

José Júnior Alves da Silva

**Adsorção de átomos alcalinos e halogênios
em uma superfície de grafeno: um estudo de
primeiros princípios**

Fortaleza

Fevereiro de 2008

José Júnior Alves da Silva

Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da Uni-
versidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientadora:
Ivana Zanella da Silva

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza

Fevereiro de 2008

José Júnior Alves da Silva

Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da Uni-
versidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

Aprovada em Fevereiro de 2008

BANCA EXAMINADORA

Dra. Ivana Zanella da Silva (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará

Profa. Dra. Solange Binotto Fagan
Centro Universitário Franciscano

*Aos meus pais e
meus irmãos que
sempre estiveram a
meu lado e foram os
principais
responsáveis por
minha formação
pessoal.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização dessa dissertação:

Em primeiro lugar aos meus pais e toda a minha família pela compreensão e apoio em toda essa minha jornada.

A minha orientador, Dra. Ivana Zanella da Silva, pela dedicação na realização desta dissertação e o valioso conhecimento repassado.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pelo incentivo e todo conhecimento repassado desde o início da minha graduação.

Ao Prof. Dr. Gomes de Souza Filho pelo empenho e dedicação na organização e manutenção do nosso grupo de pesquisa.

As Dras. Solange Binotto Fagan e Silvete Coradi Guerini pela disponibilidade em repassar seus conhecimentos durante as suas estadias neste departamento.

Ao amigo Sérgio Gomes, pela companhia e apoio nas tantas noites de trabalho viradas.

Especial agradecimento a todos os amigos que fiz aqui neste departameto, Ana Tereza, Sérgio, Erneson, Paschoal, Apiano, George, Acrisio, Eduardo, Roner, Eveline, Saulo, Andrey, Sara, ..., os quais tiveram um papel muito importantes nesta etapa, seja em contribuições diretas para essa dissertação ou em momentos de descontração.

Aos amigos distantes, Marcio, Leandro e Neves, cujas amizades tenho grande estima.

Aos amigos Max, Argus e Pablo, pelos inúmeros momentos de descontração e o apoio que sempre recebi deles.

A todos os professores e funcionários deste departamento, que de forma direta ou indireta ajudaram para minha formação acadêmica.

E por fim, agradeço ao CNPQ e a FUNCAP, pelo apoio financeiro, e ao CENAPAD-SP, pela disponibilidade de suas máquinas.

*“Quero a certeza dos loucos que brilham.
Pois se o louco persistir na sua loucura,
acabará sábio.”*

Raul Seixas

Resumo

O grafeno é atualmente o tópico mais corrente em física da matéria condensada e ciência dos materiais e foi isolado pela primeira vez a menos de quatro anos. O grafeno tem sido proposto como um material alternativo aos nanotubos de carbono em diversas aplicações, devido a sua fácil sintetização e seu baixo custo. A fim de explorar uma potencial aplicação dessas nanoestruturas em dispositivos eletrônicos, através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade, estudamos a interação entre uma superfície de grafeno e átomos alcalinos (Li, Na e K) e halogênios (Cl, I e I₂). Verificamos que a adsorção desses átomos na superfície do grafeno provoca significativas modificações na estrutura eletrônica do grafeno. Observamos uma grande transferência de carga entre os átomos alcalinos (halogênios) e a superfície do grafeno. Essas transferências foram da ordem de 0,65-0,85 e^- dos átomos alcalinos para o grafeno e 0,37 (0,27) e^- do grafeno para o átomo de cloro (iodo). Os metais alcalinos apresentaram uma maior estabilidade sobre o centro de um hexágono do grafeno, tendo energias de ligação entre -1,47 e -1,03 eV, onde a ordem de intensidade é dada por Li > K > Na. Essa predisposição por um sítio específico não foi observada para os dois halogênios estudados. O átomo de cloro apresentou uma maior estabilidade quando adsorvido sobre um átomo da superfície do grafeno, com energia de ligação da ordem de 0,98 eV, no entanto, isso não foi visto no caso do átomo de iodo onde energias de ligação equivalentes para todos os sítios estudados foram encontradas da ordem de 0,42 eV. A molécula I₂ também não apresentou uma predileção por um sítio específico da superfície do grafeno, mas mostrou-se mais estável quando adsorvida com seu eixo perpendicular ao plano do grafeno.

