posição de equilíbrio é \mathbf{R} . Considerando o íon estático temos que $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R}$. No entanto se o íon se deslocar de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ em torno da sua posição de equilíbrio, sua nova coordenada será (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}). \quad (2.9)$$

Agora supomos um par de átomos separados por uma certa distância, e que a contribuição da energia potencial para o cristal é $\phi(\mathbf{R})$. Se nosso átomo fosse estático, a energia potencial total do cristal seria a soma da contribuição de todos os pares (ASHCROFT; MERMIN, 1976),

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (2.10)$$

entretanto, há um deslocamento do átomo em torno da posição de equilíbrio médio \mathbf{R} , sendo que geralmente o átomo é encontrado em uma posição $\mathbf{r}(\mathbf{R}) \neq \mathbf{R}$, e a energia potencial total é reescrita como:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')), \quad (2.11)$$

desta forma a energia potencial depende de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ deixando o sistema dinâmico governado pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2m} + U, \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ é o momento do átomo com posição de equilíbrio \mathbf{R} , e m é a massa do átomo.

Considerando $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ pequeno, podemos expandir a energia potencial com a forma tridimensional do teorema de Taylor (OLIVEIRA; JESUS, 2011; ASHCROFT; MERMIN, 1976):

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots, \quad (2.13)$$

aplicando a expansão ao potencial 2.11, e fazendo com que $\mathbf{r} = \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$ e $\mathbf{a} = \mathbf{u}(\mathbf{R})$, temos que:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3). \quad (2.14)$$

Na *aproximação harmônica* a energia total se conserva, e a energia potencial tem a seguinte forma:

$$U = U^{eq} + U^{harm} \quad (2.15)$$

sendo que U^{eq} é a energia potencial de equilíbrio 2.10 e:

$$U^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu, \nu = x, y, z} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu, \nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')], \quad (2.16)$$

$$\phi_{\mu, \nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu},$$

onde u_μ representa um deslocamento na direção μ , e $\phi_{\mu, \nu}$ está relacionada com a derivada segunda do potencial. Percebemos que de modo geral a 2.16 possui produtos quadráticos pela quantidade $\phi_{\mu, \nu}$. Podemos reescrever a energia potencial harmônica (2.16) de uma forma mais geral e compacta (OLIVEIRA; JESUS, 2011):

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}, \mu, \nu} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu, \nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}'), \quad (2.17)$$

onde,

$$D_{\mu, \nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu, \nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu, \nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (2.18)$$

é a *constante de força interatômica*¹¹, que determina os modos de vibração da rede (OLIVEIRA; JESUS, 2011).

2.10 Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFTP)

Algumas propriedades físicas são obtidas a partir da resposta perturbativa do sistema, como a polarizabilidade e absorção de infra-vermelho, por exemplo (TULIP, 2004). Neste trabalho focaremos nos modos de vibração e no espectro Raman, conforme será mostrado mais adiante.

A teoria de perturbação do funcional da densidade (do Inglês, *Density Functional Perturbation Theory* - DFPT) tem dois principais formalismos, o de Baroni (BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987) e o de Gonze (GONZE, 1995a; GONZE, 1995b).

O básico por trás da DFPT é que podemos escrever o potencial externo ($v(\lambda)$), que inclui as perturbações, como uma série de perturbações com o parâmetro λ , que controla a ordem da perturbação, expresso por:

$$v(\lambda) = v^{(0)} + \lambda v^{(1)} + \lambda^2 v^{(2)} \dots, \quad (2.19)$$

onde os índices [(0), (1), (2), ...], representam o grau de perturbação. Com o esquema de Kohn-Sham (sistemas não interagentes), a energia total e a densidade eletrônica são dadas por:

$$\mathcal{E}[n(\lambda)] = \sum_i^N \langle \psi_i(\lambda) | T_S + v(\lambda) | \psi_i(\lambda) \rangle + \mathcal{E}_{hxc}[n(\lambda)] = \mathcal{E}^{(0)} + \lambda \mathcal{E}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{E}^{(2)} + \dots, \quad (2.20)$$

$$\mathcal{H}(\lambda) = T_S + v(\lambda) + v_{hxc}(\lambda) = \mathcal{H}^{(0)} + \lambda \mathcal{H}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{H}^{(2)} + \dots, \quad (2.21)$$

$$n(r, \lambda) = \sum_i^N |\psi_i(r, \lambda)|^2 = n^{(0)} + \lambda n^{(1)} + \lambda^2 n^{(2)} + \dots, \quad (2.22)$$

com a correção de primeira ordem da energia total dada por:

$$\mathcal{E}^{(1)} = \sum_i^N \langle \psi^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle. \quad (\text{Teorema de Hellman-Feynman}) \quad (2.23)$$

¹¹ É chamado assim, pois está no espaço real. No espaço de vetor de onda, se chamaria *matriz dinâmica*.

O grupo de equações [2.19–2.22] definem a DFPT de forma geral. Sua aplicação passa pela definição da perturbação e qual resposta se deseja. Agora vamos estudar os fônons via DFPT.

2.11 Cálculo de frequência de Fônon via DFPT

Em materiais cristalinos os átomos vibram com pequenas amplitudes, provocando perturbações no sistema. Esta vibração ocorre no em torno da posição de equilíbrio de cada átomo $\{\mathbf{R}^{(0)}\}$. Estas vibrações também são conhecidas como fônons, que é o quantum da vibração de uma rede cristalina. As vibrações dos átomos perturbam a energia total eletrônica do sistema (\mathcal{E}), dada pela superfície de Born-Oppenheimer (seção 2.3). Esta situação pode ser abordada pela teoria de perturbação, com a expansão da energia total em termos do deslocamento ($u_{lk\alpha}$) do átomo k , da célula¹² l na direção α . Após definir o comportamento do átomo no cristal, vamos estudar a sua frequência de vibração de fônons. Para isso, é suficiente considerar termos de segunda ordem de perturbação da energia, conforme é mostrado abaixo:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} + \sum_{lk\alpha} \mathcal{E}_{(lk\alpha)}^{(1)} u_{lk\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha; l'k'\alpha'} \mathcal{E}_{lk\alpha; l'k'\alpha'}^{(2)} u_{lk\alpha} u_{l'k'\alpha'}, \quad (2.24)$$

$$\mathcal{E}_{lk\alpha}^{(1)} = \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_{lk\alpha}} \right|_{\{\mathbf{R}^{(0)}\}}, \quad (2.25)$$

$$\mathcal{E}_{lk\alpha; l'k'\alpha'}^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{lk\alpha} \partial u_{l'k'\alpha'}} \right|_{\{\mathbf{R}^{(0)}\}}. \quad (2.26)$$

Na equação 2.24 temos a expansão da energia até segunda ordem, a qual é necessária para os fônons. A equação 2.25 é nula devido à definição da posição de equilíbrio, e o terceiro termo da equação 2.24 é definido pela constante de força interatômica cristalina $\mathcal{E}^{(2)}$ (equação 2.26), que possui as seguintes propriedades:

$$\mathcal{E}_{lk\alpha; l'k'\alpha'}^{(2)} = \mathcal{E}_{l'k'\alpha'; lk\alpha}^{(2)} \quad (\text{simetria por troca de deslocamento atômico}) \quad (2.27)$$

$$\mathcal{E}_{lk\alpha; l'k'\alpha'}^{(2)} = \mathcal{E}_{0k\alpha; (l'-l)k'\alpha'}^{(2)} \quad (\text{simetria de translação cristalina}) \quad (2.28)$$

$$\sum_{l'k'} \mathcal{E}_{lk\alpha; l'k'\alpha'}^{(2)} = 0. \quad (\text{simetria de translação infinitesimal de corpo rígido}) \quad (2.29)$$

Podemos interpretar $\mathcal{E}^{(2)}$ da seguinte forma: quando um átomo se desloca de sua posição de equilíbrio ($\mathbf{R}^{(0)}$), ele sente uma força restauradora proporcional ao seu deslocamento, devido

¹² O cristal é considerado periódico, e a célula é a unitária.

aos outros átomos da rede. Logo, temos:

$$F_{lk\alpha} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_{lk\alpha}} = -\sum_{l'k'\alpha'} \mathcal{E}_{lk\alpha;l'k'\alpha'}^{(2)} u_{l'k'\alpha'}. \quad (2.30)$$

Considerando os átomos como objetos clássicos, a dinâmica do sistema é regida pelas leis de Newton¹³, de forma que, para cada átomo, temos:

$$m_k \ddot{u}_{lk\alpha} = F_{lk\alpha} = -\sum_{l'k'\alpha'} \mathcal{E}_{lk\alpha;l'k'\alpha'}^{(2)} u_{l'k'\alpha'}. \quad (2.31)$$

Devido à simetria de translação do cristal, o perfil do deslocamento atômico em cada célula (em r_l) pode ser considerado como uma “onda de vibração”, que pode ser decomposta em “ondas de Bloch”, com vetor de onda q e frequência ω :

$$u_{lk\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{u}_{k\alpha;\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l - \omega t)}. \quad (2.32)$$

Com as soluções propostas na equação 2.32, a equação 2.31 fica:

$$-\sum_{\mathbf{q}} \omega^2 \sqrt{m_k} \tilde{u}_{k\alpha;\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l - \omega t)} = -\sum_{l'k'\alpha'} \mathcal{E}_{lk\alpha;l'k'\alpha'}^{(2)} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{u}_{k'\alpha';\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l'} - \omega t)}, \quad (2.33)$$

em que para cada q , temos que:

$$\omega^2 \tilde{u}_{k\alpha;\mathbf{q}} = \sum_{k'\alpha'} \left\{ \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l'} \mathcal{E}_{0k\alpha;(l'-l)k'\alpha'}^{(2)} e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l]} \right\} \tilde{u}_{k'\alpha';\mathbf{q}} = \sum_{k'\alpha'} \tilde{\mathcal{E}}_{k\alpha;k'\alpha';\mathbf{q}}^{(2)} \tilde{u}_{k'\alpha';\mathbf{q}}, \quad (2.34)$$

$$\tilde{\mathcal{E}}_{k\alpha;k'\alpha';\mathbf{q}}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l'} \mathcal{E}_{0k\alpha;(l')k'\alpha'}^{(2)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l'}}. \quad (\text{matriz dinâmica}) \quad (2.35)$$

A expressão 2.34 compõem $3N$ equações, que podem ser desacopladas por meio de uma transformação unitária, definidas pelos autovetores que são os modos normais de vibração, obtidos por meio da matriz dinâmica (equação 2.35), via a solução da equação secular¹⁴:

$$\left| \tilde{\mathcal{E}}_{k\alpha;k'\alpha';\mathbf{q}}^{(2)} - \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \right| = 0. \quad (2.36)$$

¹³ Temos $3NL$ equações, onde N é o número de átomos por célula, e L é o número de células.

¹⁴ Diagonalização da matriz dinâmica ($\tilde{\mathcal{E}}_{k\alpha;k'\alpha';\mathbf{q}}^{(2)}$).

Resolvendo a expressão 2.36, obtemos a solução para um certo q , de modo a fornecer $3N$ autovalores $\omega_{\mathbf{q}s}^2$ com s indo de 1 a $3N$ ($s = 1, 2, 3, \dots, 3N$). A raiz quadrada de cada autovalor, fornece a frequência de vibração de um modo normal¹⁵, de tal forma que o deslocamento do átomo segue o autovetor relacionado $\eta_{k\alpha;\mathbf{q}s}$ ¹⁶.

O que se conhece por dispersão dos fônons é equivalente à dispersão das frequências de vibração dos modos normais, que é obtida através das soluções da equação 2.36 para todos os vetores de onda \mathbf{q} , formando assim $3N$ bandas, com $3N - 3$ bandas ópticas e 3 acústicas.

2.12 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza a radiação eletromagnética monocromática que incide sobre um material (molécula, estrutura cristalina, dentre outros), para sondar sua estrutura e propriedades vibracionais. Esta interação entre a radiação e a matéria provoca tanto espalhamento elástico como também inelástico. Devido ao espalhamento inelástico, o espectro Raman é obtido, da diferença entre a frequência incidente (ν_i), e a frequência espalhada (ν_e) (SALA, 2008), sendo a mesma definida por informações estruturais específicas de cada material, única e útil para identificar a ocorrência de mudanças como oxidação (OSSWALD; HAVEL; GOGOTSI, 2007), dopagem (FERRARI, 2007), composição química (HAKA et al., 2002), entre outros.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre o material, ela induz um momento de dipolo na amostra, devido ao seu campo elétrico. Esta indução faz com que a amostra mude seu estado vibracional, passando para um estado vibracional intermediário (pode ser um estado virtual ou mesmo um estado estacionário real do material) (SALA, 2008). Após isso, a amostra pode emitir três tipos de radiação (três frequências diferentes que estão representadas na figura 2.9), podendo voltar ao seu estado vibracional original ou não.