Abstract

Graphene is currently the hottest topic in condensed-matter physics and materials science and was isolated less than four years ago. Graphene layers have been proposed as alternative materials for replacing carbon nanotubes in some applications, due to its easy synthesis and low costs. In order to explore potential applications of those nanostructures in electronic devices, through first principles based on the density functional theory, we studied the interaction between graphene surface and alkaline (Li, Na and K) and halogens (Cl, I and I₂) atoms. We verified that the adsorption of these atoms on the graphene surface cause significant modifications in the graphene electronic structure. We observed a large charge transfer between the alkaline (halogens) atoms and graphene surface. These charge transfers were found to be 0,65 - 0,85 e⁻ from the alkaline atoms to graphene and 0,37 (0,27) e⁻ from the graphene to chlorine (iodine) atoms. The alkaline atoms presented a larger stability on the center of one of the graphene hexagons, presenting binding energy in the range -1, 47 and -1, 03 eV, where the order of intensity is given by Li > K > Na. This predisposition for a specific site was not observed for the two studied halogens. The chlorine atom present the larger stability when adsorbed on a top atom of the graphene surface with binding energy about 0, 98 eV, however this behavior was not be seen in the iodine atom case where equivalent binding energies for all the studied sites were found to be about 0,42 eV. The I₂ molecule also does not present predilection for a specific site on the graphene surface, however it showed more stable when adsorbed with its axis perpendicular to the graphene surface plane.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

INTRODUÇÃO	p. 15
1 GRAFENO	p. 17
1.1 Carbono	p. 17
1.1.1 Breve história	p. 17
1.1.2 Hibridização	p. 18
1.1.2.1 Hibridização sp :	p. 18
1.1.2.2 Hibridização sp^2 :	p. 19
1.1.2.3 Hibridização sp^3 :	p. 20
1.1.3 Estados alotrópicos	p. 22
1.2 Grafeno	p. 25
1.2.1 A Obtenção	p. 25
1.2.2 Estrutura eletrônica do grafeno	p. 28
1.2.3 Aplicações do grafeno	p. 31
2 METODOLOGIA	p. 35
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 35
2.2 Teoria do Funcional da Densidade	p. 37
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	p. 38

2.2.2	Método de Kohn-Sham	p. 40
2.2.3	Aproximação para o termo de troca-correlação	p. 43
2.2.3.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	p. 43
2.2.3.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA)	p. 44
2.3	Combinação linear de orbitais atômicos - LCAO	p. 45
2.4	Funções de Base	p. 46
2.4.1	Orbitais Atômicos Numéricos - NAO	p. 47
2.4.2	Número de orbitais	p. 47
2.4.3	Alcance	p. 49
2.5	Pseudopotencial	p. 49
2.6	Correção <i>BSSE</i>	p. 53
2.7	SIESTA	p. 54
3	ADSORÇÃO DE METAIS ALCALINOS EM GRAFENO	p. 56
3.1	Lítio	p. 58
3.2	Sódio	p. 62
3.3	Potássio	p. 64
3.4	Comparação	p. 66
4	ADSORÇÃO DE HALOGÊNIO EM GRAFENO	p. 68
4.1	Cloro	p. 68
4.2	Iodo	p. 71
4.3	Iodo molecular	p. 73
4.4	Comparação	p. 77
	CONCLUSÃO	p. 79
	Referências	p. 81

Lista de Figuras

1	Visão esquemática do processo de hibridização sp	p. 19
2	Visão esquemática do processo de hibridização sp^2	p. 20
3	Visão esquemática do processo de hibridização sp^3	p. 21
4	Exemplos de estruturas moleculares com as diferentes hibridizações apresentadas pelo carbono.	p. 22
5	a) Forma α do grafite, com empacotamento do tipo ABAB... b) Forma β do grafite, com empacotamento do tipo ABCABC... c) Diamante.	p. 23
6	(a)Fulereo - C60. (b)Nanotubo de carbono. (c)Imagens de TEM (Transmission Electron Micrographs) dos primeiros nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs) detectados [1].	p. 24
7	Filmes de grafeno. (A)Fotografia (com luz branca) de uma lâmina de múltiplas camadas de grafeno com espessura ~ 3 nm no topo do <i>wafer</i> de óxido de Si. (B)Imagem de microscópio de força atômica (AFM) de uma área de $2 \mu\text{m}$ por $2 \mu\text{m}$ dessa amostra próxima a borda. A cor marrom escura é a superfície do SiO_2 e a laranja é 3 nm acima da superfície do SiO_2 . (C)Imagem de AFM de uma única camada de grafeno. A cor marrom escura é a superfície do SiO_2 , a marrom-vermelho (área central) tem 0,8 nm de espessura, a amarelo-marrom (parte inferior esquerda) tem 1,2 nm e a laranja (parte superior esquerda) com uma espessura de 2,5 nm. (D) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de um dispositivo experimental com filme de grafeno de poucas camadas. (E)Figura esquemática de dispositivo (D).[2]	p. 26
8	(a)Imagem de microscópio ótico (luz branca) de filmes de grafeno com varias espessuras d . Os valores de d foram medidos por AFM. Note que a área com $d \approx 2$ nm é praticamente invisível pelo microscópio ótico. (b) Imagem de uma fina lâmina de gráfitica no microscópio ótico (esquerda) e de varredura eletrônica (direita). filmes de poucas camadas de grafeno é claramente visível no SEM (ao centro) e não no MO.	p. 27

9	Grafeno com uma única camada. À esquerda e acima temos a visualização do grafeno por AFM. À direita e acima vemos uma folha de grafeno livremente suspensa sobre um suporte metálico (imagem de TEM). E abaixo uma imagem de SEM de uma cristal de grafeno relativamente grande mostra que a maioria das faces dos cristais são em zig-zag e <i>armchair</i> .	p. 28
10	Esquema da geração das demais estruturas gráficas a partir do grafeno [3].	p. 29
11	(a) Estrutura do grafeno no espaço real, onde a região delimitada pelas linhas pontilhadas (losango) é a célula unitária, a qual possui dois átomos (A e B). (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco. A região sombreada é a zona de Brillouin, onde o perímetro $\overline{\Gamma MK\Gamma}$ é formado por pontos de alta simetria. $\vec{a}_i$ e $\vec{b}_i$, ($i = 1, 2$) são os vetores unitários e da rede recíproca, respectivamente.	p. 29
12	À esquerda temos as bandas de valência e de condução do grafeno na primeira zona de Brillouin, de onde percebemos que as bandas π e π^* se tocam nos pontos K e K'. Ao centro são mostradas as bandas de valência e condução nas direções de alta simetria $\overline{\Gamma MK\Gamma}$ e à direita a densidade de estados (DOS). [4]	p. 31
13	Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham: a densidade de entrada (ou tentativa) e a densidade de saída, resultante da solução da equação de Kohn-Sham, são representadas por $n'(\vec{r})$ e $n(\vec{r})$, respectivamente.	p. 42
14	Diagrama esquemático da relação entre o potencial e a função de onda de todos os elétrons e o pseudopotencial e as pseudofunções.	p. 50
15	Supercélula usada na simulação de uma folha de grafeno infinita, com 50 átomos de carbono. Os átomos de metais alcalinos foram adicionados sobre as posições t , h e b .	p. 57
16	Estrutura de bandas do grafeno puro sobre os pontos de alta simetria $\overline{\Gamma MK\Gamma}$. Podemos notar o caráter de semicondutor de <i>gap</i> nulo, onde a banda π^* (em azul) toca a banda π (em vermelho) apenas no ponto K.	p. 57
17	Estrutura final da interação entre o grafeno e o lítio adsorvido sobre o sítio h. À esquerda é mostrado os átomos de carbono mais próximos do lítio, com suas respectivas distâncias C-C e a menor distância C-Li. À direita temos uma visão em perspectiva desse sistema. As distâncias (em vermelho) são dadas em Angstrom.	p. 58