O vetor momento de dipolo induzido clássico, pode ser escrito de seguinte forma:

$$\hat{P} = \alpha \hat{E}, \quad (2.37)$$

sendo que α é a polarizabilidade do material, e \hat{E} é o campo elétrico da radiação incidente. Podemos desenvolver α em série de Taylor em relação a q , sendo que q é uma coordenada

¹⁵ Devido a simetria de translação (equação 2.29) três destes modos são degenerados em $q = 0$, com frequência de vibração igual a $\omega = 0$, sendo denominados modos acústicos.

¹⁶ O termo $\eta_{k\alpha;\mathbf{q}s}$ descreve o movimento de N átomos nas 3 direções, portanto, $3N$ componentes.

interna e é a única coordenada normal do sistema em estudo (SALA, 2008).

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.38)$$

Onde os termos de ordem superior foram desprezados devido a pequena variação da coordenada q . Considerando a coordenada q e o campo elétrico \hat{E} , com a seguinte forma abaixo,

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad \text{e} \quad \hat{E} = \hat{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.39)$$

onde ν_m e ν_0 são respectivamente a frequência vibracional do material e a frequência da radiação incidente. Aplicando a expressão 2.39 no momento de dipolo induzido, temos que:

$$\hat{P} = \alpha_0 \hat{E} \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \hat{E} \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t), \quad (2.40)$$

aplicando a propriedade trigonométrica: $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, temos que:

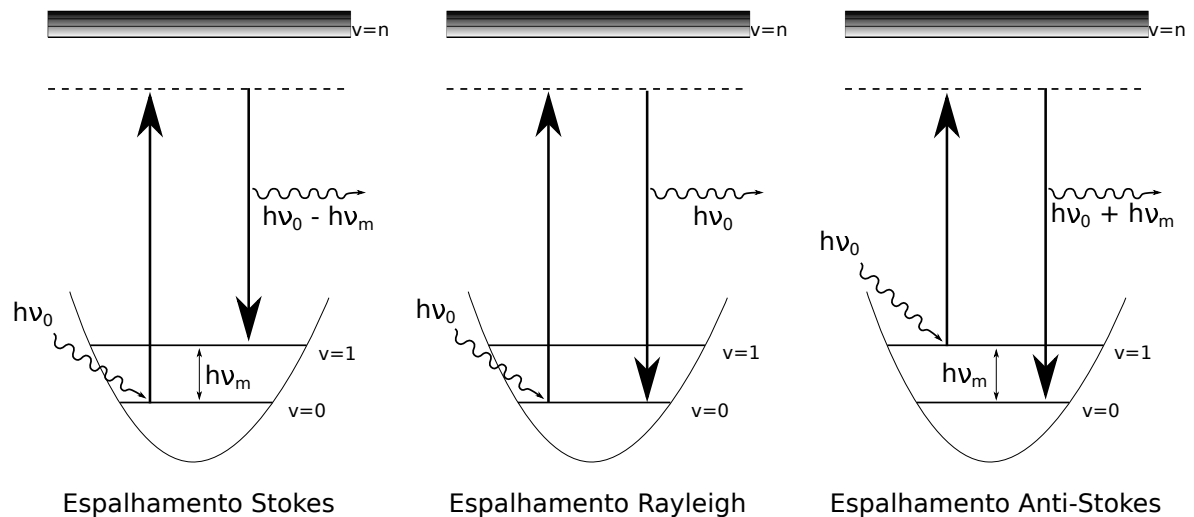
$$\hat{P} = \underbrace{\alpha_0 \hat{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \hat{E}_0 \{ \underbrace{\cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t]}_{\text{anti-Stokes}} + \underbrace{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t]}_{\text{Stokes}} \}. \quad (2.41)$$

A primeira parte da expressão 2.41, possui somente termos da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh. Na segunda parte da expressão, aparece as frequências espalhadas como $\nu_0 - \nu_m$, que corresponde ao espalhamento Stokes e $\nu_0 + \nu_m$, correspondente ao espalhamento anti-Stokes. Perceba que para estes dois termos contribuírem $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right) \neq 0$, logo deve haver variação da polarizabilidade com pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio (SALA, 2008). Abaixo seguem os tipos de espalhamento Raman que podemos ter:

- **Espalhamento Raman Stokes:** este processo ocorre com o espalhamento inelástico, quando um fóton com frequência ν_0 , incide sobre o material, elevando o mesmo para um estado intermediário, que pode ser real ou não (estado virtual). Posteriormente, uma parte da energia é transferida para um modo Raman ativo com frequência ν_m , com a emissão de um fóton com frequência $\nu_0 - \nu_m$. Neste caso o material, que estava originalmente em um estado vibracional fundamental, vai para um nível vibracional final excitado;

- Espalhamento Rayleigh: este processo ocorre com o espalhamento elástico, quando um fóton com frequência ν_0 incide no material e é espalhado com a mesma frequência. Neste caso não há a observação de modos Raman, pois o material retorna ao mesmo estado energético inicial;
- Espalhamento Raman Anti-Stokes: este processo ocorre com o espalhamento inelástico, quando um fóton com frequência ν_0 interage com um material já em um estado inicial excitado. Após a interação, a molécula decai para o seu estado fundamental, cedendo energia $h\nu_m$ adicional para o fóton. Este fóton então é espalhado com frequência $\nu_0 + \nu_m$.

Figura 2.9 – Esquema prático do espalhamento Raman.



Legenda: A figura representa os três tipos de espalhamento da radiação, sendo que: $v = 0$ representa o estado vibracional fundamental e $v = 1, 2, 3, \dots, n$ representa os estados vibracionais excitados (energia própria da molécula). A linha horizontal tracejada representa um estado vibracional intermediário (estado virtual), não necessariamente um estado real estacionário do material.

Fonte: Do autor (2019).

Temos também uma outra forma de expressar a polarizabilidade do material dada por (UMARI; PASQUARELLO; CORSO, 2001):

$$\alpha_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}^{\infty} - \delta_{ij}}{4\pi}, \quad (2.42)$$

onde ϵ_{ij}^{∞} é o tensor dielétrico de alta frequência. Também podemos reescrever $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)$ que é a susceptibilidade Raman pela seguinte forma:

$$\chi_{ij}^k = \sqrt{\Omega} \sum_{\beta l} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial r_{\beta l}} u_{\beta l}^k, \quad (2.43)$$

sendo que Ω é o volume da célula unitária e $u_{\beta l}^k$ é os deslocamentos atômicos associados ao modo k (UMARI; PASQUARELLO; CORSO, 2001). Desta forma a partir do método de (LAZZERI; MAURI, 2003), conseguimos calcular de modo eficiente a intensidade Raman por meio de derivadas terceiras da energia. Por fim, calculamos a intensidade Raman por meio destes métodos e fizemos a análise da média espacial do tensor Raman (POREZAG; PEDERSON, 1996).

O espectro Raman fornece padrões de frequências únicas para cada material, de forma que dizemos que ele fornece a “impressão digital” do material, seja ele um material amorfo ou uma estrutura cristalina, um substrato, uma molécula (SALA, 2008). Além desta qualidade de oferecer caracterização de várias matérias, a técnica é não destrutiva, podendo reutilizar a amostra como desejar. Por estas razões a técnica é bem sucedida na caracterização de materiais.

3 METODOLOGIA

Programas que foram utilizados para simulação, criação, manipulação e edição, dos gráficos, imagens e materiais presentes no trabalho:

- Inkscape <<https://inkscape.org/>>

Foi utilizado na criação das figuras;

- GIMP <<https://www.gimp.org/>>

Foi utilizado na edição das imagens;

- Quantum Espresso <<https://www.quantum-espresso.org/>>

Ferramenta principal que possibilitou a simulação por primeiros princípios, e.g. otimização de geometrias, estrutura eletrônica, vibrações de rede, espectro Raman;

- Grace <<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace>>

Foi utilizado na criação dos gráficos;

- XCrySDen <<http://www.xcrysden.org/>>

Foi utilizado para visualizar as estrutura dos materiais simulados;

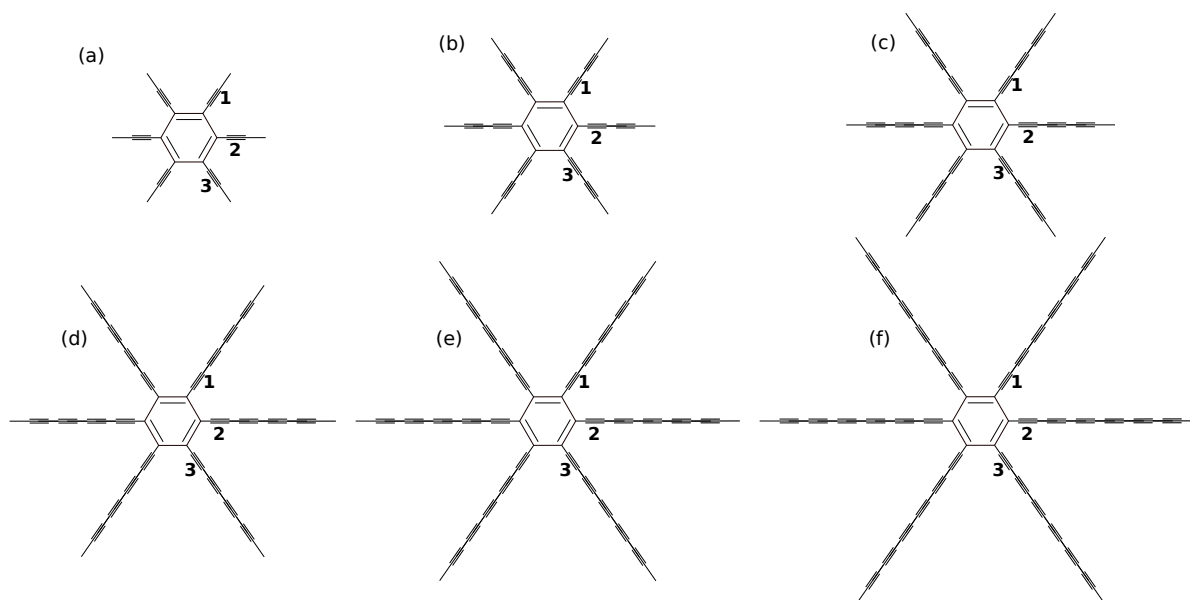
A relaxação geométrica e o cálculo da frequência Raman (os cálculos do espectro Raman foram baseados no trabalho de (LAZZERI; MAURI, 2003)), foram feitos via DFT (seção 2.5) e DFPT (seção 2.10) com pseudopotenciais de norma conservada pela implementação do código no software *quantum espresso*. A interação de troca-correlação eletrônica foi aproximada pelo funcional LDA (subseção 2.8.1). Utilizamos $8 \times 8 \times 1$ pontos \mathbf{K} nos cálculos de otimização da estrutura. E as interações entre camadas foram eliminadas ajustando os intervalos de vácuo entre camadas de todas as estruturas para 15 Å.

4 DISCUSSÃO E RESULTADOS

4.1 Estrutura Atômica e Cristalina

Os grafinos simulados são estruturas bidimensionais com simetria hexagonal, que pertencem ao grupo de simetria $D6h$ similar ao grafeno. Para facilitar a visualização destas estruturas, veja a figura 4.1, que representa de forma simples os seis grafinos, mostrando o posicionamento dos grupos de acetileno por meio da numeração 1, 2 e 3, juntamente com a evolução dos grupos de acetileno em cada grafino-(N) onde N aumenta com a evolução dos acetilenos, indo de 1 a 6. A numeração só foi colocada em três dos seis grupos, pois, seguindo a ordem o grupo 4 é idêntico ao 1, o grupo 5 é idêntico ao 2 e o grupo 6 é idêntico ao 3.

Figura 4.1 – Representação dos grafinos-(N) com (a) N=1, (b) N=2, (c) N=3, (d) N=4, (e) N=5, (f) N=6.



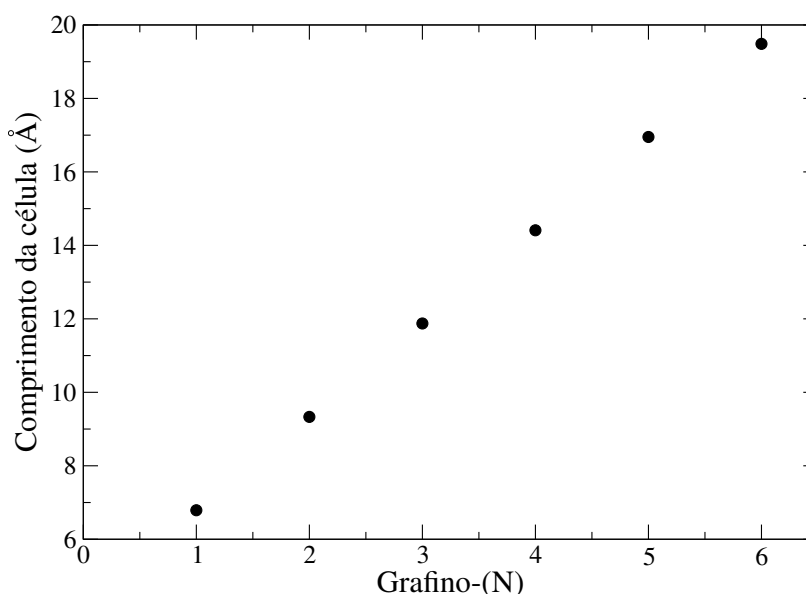
Fonte: Do autor (2019).