18	Estrutura de bandas sobre os pontos de alta simetria Γ MK Γ : (a)grafeno puro,(b)se referem ao átomo de lítio sobre um átomo de carbono (sítio t), (c)um hexágono da rede (sítio h) , (d)sobre uma ligação carbono-carbono (sítio b).	p. 59
19	À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema lítio-grafeno e à direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de lítio.	p. 60
20	Neste gráfico temos a quantidade de carga doada pelos átomos de lítio para o grafeno versus o número de átomos de lítio sobre a superfície do grafeno. A figura acima mostra a sequência de adsorção do metal no grafeno. Podemos perceber que há uma tendência à saturação de transferência de carga no sistema.	p. 61
21	Estrutura relaxada para a interação entre o grafeno e o sódio adsorvido sobre o sítio h . As distância são dadas em Angstrom.	p. 62
22	Estrutura de bandas dos sistemas sódio-grafeno sobre os pontos de alta simetria Γ MK Γ : (a)grafeno puro, (b)sítio t , (c)sítio h e (d)sítio b	p. 63
23	À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema sódio-grafeno adsorvido sobre o sítio h e à direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de sódio.	p. 63
24	Estrutura relaxada para a interação entre o grafeno e o potássio adsorvido sobre o sítio h . As distância são dadas em Angstrom.	p. 64
25	Estrutura de bandas sobre os pontos de alta simetria Γ MK Γ : (a) grafeno puro, (b) átomo de potássio adsorvido sobre o sítio t , (c) sobre o sítio h e (d) sobre o sítio b	p. 65
26	Estrutura de bandas para o sistema potássio-grafeno sobre o sítio h e a PDOS sobre o átomo de potássio.	p. 66
27	Adsorção do átomo de cloro no grafeno sobre o sítio t . As distâncias (em vermelho) são dadas em Angstrom.	p. 69
28	Estruturas de bandas para os sistema cloro-grafeno: (a)grafeno puro; (b)sítio t ; (c)sítio h ; (d)sítio b . As linhas pontilhadas (em vermelho) são a estrutura de bandas referente a <i>spin down</i> e as contínuas (em preto) referente a <i>spin up</i> .	p. 69
29	À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema Cl-grafeno dividida em <i>spin up</i> , linhas contínuas em preto, e <i>spin down</i> , linhas descontínuas em vermelho. À direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de Cl.	p. 70

30	Visão estrutural da adsorção do iodo no grafeno sobre o sítio t . As distâncias (em vermelho) são dadas em Angstrom.	p. 71
31	Estruturas de bandas dos sistemas iodo-grafeno: (a) grafeno puro; (b)sítio t ; (c)sítio h ; (d)sítio b . As linhas contínuas (em preto) são as <i>bandas spin up</i> e as linhas tracejadas (vermelha) as bandas <i>spin down</i>	p. 72
32	À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema I-grafeno dividida em <i>spin up</i> , linhas contínuas em preto, e <i>spin down</i> , linhas descontínuas em vermelho. À direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de I.	p. 73
33	Curva da energia total do I_2 com a variação de sua distância interatômica. Os pontos são os valores calculados e a curva em vermelho é o <i>fitting</i> desses pontos por uma parábola.	p. 74
34	Configurações de adsorção do I_2 sobre a folha de grafeno. Na figura de cima temos uma visão superior e na figura de baixo uma visão em perspectiva. . .	p. 74
35	Visão estrutural da adsorção da molécula de iodo no grafeno sobre o sítio t . As distâncias são dadas em Angstrom.	p. 75
36	Estrutura de bandas das diferentes geometrias de adsorção do I_2 na superfície do grafeno: (a)eixo da molécula perpendicular a superfície e sobre um átomo de C, t ; (b)eixo perpendicular e sobre o centro de um hexágono; (c)eixo perpendicular e sobre uma ligação C-C, b ; (d)eixo paralelo a uma ligação C-C, tt ; (e)eixo paralelo ao plano e perpendicular a uma ligação C-C, hh	p. 76
37	Estrutura de bandas da adsorção da molécula de iodo no grafeno sobre o sítio t (à esquerda) e densidade de estados projetada sobre a molécula de I_2 (à direita). .	p. 77

Lista de Tabelas

- 1 Nesta tabela é mostrado o número de orbitais híbridos formados, forma adquirida e tipo de interação sofrida pelos orbitais, para cada tipo de hibridização do carbono p. 21

- 2 Átomos de lítio adsorvidos na superfície do grafeno. Para o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) é utilizada a correção BSSE. D_{Gr-Li} é a distância entre o átomo de lítio e a superfície do grafeno. ΔQ é a variação de carga sobre o átomo de lítio, segundo análise da população de Mulliken. p. 60

- 3 Átomos de sódio adsorvidos na superfície do grafeno. Para o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) é utilizada a correção BSSE definida pela equação (3.1). D_{Gr-Na} é a distância entre o átomo de sódio e a superfície do grafeno. ΔQ é a variação de carga sobre o átomo de sódio, segundo análise da população de Mulliken. p. 64

- 4 Átomos de potássio adsorvidos na superfície da folha de grafeno. Para o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) é utilizada a definição dada pela equação (3.1) (correção BSSE). D_{Gr-K} é a distância entre o átomo de potássio e a superfície da folha de grafeno. A variação de carga ΔQ é a diferença entre a carga que o átomo de metal alcalino possui quando adsorvido e quando isolado, segundo análise da população de Mulliken. p. 66

- 5 Tabela mostrando as energias de ligação, E_{lig} , da adsorção do cloro na superfície do grafeno sobre os diferentes sítios, a variação de carga no átomo adsorvido e sua distância à folha de grafeno, D_{Gr-Cl} p. 70

- 6 Tabela mostrando as energias de ligação E_{lig} , variação da carga eletrônica do átomo adsorvido e sua distância a folha de grafeno, D_{Gr-I} p. 72

- 7 Tabela mostrando as energias de ligação E_{lig} , sua distância a folha de grafeno e a variação da carga eletrônica do átomo adsorvido. p. 75

INTRODUÇÃO

Mesmo antes do surgimento de equipamentos capazes de observar e manipular átomos individualmente, já se pensava no que ocorreria se fosse possível a construção átomo a átomo de novos materiais.

Em 1959, Richard Feynman, em um discurso denominado “Há muito espaço lá em baixo”, sugeriu que, desde que nenhuma lei natural fosse violada, seria possível, em um futuro não muito distante, a manipulação de átomos de tal forma a colocá-los onde fosse desejado. O que levaria ao surgimento de novos materiais com propriedades totalmente novas. Essa data é tida atualmente como o marco zero da nanotecnologia.

Efetivamente a nanotecnologia e a nanociência iniciaram-se nos anos 80 com a criação do microscópio de tunelamento (STM - *scanning tunneling microscope*) e o nascimento da ciência de aglomerados. A partir desses adventos tecnológicos foi possível em 1986 a descoberta dos fulerenos e mais tarde, em 1991 as primeiras imagens de nanotubos de carbono foram observadas.

A descoberta dos nanotubos de carbono juntamente com as inúmeras propriedades apresentadas por essas moléculas alavancaram de forma surpreendente esse ramo de pesquisa. O potencial de aplicação desse material é extremamente vasto, estendendo-se desde aplicações biológicas a aplicações em dispositivos eletrônicos. A maioria dessas aplicações, no entanto, ainda é restrita a protótipos. O principal uso comercial dos nanotubos é sua mistura com polímeros (ou plásticos). Os nanotubos podem dar a um composto com polímero duas propriedades importantes: dureza e condutividade elétrica. Os principais entraves para utilização dos nanotubos em produtos comerciais é a dificuldade em produzi-los e o seu alto custo operacional.

Contrariando todas as teorias até então vigentes, em 2004 Andre Geim e sua equipe conseguiram isolar uma única folha de grafeno mostrando sua estabilidade em temperatura ambiente. A partir de então novas perspectivas nas áreas de nanotecnologia e nanociência se abriram. O grafeno apresenta características muito interessantes, como a velocidade do elétron ser independente da energia. Ou seja, os elétrons se movem como se fossem ondas de luz; eles se comportam como se fossem partículas sem massa.

Em termos de aplicações potenciais, as qualidades demonstradas pelo grafeno somente podem ser comparadas com aquelas verificadas em nanotubos de carbono. Como os nanotubos de carbono são basicamente feitos a partir de fitas estreitas de grafeno, qualquer uma das milhares aplicações atualmente consideradas para os nanotubos (graças às suas propriedades únicas) também poderão se aplicar ao próprio grafeno. Contudo o grafeno tem a grande vantagem de ser facilmente sintetizado e, além disso, apresentar baixos custos operacionais, o que tem o levado a ser proposto como alternativa aos nanotubos de carbono em diversas aplicações.

É nesse contexto que surgiu nosso interesse por estudar esse magnífico sistema, onde as possibilidades de pesquisa são imensas, com potencial tecnológico gigantesco. Mais especificamente, nesta dissertação, estamos interessados em estudar a interação entre metais alcalinos e halogênios com a superfície de única folha de grafeno, a fim de explorarmos uma possível aplicação em baterias de alta performance ou dispositivos eletrônicos.

Para termos um melhor entendimento do nosso sistema em estudo, é interessante sabermos um pouco sobre os seus constituintes. Portanto, no capítulo 1 é discorrido sobre tais constituintes, onde são apresentadas algumas de suas propriedades. No capítulo 2 são apresentadas as ferramentas teóricas que viabilizaram o nosso estudo. Por fim, nos capítulos 4 e 5, mostramos nossos resultados e discussões.