Analisamos o comprimento das ligações dos materiais simulados se alteram conforme o aumento do número de grupos de acetileno em cada grafino-(N). Obtemos cinco gráficos (4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.8), onde apresentam o comprimento de cada ligação como, ligações simples, duplas e tripla, como também o comprimento da célula unitária, e a área entre os anéis aromáticos.

O gráfico 4.2 mostra a relação entre o comprimento da célula unitária para os seis grafinos, onde esta distância é do centro de um anel aromático até o centro do próximo anel aromático. O comprimento aumenta de acordo com o número de acetilenos, com os valores de cada célula unitária sendo: 6.789 Å(grafino-(1)), 9.330 Å(grafino-(2)), 11.873 Å(grafino-(3)),

14.410 Å(grafino-(4)), 16.950 Å(grafino-(5)), 19.485 Å(grafino-(6)). (ZHANG et al., 2016) em seu trabalho expõem as constantes de rede para os grafino-(1) e grafino-(2) como valores, 6.81 Å e 9.37 Å respectivamente que são ligeiramente maiores do que os nossos. (NARITA et al., 1998) obteve valores de rede para os grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3) e grafino-(4) que são respectivamente 6.86, 9.44, 12.02 e 14.60 Å, os quais são maiores do que os nossos aproximadamente 0.1 Å para grafino-(N) com N=1 e N=2 e 0.2 Å para grafino-(N) com N=3 e N=4.

Figura 4.2 – Comprimentos das células unitárias para os grafinos-(N).



Legenda: Gráfico com a relação dos comprimentos das células unitárias dos grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6), representados pelos números de 1 a 6 no eixo das abscissas.

Fonte: Do autor (2019).

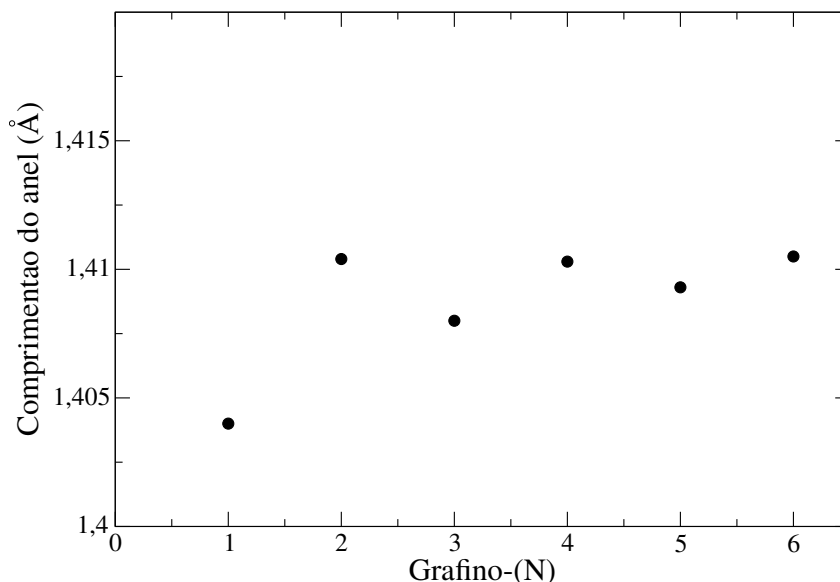
A partir da inclinação da reta que passa pelos pontos do gráfico, obtivemos a relação que nos permite estimar o comprimento para um possível grafino-(9) como exemplo:

$$f(N) = 4.252 + 2.539N. \quad (4.1)$$

A distância entre os átomos de carbono do anel aromático, esta exposta no gráfico 4.3, as ligações simples e duplas que formam o anel benzênico, tem o mesmo comprimento devido a sua simetria, com variações somente entre os seis grafinos. Os valores de comprimento entre eles são: 1.404 Å, 1.410 Å, 1.408 Å, 1.410 Å, 1.409 Å, 1.410 Å, respectivamente para os grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6). Percebemos que

diferente da célula unitária (gráfico 4.2) não temos um padrão de acordo com o aumento dos grafinos, mas temos um valor médio entre as ligações, que é 1,408 Å.

Figura 4.3 – Gráfico com os comprimentos entre os átomos de carbono do anel aromático para os grafino-(N).



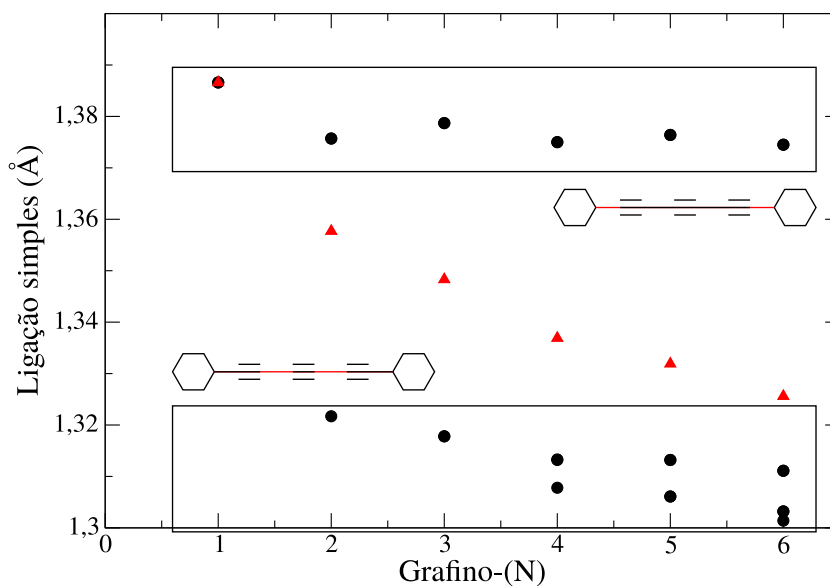
Legenda: Gráfico com os comprimentos das ligações entre os átomos que formam o anel aromático. O comprimento entre as ligações simples e duplas são os mesmos, diferenciando somente entre os grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6).

Fonte: Do autor (2019).

O comprimento das ligações simples que unem os grupos de acetilenos e os anéis benzênicos estão no gráfico 4.4. Para cada grafino-(N), temos uma quantidade de ligações simples, sendo o grafino-(1) com duas ligações simples e o grafino-(6) com sete ligações. Os comprimentos das ligações estão sendo representados pelos pontos pretos, e a média dos comprimentos das ligações, esta sendo representada pelos triângulos vermelhos. Os valores das médias são: 1.386 Å(grafino-(1)), 1.357 Å(grafino-(2)), 1.348 Å(grafino-(3)), 1.336Å(grafino-(4)), 1.331Å(grafino-(5)), 1.325 Å(grafino-(6)).

É possível perceber no gráfico que o número de pontos pretos não corresponde ao descrito acima, isso se deve a valores iguais do comprimento. Quando olhamos o gráfico percebe-se que há dois grupos de pontos pretos, os pontos superiores e os inferiores. O grupo superior representa as ligações simples das extremidades, que unem os anéis aromáticos a cadeia dos grupos de acetileno, e o grupo inferior representa as ligações simples que unem os acetilenos aos outros acetilenos, sendo que os valores das ligações se reduzem a cada dois novos grupos de acetilenos a partir do grafino-(2).

Figura 4.4 – Gráfico das ligações simples para os grafino-(N).

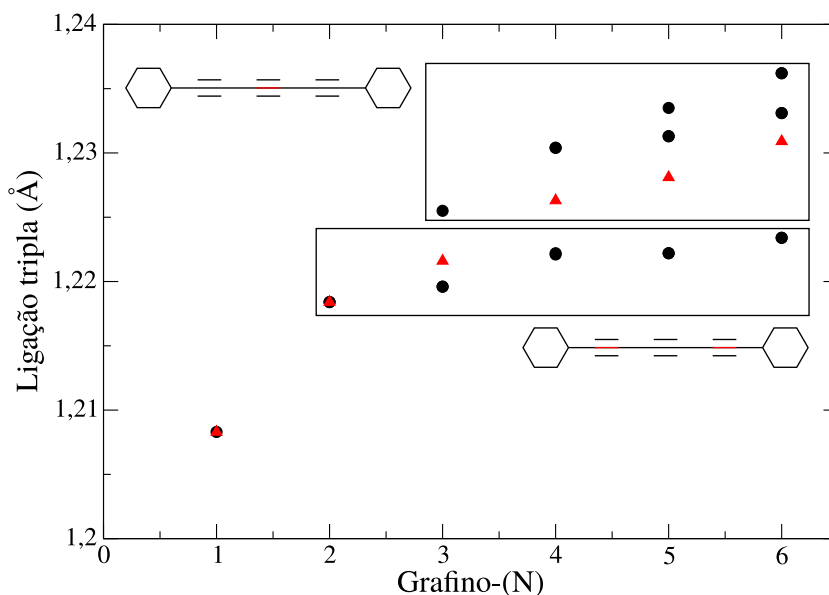


Legenda: O gráfico mostra o comprimento das ligações simples nos grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6). Os pontos pretos são os valores das ligações, e os triângulos vermelhos são as médias das ligações.

Fonte: Do autor (2019).

O gráfico 4.5 nos mostra os comprimentos das ligações triplas presentes nos grupos de acetileno. A quantidade de ligações é proporcional ao número de acetilenos, sendo N ligações triplas para os grafino-(N). Os comprimentos das ligações triplas no gráfico são os pontos pretos, e os triângulos vermelhos são as médias das ligações, com os seguintes valores: 1,208 Å(grafino-(1)), 1,218 Å(grafino-(2)), 1,221 Å(grafino-(3)), 1,226 Å(grafino-(4)), 1,228 Å(grafino-(5)) e 1,230 Å(grafino-(6)). Podemos perceber que a partir do grafino-(3) a uma separação dos pontos pretos, formando dois grupos um superior e outro inferior, onde os pontos do grupo superior são as ligações triplas que estão localizadas mais ao centro da cadeia dos grupos de acetileno, e o grupo inferior são as ligações triplas das extremidades, que estão próximas dos anéis aromáticos.

Figura 4.5 – Gráfico com os comprimentos das ligações triplas.

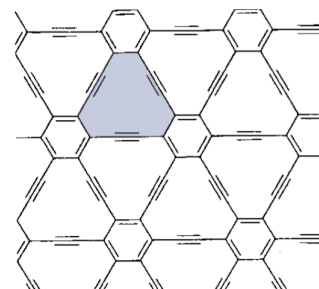


Legenda: O gráfico mostra os comprimentos das ligações triplas conforme o aumento dos acetilenos para os grafinos-(1), grafinos-(2), grafinos-(3), grafinos-(4), grafinos-(5) e grafinos-(6).

Fonte: Do autor (2019).

A variação da área entre os anéis aromáticos para cada grafino-(N), está no gráfico 4.8. A motivação para se obter este valor é tal que o grafino pode ser utilizado como filtro molecular, justamente através dos poros entre os anéis aromáticos (como pode ser visto na área em cinza no esquema da figura 4.6) como é abordado nos trabalhos (LIN; BUEHLER, 2013; ZHU et al., 2013; KOU et al., 2014). Nossos resultados indicam que a área aumenta conforme vão cresce os grupos de acetileno com os seguintes valores: 1.74 nm² (grafino-(1)), 3.51 nm² (grafino-(2)), 5.85 nm² (grafino-(3)), 8.73 nm² (grafino-(4)), 12.18 nm² (grafino-(5)) e 16.18 nm² (grafino-(6)).

Figura 4.6 – Representação da área (em cinza) entre os anéis aromáticos.