1 GRAFENO

1.1 Carbono

O carbono se destaca entre os elementos químicos uma vez que forma um vasto número de compostos, mais do que todos os outros elementos combinados com exceção do hidrogênio. Suas formas alotrópicas incluem, surpreendentemente, uma das substâncias mais frágeis e baratas (o grafite) e uma das mais duras e caras (o diamante). Mais ainda, apresenta uma grande afinidade para combinar-se quimicamente com outros átomos pequenos, incluindo os próprios átomos de carbono que podem formar largas cadeias. O seu pequeno raio atômico permite-lhe formar cadeias múltiplas: com o oxigênio forma o dióxido de carbono, vital para o crescimento das plantas; com o hidrogênio forma numerosos compostos denominados, genericamente, hidrocarbonetos, essenciais para a indústria e o transporte na forma de combustível derivados de petróleo e gás natural. Combinado com ambos os elementos (oxigênio e hidrogênio), forma uma grande variedade de compostos como, por exemplo, os ácidos graxos, essenciais para a vida, e os ésteres que dão sabor às frutas. Além disso, fornece, através do ciclo carbono-nitrogênio, parte da energia produzida pelo Sol e outras estrelas.

1.1.1 Breve história

Nas suas formas de diamante e grafite, o carbono é conhecido desde a pré-história. Provavelmente e segundo antigos textos hindús, o diamante é conhecido desde 1200 a.C., mas a primeira referência autêntica ao diamante é atribuída a Manilius, cerca do século I da nossa era. O nome diamante deriva de uma corrupção da palavra grega *adamas* que significa invencível.

É difícil precisar a descoberta da grafite, uma vez que na Antiguidade foi confundido com outros minerais de aspecto semelhante, principalmente a molibdenite (MoS_2). A constituição do grafite era desconhecida até aos tempos modernos, julgando-se inclusive

que continha chumbo, até que Scheele, em 1779, demonstrou que se podia oxidar o grafite originando dióxido de carbono e provando, assim, que o grafite apenas continha carbono. O nome de grafite surgiu com Werner em 1789, e provém do verbo grego *graphain*, que significa escrever.

1.1.2 Hibridização

A grande quantidade e versatilidade dos materiais, *clusters*, e moléculas a base de carbonos se dão devido as diferentes configurações possíveis para os estados eletrônicos dos átomos de carbono. Essas configurações são denominadas hibridizações de orbitais atômicos.

Na tabela periódica o carbono pertence à família 4A, localizando-se no topo desta coluna. O átomo de carbono possui 6 elétrons distribuídos nos orbitais atômicos $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os elétrons do orbital $1s$ estão fortemente ligados ao núcleo de forma que não participam das ligações químicas. Os responsáveis pelas ligações químicas são então os elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ por possuírem fraca interação com o núcleo e são denominados elétrons de valência. Na fase cristalina os elétrons de valência encontram-se nos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, os quais são importantes para formação de ligações covalentes em materiais a base de carbono. Sendo a energia entre os níveis $2s$ e $2p$ pequena quando comparada com as energias das ligações químicas então as funções de onda desses quatro elétrons de valência podem misturar-se umas as outras de forma a reordenar a ocupação desses elétrons, passando a apresentar 1 elétron no orbital $2s$ e 3 nos orbitais $2p$ aumentando assim a energia de ligação do carbono com os átomos vizinhos. Essa mistura de orbitais é denominada hibridização e a mistura de 1 elétron do orbital $2s$ com n elétrons dos orbitais $2p$ é denominada hibridização sp^n , onde $n = 1, 2, 3$. Para o carbono existem três tipos de hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 .

1.1.2.1 Hibridização sp :

Na hibridização sp ocorre uma combinação linear do orbital $2s$ com um dos orbitais $2p$ (por exemplo o $2p_x$), de onde há a formação de outros dois orbitais híbridos sp . Ou seja, os dois orbitais híbridos, denotados por $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$, são expressos por uma combinação linear das funções de onda $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$ do átomo de carbono,

$$|sp_a\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle$$

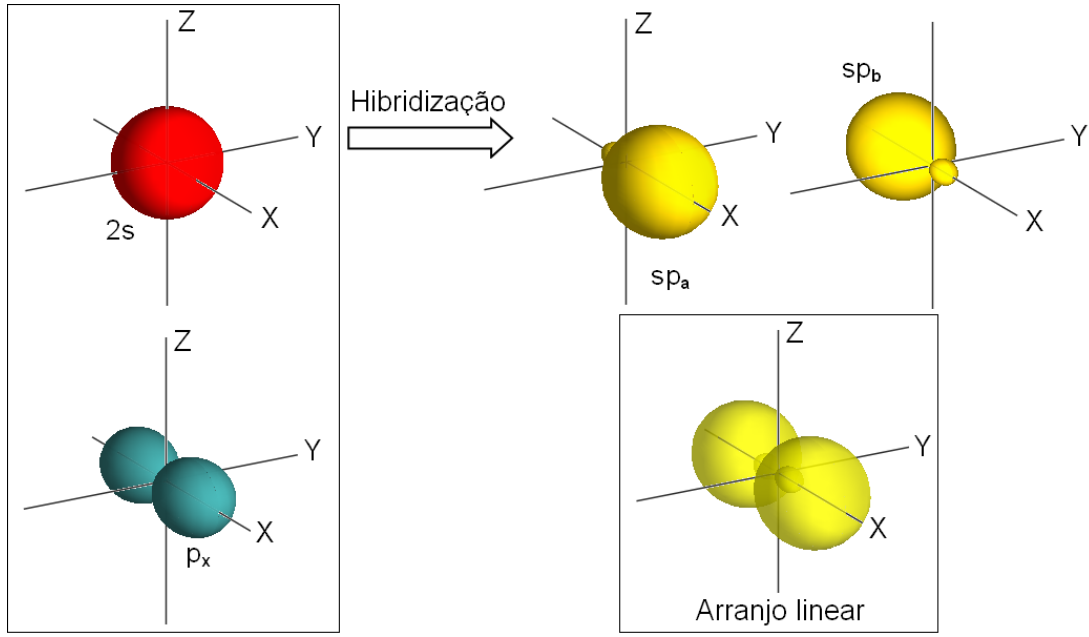


Figura 1: Visão esquemática do processo de hibridização sp

$$|sp_b\rangle = C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle. \quad (1.1)$$

Usando as condições de ortonormalidade $\langle sp_a|sp_b\rangle = 0$ e $\langle sp_a|sp_a\rangle = \langle sp_b|sp_b\rangle = 1$ obtemos os valores dos coeficiente C_i de forma que podemos reescrever (1.1) como,

$$\begin{aligned} |sp_a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle + |2p_x\rangle) \\ |sp_b\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle - |2p_x\rangle) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Na figura 1 temos uma visão esquemática desse processo de hibridização. Como os orbitais sp têm um caráter de 50% do orbital s e 50% do p as energias desses orbitais híbridos será a media das energias dos orbitais $2s$ e $2p_x$. Com hibridização sp , o carbono forma estruturas lineares, com formação de uma ligação simple e uma tripla ou duas duplas. Dois exemplos simples desse tipo de hibridização do carbono são o acetileno (C_2H_2) e o dióxido de carbono (CO_2), figuras 4(a) e 4(b).

1.1.2.2 Hibridização sp^2 :

Na hibridização sp^2 ocorre a combinação do orbital $2s$ com dois orbitais $2p$, por exemplo, os orbitais p_x e p_y , formando três novos orbitais híbridos denotados por sp_a^2 , sp_b^2 e sp_c^2 que juntos apresentam uma conformação trigonal planar com um ângulo de 120° entre eles, ver figura 2. Esses orbitais sp_i^2 ($i = a, b, c$) podem ser descritos através das combinações lineares