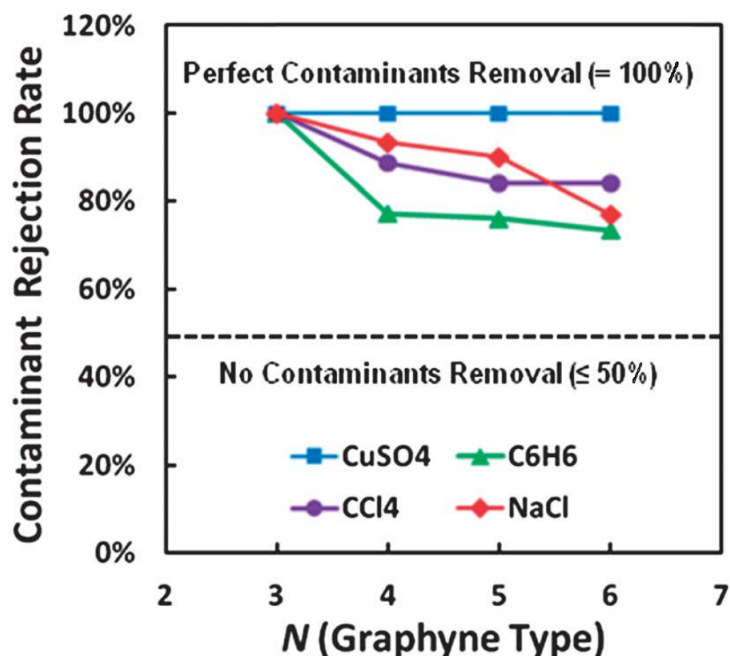
Legenda: Esquema da área calculada para os grafinos-(N). A figura é do grafino-(1), mas o cálculo foi feito nas áreas equivalentes dos seis grafinos.

Fonte: Adaptado de (NARITA et al., 1998, p. 11009).

Segundo (ZHU et al., 2013) o grafino-(4) é o filtro ideal para dessalinização da água, o trabalho de (KOU et al., 2014) obteve resultados melhores para o grafino-(3) na separação dos íons de sal. (LIN; BUEHLER, 2013) fez um trabalho com mais contaminantes na água, com os seguintes elementos: sulfato de cobre ($CuSO_4$), benzeno (C_6H_6), tetracloreto de carbono

(CCl_4) e cloreto de sódio ($NaCl$), obtendo os resultados expostos na figura 4.7, onde ele simulou os efeitos de filtragem para os grafinos-(3), grafinos-(4), grafinos-(5) e grafinos-(6).

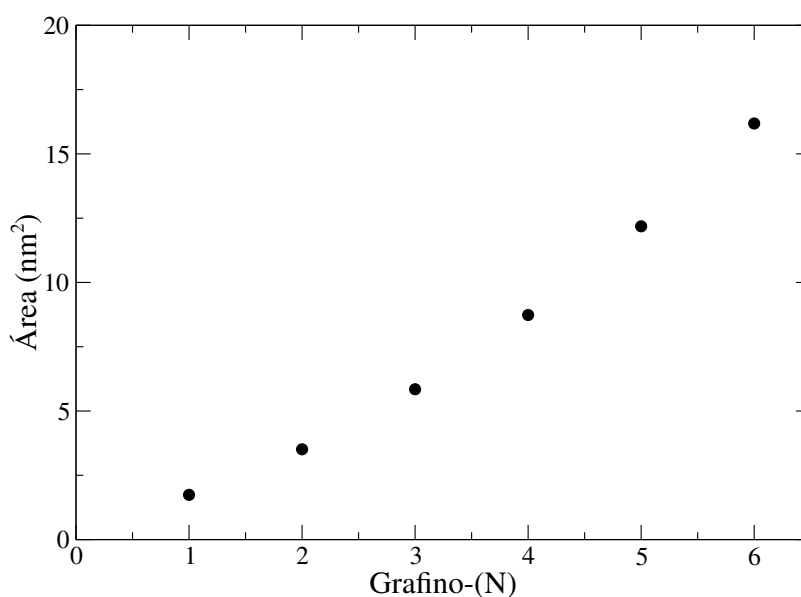
Figura 4.7 – Desempenho da filtragem dos grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6).



Legenda: Desempenho da remoção dos contaminantes $CuSO_4$, C_6H_6 , CCl_4 e $NaCl$ obtida por (LIN; BUEHLER, 2013).

Fonte: Retirado de (LIN; BUEHLER, 2013).

Figura 4.8 – Gráfico com a relação do aumento das áreas para os grafinos-(N).



Legenda: O gráfico acima mostra o aumento da área entre os anéis aromáticos conforme o esquema 4.6.

Fonte: Do autor (2019).

Com as informações dispostas acima, percebemos que o tamanho da área entre os anéis aromáticos é importante para filtragem de certos materiais. A partir dos dados do gráfico 4.8 e fazendo uma regressão quadrática obtemos a equação 4.2, a qual nos dá o tamanho da área para o grafino-(N), dando também uma estimativa do tamanho da área para um grafino-(10) como exemplo.

$$f(N) = 0.520 + 0.939N + 0.278N^2. \quad (4.2)$$

Após analisarmos os comprimentos das ligações entre os átomos de carbono, iremos seguir para a caracterização dos grafinos. O método utilizado foi a espectroscopia Raman, apresentada na introdução deste trabalho (capítulo 1) e na seção 2.12. A espectroscopia Raman foi escolhida pois apresenta bons resultados na caracterização de alótropos de carbono, capaz de distinguir dentre suas diversas formas (JORIO et al., 2011).

4.2 Espectro Raman

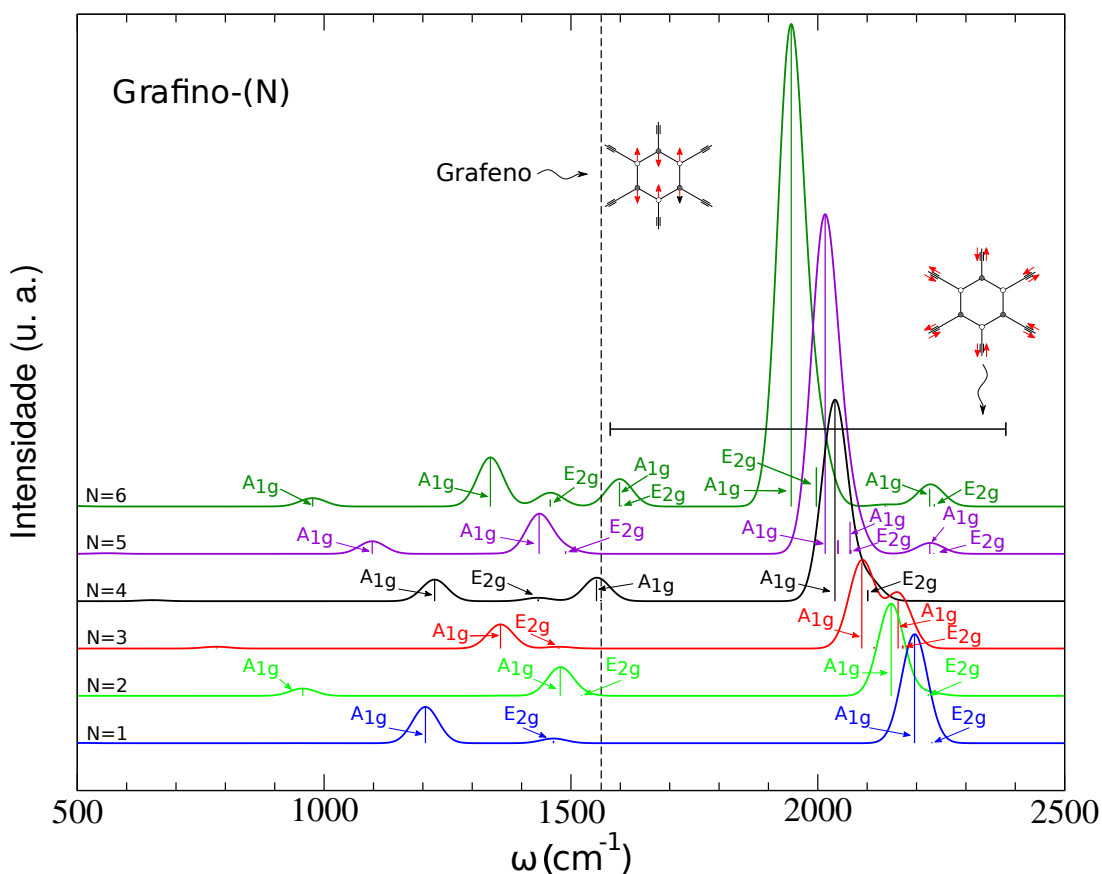
Neste trabalho simulamos os espectros Raman de monocamadas dos grafinos-(N), e todas as frequências simuladas dos materiais não apresentaram valores negativos. Isto é satisfatório, porque a presença de frequência negativa pode indicar uma mudança de estado físico, que seria uma instabilidade do material. Pois, a interpretação física de valores negativos, caracteriza instabilidade. Uma frequência negativa indica que o movimento dos átomos não é vibracional, não oscilando em torno de um ponto em uma superfície, o que caracteriza instabilidade. Suponha o termo $\mathbf{A}e^{-i\omega't}$, com $\omega' = \sqrt{\omega}$. Para ω positivo (ω real) é descrito um movimento oscilatório em torno do ponto inicial com amplitude máxima em $|\mathbf{A}|$. Para ω negativo (ω imaginário) é descrito um movimento de afastamento do ponto inicial.

Ressaltamos que dois dos materiais simulados já foram sintetizados sobre uma superfície de cobre. A primeira síntese feita dos grafinos foi em 2010 por (LI et al., 2010) onde seu trabalho mostra a síntese do grafino-(2). O segundo material a ser sintetizado foi o grafino-(4) em 2018 como mostra o trabalho de (GAO et al., 2018).

Simulamos os modos normais de vibração de seis alótropos de carbono, os grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6), porém dentre todos os modos de vibração simulados, vamos trabalhar apenas com os modos Raman ativos cujo os átomos estão

movimentando no plano¹, pois eles serão utilizados para a caracterização dos materiais. Abaixo na figura 4.9, estão as frequências Raman para os seis grafino-(N).

Figura 4.9 – Gráfico com as frequências Ramans dos grafinos-(N), onde N representa o número de acetileno em cada material.



Fonte: Do autor (2019).

A figura 4.9 mostra o espectro Raman dos seis grafinos, onde o eixo das abscissas estão os valores da frequência Raman, com valores indo de 500cm^{-1} a 2500cm^{-1} . O eixo das ordenadas estão representados os valores dos grupos de acetileno, indo de 1 a 6. A figura indica também a posição dos modos vibracionais A_{1g} e E_{2g} . Os valores das intensidades foram normalizados, e utilizamos gaussianas para dar uma visualização melhor das frequências no gráfico, sendo que para o nosso problema a largura das frequências não tem significado físico. A figura retrata também as vibrações dos átomos de carbono, com duas imagens representativas, uma representando o anel aromático que está situada no centro superior da figura, e outra, representando os grupos de acetileno, que esta ao lado direito da figura. Também representamos pela linha tracejada que divide a figura em duas partes, a frequência de vibração do grafeno com o

¹ Esta informação foi verificada checando a movimentação de todos modos Raman ativos.

valor simulado de 1561.3cm^{-1} . Os demais valores de frequência dos modos Raman ativo que não aparecem na figura estão nas seis tabelas que se seguem abaixo.

Tabela 4.1 – Deslocamento Raman do grafino-(1)

Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR	Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR
231.5	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1205.3</u>	A_{1g}	3.3×10^{-01}
512.7	E_{2g}	9.0×10^{-04}	<u>1464.7</u>	E_{2g}	2.2×10^{-02}
562.3	E_{1g}	1.0×10^{-07}	<u>2195.9</u>	A_{1g}	1.0
947.6	E_{2g}	2.0×10^{-04}	<u>2231.1</u>	E_{2g}	6.6×10^{-03}

Legenda: Na primeira coluna estão todas as frequências Raman, na segunda coluna estão todos os modos normais de vibração (MNV), e na terceira coluna estão as intensidades Raman relativas (IRR) onde a normalização foi feita com a frequência de maior intensidade (2195.9cm^{-1}). As frequências marcadas com um traço embaixo, são visíveis no gráfico 4.9, e as com coloração em cinza são as de maior intensidade.

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 4.2 – Deslocamento Raman do grafino-(2)

Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR	Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR
123.3	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>956.8</u>	A_{1g}	7.9×10^{-02}
384.6	E_{2g}	1.0×10^{-06}	1364.5	E_{2g}	1.0×10^{-03}
432.2	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1478.3</u>	A_{1g}	3.1×10^{-01}
537.9	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>1521.4</u>	E_{2g}	6.0×10^{-03}
561.0	E_{1g}	1.0×10^{-06}	<u>2148.6</u>	A_{1g}	1.0
775.0	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>2224.0</u>	E_{2g}	1.8×10^{-02}

Legenda: Na primeira coluna estão todas as frequências Raman, na segunda coluna estão todos os modos normais de vibração (MNV), e na terceira coluna estão as intensidades Raman relativas (IRR) onde a normalização foi feita com a frequência de maior intensidade (2148.6cm^{-1}). As frequências marcadas com um traço embaixo, são visíveis no gráfico 4.9, e as com coloração em cinza são as de maior intensidade.

Fonte: Do autor (2019).

As tabelas [4.1 a 4.6] mostram todos os modos Raman ativo, para os seis grafinos simulados, com seus respectivos modos vibracionais. Sua intensidade relativa é expressa na última coluna, sendo normalizada pelo modo normal de vibração A_{1g} (banda Y) que são os mais intensos conforme é representado na figura 4.9. Todas as frequências que aparecem na figura 4.9 estão marcadas por um traço na parte de baixo da frequência nas tabelas [4.1 a 4.16], e as frequências destacadas em cinza são às três com maior intensidade para cada grafino na figura 4.9.

Tabela 4.3 – Deslocamento Raman do grafino-(3)

Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR	Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR
77.9	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>781.7</u>	A_{1g}	2.0×10^{-02}
215.6	E_{2g}	1.0×10^{-06}	1206.0	E_{2g}	1.0×10^{-05}
284.8	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1357.3</u>	A_{1g}	2.8×10^{-01}
436.3	E_{2g}	1.0×10^{-08}	<u>1475.2</u>	E_{2g}	1.0×10^{-02}
494.2	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>2089.1</u>	A_{1g}	1.0
543.0	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>2114.2</u>	E_{2g}	01.0×10^{-02}
555.1	E_{1g}	1.0×10^{-06}	<u>2162.7</u>	A_{1g}	5.6×10^{-01}
647.8	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>2172.2</u>	E_{2g}	3.0×10^{-02}

Legenda: Na primeira coluna estão todas as frequências Raman, na segunda coluna estão todos os modos normais de vibração (MNV), e na terceira coluna estão as intensidades Raman relativas (IRR) onde a normalização foi feita com a frequência de maior intensidade ($2089.1cm^{-1}$). As frequências marcadas com um traço embaixo, são visíveis no gráfico 4.9, e as com coloração em cinza são as de maior intensidade.

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 4.4 – Deslocamento Raman do grafino-(4)

Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR	Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR
52.8	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>652.1</u>	A_{1g}	5.2×10^{-03}
133.9	E_{2g}	1.0×10^{-10}	1077.1	E_{2g}	1.0×10^{-05}
202.6	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1223.9</u>	A_{1g}	1.1×10^{-01}
372.7	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>1433.7</u>	E_{2g}	8.4×10^{-03}
404.1	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1551.7</u>	A_{1g}	1.1×10^{-01}
476.8	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>1560.7</u>	E_{2g}	5.8×10^{-03}
520.4	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>2034.7</u>	A_{1g}	1.0
541.2	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>2101.1</u>	E_{2g}	5.4×10^{-02}
553.0	E_{1g}	1.0×10^{-06}	2203.3	A_{1g}	6.0×10^{-04}
558.6	E_{2g}	1.0×10^{-08}	2207.6	E_{2g}	4.0×10^{-04}

Legenda: Na primeira coluna estão todas as frequências Raman, na segunda coluna estão todos os modos normais de vibração (MNV), e na terceira coluna estão as intensidades Raman relativas (IRR) onde a normalização foi feita com a frequência de maior intensidade ($2034.7cm^{-1}$). As frequências marcadas com um traço embaixo, são visíveis no gráfico 4.9, e as com coloração em cinza são as de maior intensidade.

Fonte: Do autor (2019).

A figura 4.9 pode ser dividida em dois grupos de movimentação, o grupo abaixo do traço ao lado direito, que vai de $1600cm^{-1}$ a $2400cm^{-1}$, onde temos somente a movimentação dos grupos de acetileno, isso foi constatado pela simulação dos padrões de vibração, e analisando a movimentação dos átomos de carbono para todos os modos Raman ativos, e as outras frequências que estão do lado esquerdo, onde temos uma movimentação dos grupos de acetileno e dos anéis aromáticos.

Tabela 4.5 – Deslocamento Raman do grafino-(5)

Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR	Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR
37.9	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>560.5</u>	A_{1g}	1.9×10^{-03}
90.9	E_{2g}	1.0×10^{-09}	964.1	E_{2g}	1.0×10^{-05}
149.9	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1097.5</u>	A_{1g}	3.9×10^{-02}
266.1	E_{2g}	1.0×10^{-07}	1339.3	E_{2g}	3.0×10^{-04}
305.3	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1435.5</u>	A_{1g}	1.2×10^{-01}
408.6	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>1489.1</u>	E_{2g}	7.8×10^{-03}
454.1	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>2012.6</u>	A_{1g}	1.0
479.4	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>2040.9</u>	E_{2g}	4.2×10^{-02}
510.6	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>2065.3</u>	A_{1g}	1.0×10^{-01}
531.1	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>2065.9</u>	E_{2g}	1.1×10^{-02}
544.4	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>2226.9</u>	A_{1g}	3.1×10^{-02}
551.0	E_{1g}	1.0×10^{-06}	<u>2235.2</u>	E_{2g}	1.7×10^{-03}

Legenda: Na primeira coluna estão todas as frequências Raman, na segunda coluna estão todos os modos normais de vibração (MNV), e na terceira coluna estão as intensidades Raman relativas (IRR) onde a normalização foi feita com a frequência de maior intensidade ($2012.6cm^{-1}$). As frequências marcadas com um traço embaixo, são visíveis no gráfico 4.9, e as com coloração em cinza são as de maior intensidade.

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 4.6 – Deslocamento Raman do grafino-(6)

Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR	Frequência (cm^{-1})	MNV	IRR
27.5	E_{1g}	1.0×10^{-08}	549.7	E_{1g}	1.0×10^{-06}
64.8	E_{2g}	1.0×10^{-11}	869.5	E_{2g}	1.0×10^{-05}
114.6	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>976.8</u>	A_{1g}	1.8×10^{-02}
199.0	E_{2g}	1.0×10^{-07}	1231.5	E_{2g}	1.0×10^{-05}
243.4	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1336.9</u>	A_{1g}	1.0×10^{-01}
366.6	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>1458.3</u>	E_{2g}	1.5×10^{-02}
391.4	E_{1g}	1.0×10^{-10}	<u>1598.3</u>	A_{1g}	5.2×10^{-02}
421.3	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>1600.9</u>	E_{2g}	3.2×10^{-03}
458.3	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>1944.9</u>	A_{1g}	1.0
484.9	E_{1g}	1.0×10^{-09}	<u>1997.2</u>	E_{2g}	8.3×10^{-02}
491.6	A_{1g}	9.0×10^{-04}	<u>2136.6</u>	A_{1g}	3.2×10^{-03}
518.5	E_{2g}	1.0×10^{-05}	<u>2141.1</u>	E_{2g}	5.0×10^{-04}
536.3	E_{1g}	1.0×10^{-08}	<u>2226.5</u>	A_{1g}	3.8×10^{-02}
543.2	E_{2g}	1.0×10^{-06}	<u>2236.2</u>	E_{2g}	4.8×10^{-03}

Legenda: Na primeira coluna estão todas as frequências Raman, na segunda coluna estão todos os modos normais de vibração (MNV), e na terceira coluna estão as intensidades Raman relativas (IRR) onde a normalização foi feita com a frequência de maior intensidade ($1944.9cm^{-1}$). As frequências marcadas com um traço embaixo, são visíveis no gráfico 4.9, e as com coloração em cinza são as de maior intensidade.

Fonte: Do autor (2019).

Destacamos aqui também que os picos mais intensos em nossa simulação, aparecem no lado direito da figura 4.9, e isso ocorre nos grafinos ou em materiais que apresentem grupos de acetileno em sua estrutura (WANG et al., 2014).

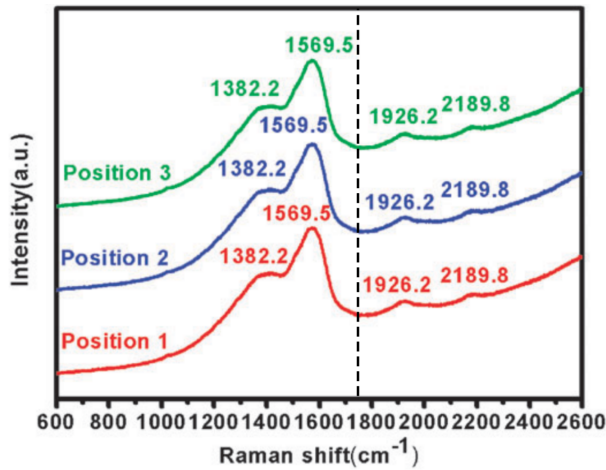
Em análise aos espectros Raman do *bulk*² dos dois grafino-(N) (N=2 e N=4) sintetizados por (LI et al., 2010) e (GAO et al., 2018) respectivamente, conseguimos ver os grupos de movimentação dos acetilenos e dos anéis aromáticos, situados ao lado direito e esquerdo respectivamente nas figuras 4.10 e 4.11. Estes dois grupos são de materiais grafíticos que podemos confirmar por meio dos cálculos (ZHANG et al., 2016).

Nos trabalhos é feita a espectroscopia Raman do *bulk* do material. Os valores encontrados do espectro Raman para ambos materiais são: 1382.2cm^{-1} banda D, 1569.5cm^{-1} banda G, 1926.2cm^{-1} e 2189.8cm^{-1} banda Y para o grafino-(2) (*graphdiyne*), 1359cm^{-1} , 1314cm^{-1} , 1398cm^{-1} banda D, 1581cm^{-1} , 1588cm^{-1} , 1603cm^{-1} banda G, 2191cm^{-1} , 2175cm^{-1} e 2198cm^{-1} banda Y para o grafino-(4) (*graphtetrayne*).

Vale ressaltar que os valores do espectro Raman descritos nos trabalhos de (LI et al., 2010) e (GAO et al., 2018), são obtidos a partir do *bulk* do material, e nossos valores simulados são de monocamadas. Para o grafeno e o grafite que são materiais carbonáceos, a banda G essencialmente não sofre modificações do número de onda, com relação a sua monocamada para sua forma volumétrica (*bulk*) (FERRARI et al., 2006). Esperamos que futuras medidas da banda G e banda Y de monocamadas de grafinos, não sofram grandes modificações em seu espectro Raman, e que seus valores fiquem próximos aos valores obtidos por (LI et al., 2010) e (GAO et al., 2018). Partindo do mesmo princípio, esperamos que valores simulados para a frequência Raman do *bulk* de grafino-(N), apresentem valores próximos de nossos resultados.

² Quando nos referimos ao *bulk* queremos dizer que é o volume do material, ou seja, temos muitas camadas deste material.

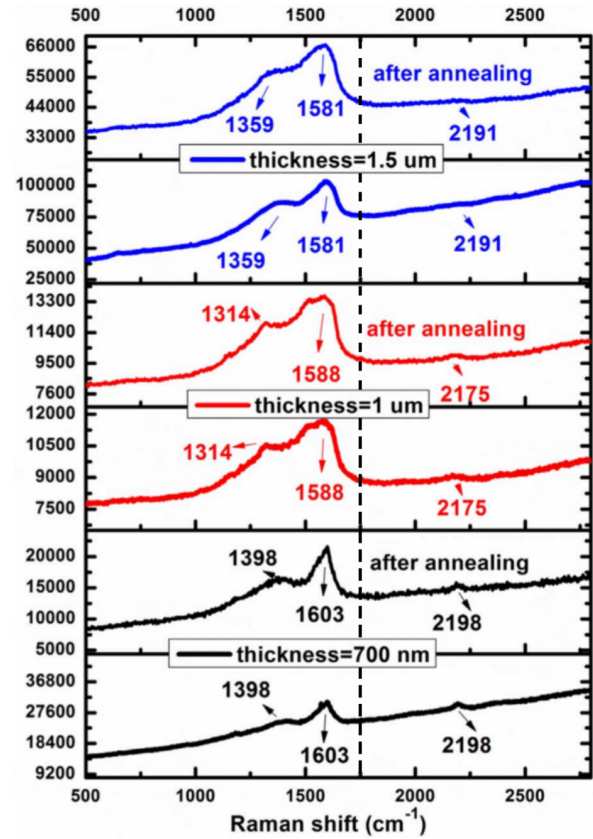
Figura 4.10 – Espectro Raman experimental do grafino-(2).



Legenda: Espectro Raman do *bulk* grafino-(2), como medidas feitas em diferentes posições da amostra.

Fonte: Retirado de (LI et al., 2010, p. 3258).

Figura 4.11 – Espectro Raman experimental do grafino-(4).

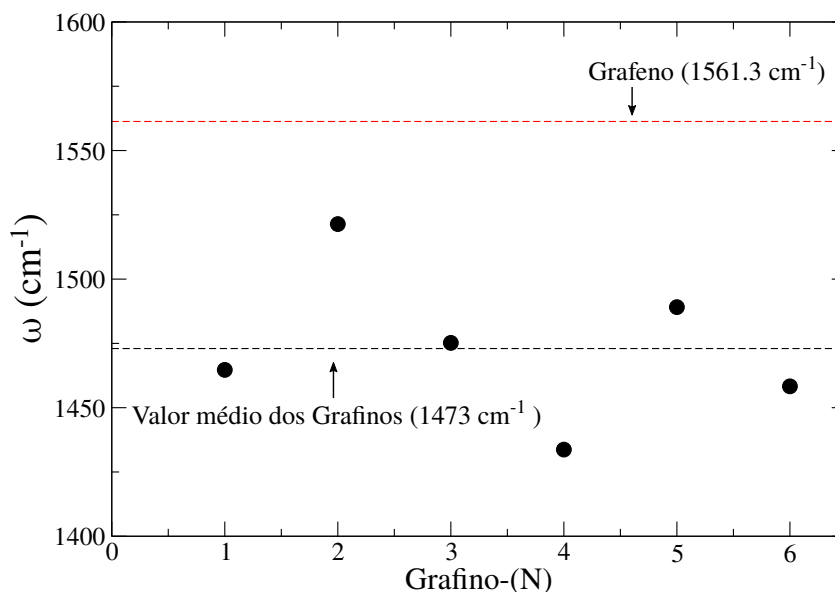


Legenda: Espectro Raman do *bulk* grafino-(4) como medidas feitas com diferentes espessuras.

Fonte: Retirado de (GAO et al., 2018, p. 195).

Na figura 4.9 a banda G fica próximo à linha tracejada do grafeno, com as frequências de 1464.7cm^{-1} , 1521.4cm^{-1} , 1475.2cm^{-1} , 1433.7cm^{-1} , 1489.1cm^{-1} e 1458.3cm^{-1} , que pertencem respectivamente aos grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6). Nos modos E_{2g} com as frequências citadas acima, os grupos de acetileno estão parados. A movimentação está nos átomos de carbono, que pertencem ao anel aromático que possuem a hibridização sp^2 (WANG et al., 2014), com um movimento de cisalhamento (FERRARI; BASKO, 2013) da mesma forma que foi representado na figura 4.9 para o grafeno.

Figura 4.12 – Gráfico com as frequências da banda G para o grafeno e grafinos-(N).



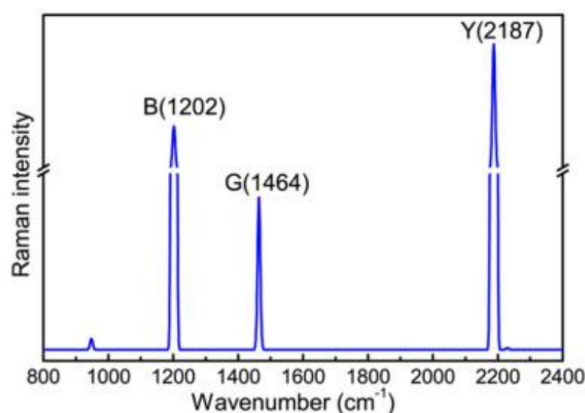
Legenda: O gráfico expõem o modo vibracional do grafeno (banda G) representado pela linha tracejada em vermelho, juntamente com as frequências Raman dos grafinos-(N) (banda G), representados pelos pontos pretos, e a média dos valores exposta pela linha tracejada preta.

Fonte: Do autor (2019).

O grafeno é caracterizado pela vibração do anel aromático, ou seja, são as hibridizações sp^2 dos átomos de carbono que vibram provocando a frequência característica do material. Este tipo de vibração provocada pelo estiramento entre dois átomos de carbono no plano, é devido à dupla degenerescência do modo vibracional E_{2g} , como pode ser visto nas literaturas (FERRARI et al., 2006; FERRARI; BASKO, 2013). A frequência característica é em torno de 1580cm^{-1} (valor experimental) segundo (FERRARI et al., 2006) a qual é denominada de banda G. A letra G é utilizada (banda G) devido a grafita, pois, sua frequência característica está presente em todos os espectros Raman com hibridização sp^2 de materiais de carbono (JORIO et al., 2011). Ela está relacionada com a forte ligação entre átomos de carbono (C-C) e seu estiramento entre eles (JORIO et al., 2011).

Nos grafinos-(N), a banda G aparece pelos mesmos motivos que no grafeno, ou seja, é devido ao modo degenerado E_{2g} . Para este modo vibracional, conseguimos comparar nossos resultados com os obtidos por (ZHANG et al., 2016). Zhang obteve as seguintes frequências 1464cm^{-1} e 1521cm^{-1} com a simulação dos grafinos-(N) com $N=1$ e $N=2$. Quando comparando com nossos resultados, percebe-se que obtemos o mesmo ou com uma diferença muito pequena para frequência Raman. Os valores obtidos por (ZHANG et al., 2016) podem ser vistos nas figuras 4.13 e 4.14, e o nosso estão na tabela 4.1 e 4.2.

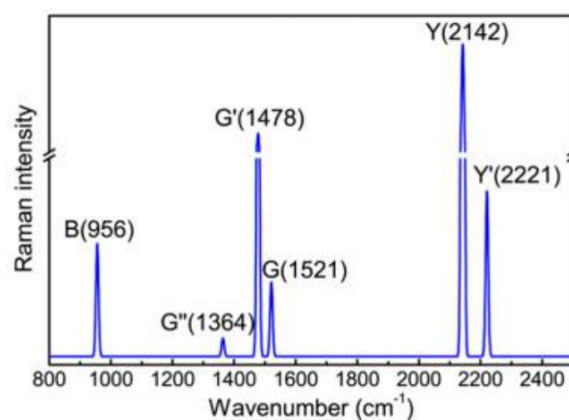
Figura 4.13 – Espectro Raman do grafino-(1).



Legenda: Espectro Raman do grafino-(1) obtido por (ZHANG et al., 2016).

Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2016, p. 10607).

Figura 4.14 – Espectro Raman do grafino-(2).



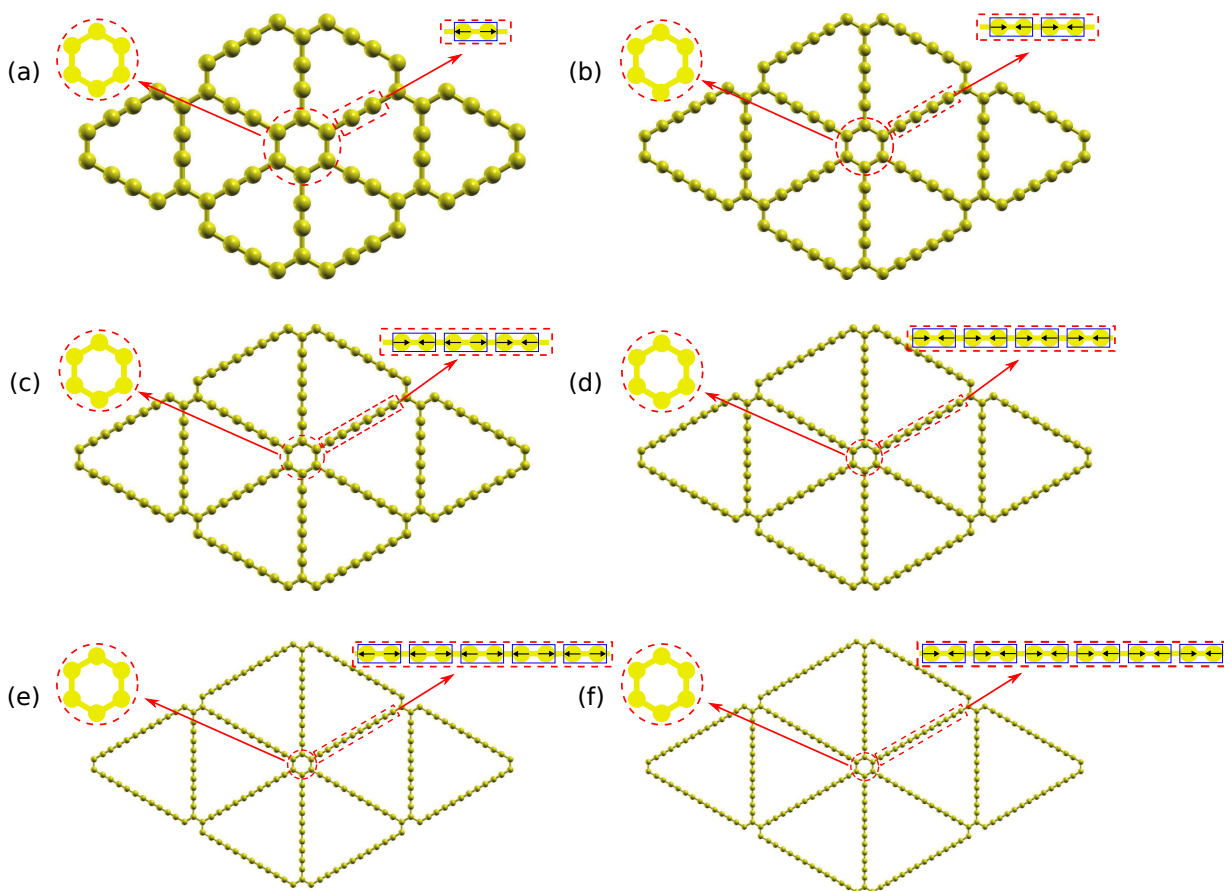
Legenda: Espectro Raman do grafino-(2) obtido por (ZHANG et al., 2016).

Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2016, p. 10608).

Retomando a figura 4.9, percebemos que há uma discrepância entre as intensidades dos picos dos diferentes grafinos, mas destaca-se aqui que a intensidade de cada grafino-(N) é dada de forma absoluta, não possibilitando comparações diretas entre espectros diferentes. Observando o espectro Raman de cada material, pode-se perceber que a grande parte dos modos vibracionais A_{1g} apresentam maior intensidade relativa aos modos E_{2g} , se destacando ao lado direito da figura, em comparação aos outros modos com intensidades menores, situados ao lado esquerdo.

Os modos vibracionais A_{1g} mais intensos para os seis grafino-(N), possuem as seguintes frequências, 2195.9cm^{-1} , 2148.6cm^{-1} , 2089.1cm^{-1} , 2034.7cm^{-1} , 2012.6cm^{-1} e 1944.9cm^{-1} , que pertence respectivamente aos: grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6), que são denominados de banda Y pelos autores (LI et al., 2010; HUANG et al., 2015; ZHANG et al., 2016; GAO et al., 2018; WANG et al., 2018). Os padrões de vibração para estes modos podem ser vistos na figura 4.15 abaixo.

Figura 4.15 – Modo vibracional A_{1g} (banda Y) para o modo mais intenso do grafino-(1) (a), grafino-(2) (b), grafino-(3) (c), grafino-(4) (d), grafino-(5) (e) e grafino-(6) (f), com a representação da vibração dos átomos.



Fonte: Do autor (2019).

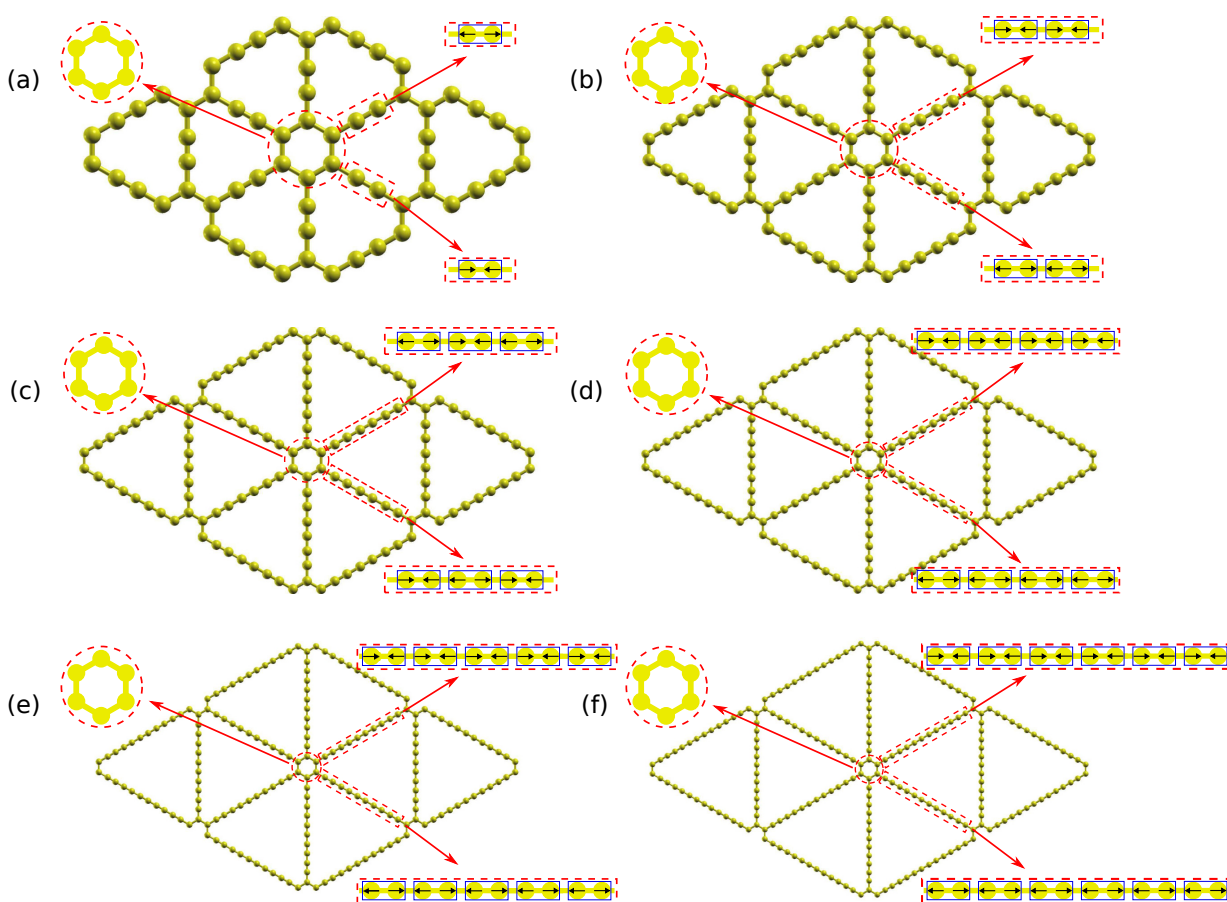
A figura 4.15 representa o modo vibracional A_{1g} (banda Y) mais intenso de cada um dos seis grafinos. A representação do movimento vibracional dos átomos de carbono, é feita através das setas pretas contidas dentro dos círculos amarelos, os círculos que não possuem setas pretas, representam os átomos de carbono parados. Após esta descrição, percebemos que os grupos de acetilenos estão vibrando, e que os anéis aromáticos estão parados. Os grupos de acetileno estão com uma movimentação no plano, onde o movimento de um átomo de carbono em relação ao outro, tem uma defasagem de 180° , sendo representado pelas setas de sentidos opostos.

As frequências dos grafino-(N) com $N=1$ e $N=2$ quando comparadas pelas obtidas por (ZHANG et al., 2016), é obtido como resultado as frequências 2187cm^{-1} (grafino-(1)) e 2142cm^{-1} (grafino-(2)) que podem ser vistas também nas figuras³ 4.13 e 4.14. Quando comparando nosso resultado com os resultados de Zhang, eles estão em bom acordo com uma variação

³ São marcadas como banda Y na figura.

entre 0.4% (grafino-(1)) e 0.3% (grafino-(2)). Estes modos vibracionasi A_{1g} (banda Y) são interpretados como a manifestação das hibridizações sp , sua vibração tem origem nas ligações triplas dos átomos de carbono que formando os acetilenos ($-C \equiv C-$) (WANG et al., 2014). Mas não é somente a banda Y que possuem os grupos de acetileno vibrando. A figura 4.16 abaixo, representa a vibração dos modos E_{2g} (banda Y').

Figura 4.16 – Modo vibracional E_{2g} (banda Y') do grafino-(1) (a), grafino-(2) (b), grafino-(3) (c), grafino-(4) (d), grafino-(5) (e) e grafino-(6) (f), com a representação da vibração dos átomos.



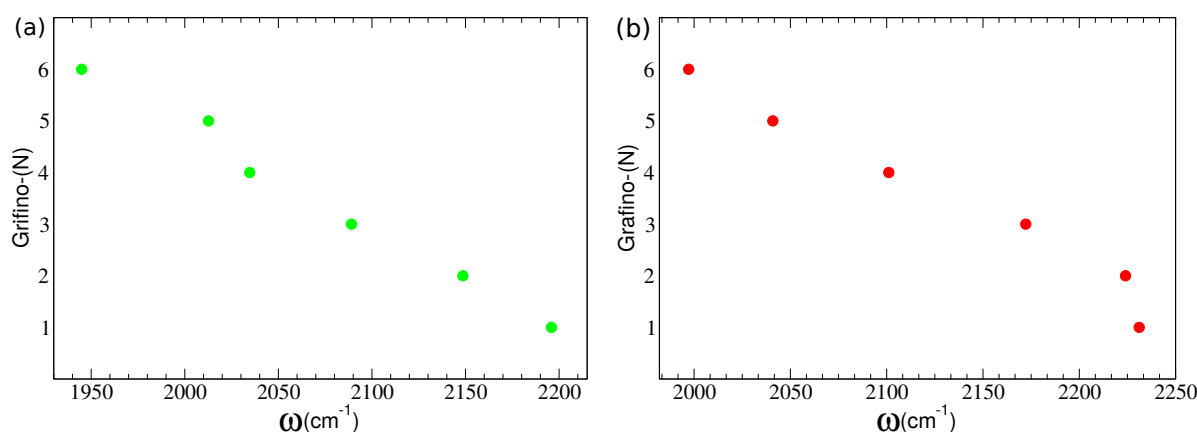
Fonte: Do autor (2019).

A diferença entre a banda Y' (modo E_{2g}) representado na figura 4.16 e a banda Y, é tal que, na banda Y conforme a figura 4.1 os grupos 1, 2, e 3 possuem a mesma vibração, enquanto a banda Y' o grupo 1 e 2 estão fora de fase, e o grupo 3 não esta vibrando. Analisando a figura 4.16, temos que os modos vibracionais E_{2g} (banda Y') se expressam pelos grupos de acetilenos que fazem ligações simples entre si, e que possuem ligações triplas entre os átomos de carbono ($-C \equiv C-$). As frequências relacionadas aos modos normais de vibração são: $2231.1cm^{-1}$, $2224.0cm^{-1}$, $2172.2cm^{-1}$, $2101.1cm^{-1}$, $2024.9cm^{-1}$ e $1997.2cm^{-1}$ que pertencem aos grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6) respectivamente.

Os valores descritos acima são as maiores frequências dos grafinos para o modo E_{2g} , e estão relacionada a hibridização sp (WANG et al., 2014), pois, elas estão presentes nas ligações entre os acetilenos, e estão vibrando conforme a representação das setas pretas na figura 4.16. Para estes modos normais de vibração, não temos a contribuição dos anéis aromáticos, pois, eles estão parados, como é possível observar na ausência das setas pretas que indicam a movimentação dos átomos de carbono.

Analisando as frequências dos modos A_{1g} e E_{2g} (banda Y e Y') das figuras 4.15, 4.16, e organizando elas com o número de acetilenos (N) pela frequência, temos a figura 4.17.

Figura 4.17 – Tendência da frequência Raman para o grafino-(N), com N=1, 2, 3, 4, 5 e 6.



Legenda: a) gráfico representando a redução da frequência Raman dos seis grafinos, para o modo normal de vibração A_{1g} (banda Y), b) gráfico representando a redução da frequência Raman dos seis grafinos, para o modo normal de vibração E_{2g} (banda Y').

Fonte: Do autor (2019).

Ela mostra a redução dos valores de frequência, conforme o aumento dos grupos de acetileno nos grafino-(N). Esta observação nos leva a pensar que quanto mais acetilenos são ligados, maior será a redução na frequência de vibração, pelo menos para as bandas Y e Y' que são analisadas.

A explicação qualitativa da redução das frequências pode estar relacionada aos módulos de Young. O módulo de Young é uma propriedade mecânica que mede a rigidez de um material sólido, definido por uma força aplicada em uma certa área (*stress*), e a deformação proporcional do material (*strain*), onde a constante de proporcionalidade é o módulo de Young. A rigidez de um material está de certa forma ligada ao modo normal de vibração deste material. A redução dos módulos de Young apresentados nos trabalhos de (LIN; BUEHLER, 2013; ZHU et al., 2013) podem explicar o fato das frequências abordadas na figura 4.17 (a) e 4.17 (b) estarem

reduzindo, pois devido a redução dos módulos conforme o aumento dos grupos de acetileno as frequências Raman apresentadas na figura 4.17 estão reduzindo.

Outro ponto interessante que a figura 4.5 nos mostra que, a um aumento do comprimento das ligações triplas conforme os grupos de acetilenos vão crescendo nos grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5), grafino-(6). Segundo (WANG et al., 2014) as vibrações de altas frequências como as observadas nas figuras 4.17 (a) e (b) e que são representadas nas figuras 4.15 e 4.16, são provocadas pelas ligações triplas dos grupos de acetileno, e as mesmas ligações triplas, segundo (LIN; BUEHLER, 2013), são mais resistentes do que as ligações simples dos grupos de acetileno. Devido a ligações mais rígidas, é esperado que a maior contribuição para os modos normais de vibração sejam das ligações triplas, e que conforme a um aumento da distância entre os átomos de carbono que fazem ligações triplas, aja também uma redução na frequência de vibração, como é observado nas figuras 4.17 (a) e 4.17 (b).

5 CONCLUSÃO

Nosso trabalho foi desenvolvido a partir de cálculos por primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A partir de então, simulamos seis alótropos de carbono denominados grafinos (em Inglês *graphyne*).

Simulamos o espectro Raman dos grafino-(1), grafino-(2), grafino-(3), grafino-(4), grafino-(5) e grafino-(6). Nossa simulação constatou frequências características de materiais grafíticos, como a frequência de 1580cm^{-1} (valor experimental) que possui o modo vibracional E_{2g} e é denominada de banda G. A banda G aparece nos grafinos-(N) simulados com valores entre 1433.7cm^{-1} a 1521.4cm^{-1} , sendo que para o nosso grafeno simulado é de 1561.3cm^{-1} . Uma característica da banda G é a movimentação de cisalhamento entre os átomos de carbono do anel aromático, e que eles possuem a hibridização sp^2 .

Constatamos também os modos vibracionais A_{1g} , com valores de frequências maiores e que apresentam as maiores intensidades em comparação aos outros modos em nossa simulação, e são denominados de banda Y. As frequências da banda Y ocupam uma faixa em torno de 1944.9cm^{-1} a 2195.9cm^{-1} (valores simulados), as quais vão reduzindo de acordo como o aumento das unidades de acetileno que ligam os anéis aromáticos em cada material.

Constatamos também que de acordo com o aumento das unidades de acetileno, o comprimento entre as ligações se alteram, com as ligações simples se reduzindo, com valores entre grafinos de 1.3256 \AA a 1.3866 \AA . O comprimento das ligações triplas aumentam com valores entre os grafinos de 1.2083 \AA a 1.2309 \AA . Associamos este aumento do comprimento das ligações triplas, a redução das frequências da banda Y. As ligações duplas e simples que estão presentes no anel aromático, possuem valores em torno de $1,4087 \text{ \AA}$ entre os grafinos, no entanto, o comprimento das ligações do mesmo material não se alteram devido à simetria do anel benzênico.

Por fim, concluímos que o espectro Raman dos grafinos-(N) são únicos para cada material, possibilitando por meio dele a identificação entre os tipos de grafino simulado.

REFERÊNCIAS

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.]: Harcourt, 1976. ISBN 0 03 40896 6.
- BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. Green's-function approach to linear response in solids. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 58, p. 1861–1864, May 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.1861>>.
- BARTH, U. von. Basic density-functional theory an overview. **Physica Scripta**, IOP Publishing, T109, p. 9, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1238%2Fphysica.topical.109a00009>>.
- BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing sp^2 and sp atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, p. 6687–6699, Dez 1987.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, Scielo, v. 36, p. 1318–1343, Dez 2006. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332006000700035&nrm=iso>.
- COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. [S.l.]: Wiley-VCH, 1991. v. 1.
- DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.
- EINARSDOTTER, K. et al. Phonon instabilities in fcc and bcc tungsten. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 79, p. 2073–2076, Sep 1997. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.2073>>.
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1, p. 47 – 57, 2007. ISSN 0038-1098. Exploring graphene. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807002967>>.
- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 4, p. 235, 2013.
- FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 187401, 2006.
- GAO, J. et al. Architecture and properties of a novel two-dimensional carbon material-graphtetrayne. **Nano Energy**, v. 43, p. 192–199, 2018. ISSN 2211-2855. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517306845>>.
- GONZE, X. Adiabatic density-functional perturbation theory. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 52, p. 1096–1114, Aug 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.52.1096>>.

GONZE, X. Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 52, p. 1086–1095, Aug 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.52.1086>>.

HAKA, A. S. et al. Identifying microcalcifications in benign and malignant breast lesions by probing differences in their chemical composition using raman spectroscopy. **Cancer Research**, American Association for Cancer Research, v. 62, n. 18, p. 5375–5380, 2002. ISSN 0008-5472. Disponível em: <<http://cancerres.aacrjournals.org/content/62/18/5375>>.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.

HUANG, C. et al. Graphdiyne for high capacity and long-life lithium storage. **Nano Energy**, v. 11, p. 481–489, 2015. ISSN 2211-2855. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285514002377>>.

JORIO, A. et al. **Raman spectroscopy in graphene related systems**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

KOHANOFF, J.; GIDOPOULOS, N. Density functional theory: Basics, new trends and applications. In: _____. **Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, cap. 26, p. 32 – 568. ISBN 0 471 62374 1.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.

KOU, J. et al. Graphyne as the membrane for water desalination. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 1865–1870, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR04984A>>.

LAU, J. **Hybridization**. 2019. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Hybridization](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Hybridization)>. Acesso em: 24 jun. 2019.

LAZZERI, M.; MAURI, F. First-principles calculation of vibrational raman spectra in large systems: Signature of small rings in crystalline SiO_2 . **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 90, p. 036401, Jan 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.036401>>.

LI, C. et al. Direct imaging and determination of the crystal structure of six-layered graphdiyne. **Nano Research**, v. 11, n. 3, p. 1714–1721, Mar 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12274-017-1789-7>>.

LI, G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. **Chem. Commun.**, The Royal Society of Chemistry, v. 46, p. 3256–3258, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B922733D>>.

LI, G. et al. Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, Feb 2011. Disponível em: <https://figshare.com/articles/Construction_of_Tubular_Molecule_Aggregations_of_Graphdiyne_for_Highly_Efficient_Field_Emission/2691091/1>.

LIN, S.; BUEHLER, M. J. Mechanics and molecular filtration performance of graphyne nanoweb membranes for selective water purification. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 11801–11807, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03241H>>.

LONGUINHOS, R. **Estrutura eletrônica e estabilidade de α -grafinos; absorção óptica em marcadores biológicos; domínios de potenciais eletrostáticos na superfície de grafite**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Jan 2015.

MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.

NARITA, N. et al. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 58, p. 11009–11014, Oct 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.11009>>.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>.

OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. d. **Introdução à física do estado sólido**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011. ISBN 978 85 7861 061 6.

OSSWALD, S.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 6, p. 728–736, 2007. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.1686>>.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, 1989.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.

PERKGÖZ, N. K.; SEVIK, C. Vibrational and thermodynamic properties of α -, β -, γ -, and δ -, 6, 6, 12-graphyne structures. **Nanotechnology**, v. 25, n. 18, p. 185701, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/25/i=18/a=185701>>.

POPOV, V. N.; LAMBIN, P. Theoretical raman fingerprints of α -, β -, and γ -graphyne. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 075427, Aug 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.075427>>.

POREZAG, D.; PEDERSON, M. R. Infrared intensities and raman-scattering activities within density-functional theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, p. 7830–7836, Sep 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.7830>>.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.

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.

TULIP, P. R. **Density functional perturbation theory**. 2004. Disponível em: <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_prt/node39.html>. Acesso em: 16 abr. 2019.

UMARI, P.; PASQUARELLO, A.; CORSO, A. D. Raman scattering intensities in α -quartz: A first-principles investigation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 63, p. 094305, Feb 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.094305>>.

WANG, J. et al. Identifying $sp - sp^2$ carbon materials by raman and infrared spectroscopies. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 11303–11309, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CP00539B>>.

WANG, Y. et al. Graphdiyne under pressure: a raman study. **Applied Physics Letters**, API Publishing, v. 113, p. 021901, 2018. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5023619?journalCode=apl>>.

ZHANG, S. et al. Raman spectra and corresponding strain effects in graphyne and graphdiyne. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 120, n. 19, p. 10605–10613, 2016.

ZHU, C. et al. Quantized water transport: ideal desalination through graphyne-4 membrane. **Scientific Reports**, v. 3, p. 3163, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep03163>>.

APÊNDICE A – Prova dos Teoremas de Hohenberg-Kohn

(Primeiro Teorema). *A densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, de um sistema de elétrons interagentes em um campo de potencial externo $v(\mathbf{r})$, determina univocamente esse potencial.*

Vamos provar o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn. Sua prova utiliza o princípio da mínima energia para o estado fundamental e, além disso, temos que assumir como hipótese que a densidade eletrônica no estado fundamental (n_0) não é degenerada. Também se assume que \mathcal{H}_v está no estado fundamental não degenerado.

Consideremos que existam dois potenciais externos v e v' , que diferem apenas por uma constante, e pertencem à mesma densidade eletrônica (n_0) no estado fundamental. Temos, a partir disso, dois hamiltonianos \mathcal{H}_v e $\mathcal{H}_{v'}$ com mesmo estado fundamental gerados pela mesma densidade, dando origem às duas funções de onda $\Psi_{0,v}$ e $\Psi_{0,v'}$, que descrevem o estado fundamental (PARR; YANG, 1989).

Partindo da equação de Schrödinger:

$$\mathcal{H}_v \Psi_{0,v} = \mathcal{E}_{0,v} \Psi_{0,v}, \quad (1)$$

temos que:

$$\mathcal{E}_{0,v} = \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle < \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v'} \rangle, \quad (2)$$

$$\mathcal{E}_{0,v'} = \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle < \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_{0,v'} | \Psi_{0,v} \rangle, \quad (3)$$

e substituindo o hamiltoniano, temos que:

$$\mathcal{E}_{0,v} = \langle \Psi_{0,v} | T + W + v | \Psi_{0,v} \rangle < \langle \Psi_{0,v'} | T + W + v | \Psi_{0,v'} \rangle, \quad (4)$$

$$\mathcal{E}_{0,v'} = \langle \Psi_{0,v'} | T + W + v' | \Psi_{0,v'} \rangle < \langle \Psi_{0,v} | T + W + v' | \Psi_{0,v} \rangle. \quad (5)$$

Manipulando as equações acima temos a seguinte relação:

$$\mathcal{E}_{0,v} \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v'} \rangle = \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle + \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_v - \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle, \quad (6)$$

$$\mathcal{E}_{0,v'} \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v} \rangle = \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle + \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_{v'} - \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle. \quad (7)$$

Como $\mathcal{H} - \mathcal{H}' = v - v'$ e $\mathcal{H}' - \mathcal{H} = v' - v$, temos:

$$\langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v'} \rangle = \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle + \langle \Psi_{0,v'} | v - v' | \Psi_{0,v'} \rangle, \quad (8)$$

$$\langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v} \rangle = \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle + \langle \Psi_{0,v} | v' - v | \Psi_{0,v} \rangle, \quad (9)$$

logo,

$$\langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle < \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle + \langle \Psi_{0,v'} | v - v' | \Psi_{0,v'} \rangle, \quad (10)$$

$$\langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle < \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle + \langle \Psi_{0,v} | v' - v | \Psi_{0,v} \rangle. \quad (11)$$

Agora vamos introduzir a densidade eletrônica, (CAPELLE, 2006):

$$n_{0,v}(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \cdots \int d^3 r_N \Psi_{0,v}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi_{0,v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N), \quad (12)$$

e a energia potencial:

$$v = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (13)$$

Calculando o valor esperado de v , temos:

$$\langle \Psi_{0,v} | v | \Psi_{0,v} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_{0,v} | v(\mathbf{r}_i) | \Psi_{0,v} \rangle, \quad (14)$$

$$\langle \Psi_{0,v} | v | \Psi_{0,v} \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \Psi_{0,v}^*(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \Psi_{0,v}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N). \quad (15)$$

Fazendo $v(\mathbf{r}_i) = \int d^3 r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r})$, e aplicando na 15, temos que:

$$\langle \Psi_{0,v} | v | \Psi_{0,v} \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \Psi_{0,v}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \int d^3 r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r}) \Psi_{0,v}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (16)$$

$$\langle \Psi_{0,v} | v | \Psi_{0,v} \rangle = \int d^3 r \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \Psi_{0,v}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi_{0,v}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}). \quad (17)$$

Pode-se utilizar a matriz densidade dada por:

$$n_{0,v}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{0,v} | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi_{0,v} \rangle, \quad (18)$$

e aplicando a expressão 18 na 17 fica:

$$\langle \Psi_{0,v} | v | \Psi_{0,v} \rangle = \int d^3 r n_{0,v}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (19)$$

Introduzindo o termo $(v - v')$, temos:

$$\langle \Psi_{0,v'} | v - v' | \Psi_{0,v'} \rangle = \int d^3 r n_{0,v'}(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})], \quad (20)$$

e o análogo também pode ser feito, de forma que:

$$\langle \Psi_{0,v} | v' - v | \Psi_{0,v} \rangle = \int d^3 r n_{0,v}(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]. \quad (21)$$

Substituindo as expressões 20 e 21 nas 10 e 11, respectivamente, temos:

$$\langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle < \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle + \int d^3 r n_{0,v'}(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})], \quad (22)$$

$$\langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle < \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle + \int d^3 r n_{0,v}(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]. \quad (23)$$

Podemos reescrever essas expressões da seguinte forma:

$$\mathcal{E}_{0,v} = \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle < \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle + \int d^3 r n_{0,v'}(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})], \quad (24)$$

$$\mathcal{E}_{0,v'} = \langle \Psi_{0,v'} | \mathcal{H}_{v'} | \Psi_{0,v'} \rangle < \langle \Psi_{0,v} | \mathcal{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle - \int d^3 r n_{0,v}(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})], \quad (25)$$

logo:

$$\mathcal{E}_{0,v} < \mathcal{E}_{0,v'} + \int d^3 r n_{0,v'}(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})], \quad (26)$$

$$\mathcal{E}_{0,v'} < \mathcal{E}_{0,v} - \int d^3 r n_{0,v}(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]. \quad (27)$$

Lembrando que assumimos que $n_{0,v} = n_{0,v'}$, ficamos com:

$$\mathcal{E}_{0,v} + \mathcal{E}_{0,v'} < \mathcal{E}_{0,v'} + \mathcal{E}_{0,v}. \quad (28)$$

Percebemos que a expressão 28 não faz sentido. Sendo assim, $\Psi_{0,v} = \Psi_{0,v'}$ para a mesma densidade eletrônica (n_0). Desta forma, a DFT garante que dada uma densidade eletrônica no estado fundamental, temos apenas uma função de onda no estado fundamental relacionada a ela. Portanto, temos a função de onda do estado fundamental como um funcional da densidade do estado fundamental $\Psi[n_0]$.

(Segundo Teorema). *A energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica n_0 do estado fundamental.*

Em outras palavras, quando temos a densidade eletrônica no estado fundamental ($n_{0,v}$), temos também a energia do estado fundamental ($\mathcal{E}_{0,v}$). Logo, temos que a energia total do sistema é dada por:

$$\mathcal{E}_v[n_{0,v'}] = \langle \Psi[n_{0,v'}] | \mathcal{H}_v | \Psi[n_{0,v'}] \rangle = \langle \Psi[n_{0,v'}] | T + W + v | \Psi[n_{0,v'}] \rangle. \quad (29)$$

Reescrevendo, temos:

$$\mathcal{E}_v[n_{0,v'}] = \langle \Psi[n_{0,v'}] | T + W | \Psi[n_{0,v'}] \rangle + \langle \Psi[n_{0,v'}] | v | \Psi[n_{0,v'}] \rangle, \quad (30)$$

$$= \underbrace{\langle \Psi[n_{0,v'}] | T + W | \Psi[n_{0,v'}] \rangle}_{\mathcal{F}[n_{0,v'}]} + \int d^3 r n_{0,v'}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (31)$$

$$= \mathcal{F}[n_{0,v'}] + \int d^3 r n_{0,v'}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (32)$$

A expressão 32 define a energia para o hamiltoniano \mathcal{H}_v como funcional $\mathcal{E}_v[n_{0,v'}]$ da densidade eletrônica do estado fundamental, para um potencial v' . O termo $\mathcal{F}[n_{0,v'}]$ define o funcional universal pois, como já mencionado, T e W não provocam alteração no hamiltoniano do sistema.

Analogamente, para a energia do estado fundamental, temos:

$$\mathcal{E}_v[n_{0,v}] = \mathcal{F}[n_{0,v}] + \int d^3r n_{0,v}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}). \quad (33)$$

Utilizando o princípio da mínima energia para o estado fundamental, ficamos com:

$$\mathcal{E}_v[\Psi[n_{0,v}]] < \mathcal{E}_v[\Psi[n_{0,v'}]], \quad (34)$$

$$\begin{aligned} &\langle \Psi[n_{0,v}] | T + W | \Psi[n_{0,v}] \rangle + \\ &+ \langle \Psi[n_{0,v}] | v | \Psi[n_{0,v}] \rangle < \langle \Psi[n_{0,v'}] | v | \Psi[n_{0,v'}] \rangle + \\ &+ \langle \Psi[n_{0,v'}] | T + W | \Psi[n_{0,v'}] \rangle, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\mathcal{F}[n_{0,v}] + \int d^3r n_{0,v}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) < \mathcal{F}[n_{0,v'}] + \int d^3r n_{0,v'}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}), \quad (36)$$

$$\mathcal{E}_v[n_{0,v}] < \mathcal{E}_v[n_{0,v'}]. \quad (37)$$

Portanto, a densidade eletrônica em seu estado fundamental da origem ao o valor esperado, que é a energia do estado fundamental.