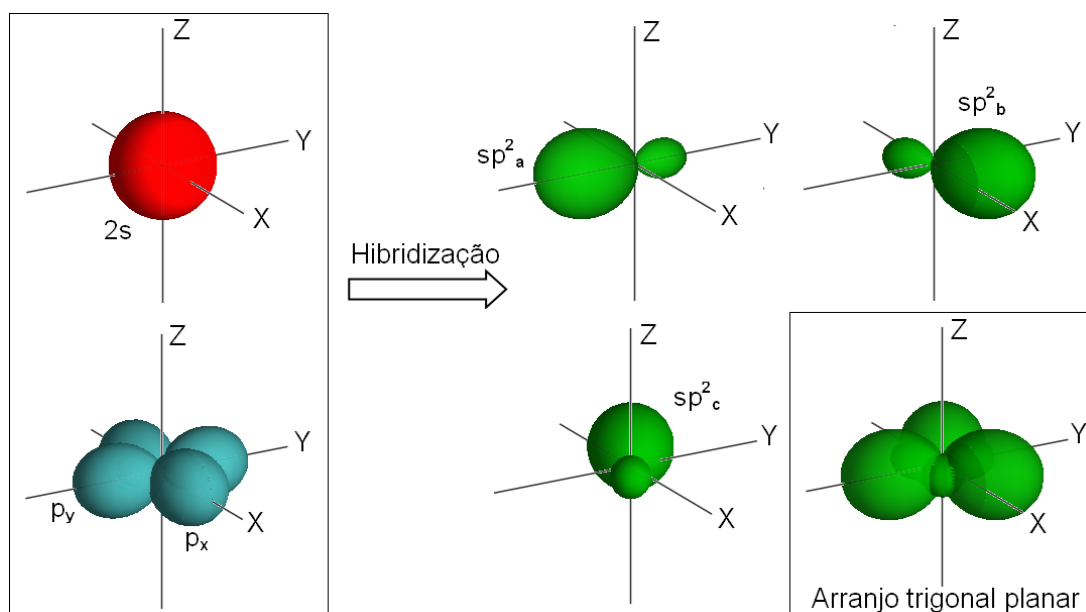


Figura 2: Visão esquemática do processo de hibridização sp^2

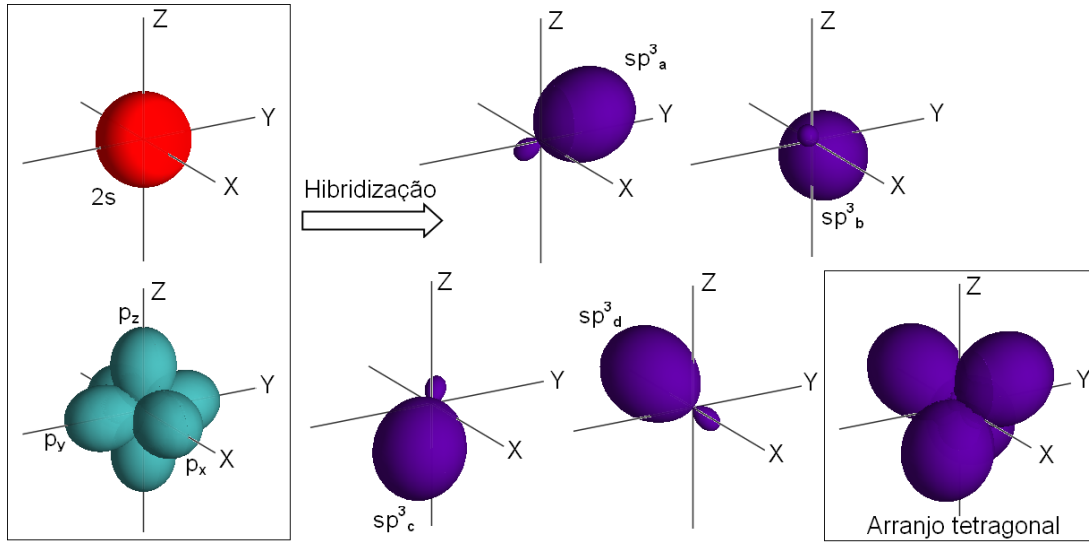
$$\begin{aligned}
 |sp_a^2\rangle &= C_1|2s\rangle + \sqrt{1 - C_1^2}|2p_y\rangle \\
 |sp_b^2\rangle &= C_2|2s\rangle + \sqrt{1 - C_2^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \\
 |sp_c^2\rangle &= C_3|2s\rangle + \sqrt{1 - C_3^2}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right).
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Através das condições de ortonormalização desses orbitais podemos encontrar as três equações que relacionam os coeficientes C_i e a partir das quais encontramos as soluções $C_1 = C_2 = -C_3 = 1/\sqrt{3}$.

Como exemplo desse tipo de hibridização, temos o eteno (C_2H_4), onde há a formação de duas ligações simples (ligações σ) e uma dupla (uma σ e uma π) para cada átomo de carbono (ver figura 4(c)).

1.1.2.3 Hibridização sp^3 :

Nesse tipo de hibridização o carbono tem seu orbital 2s combinado com os três orbitais 2p de modo a formarem outros quatro orbitais híbridos $|sp_i^3\rangle$, com $i = a, b, c, d$, ver figura 3. Esses orbitais híbridos apresentam uma conformação tetragonal com ângulos de $109,47^\circ$

Figura 3: Visão esquemática do processo de hibridização sp^3

e podem ser definidos como

$$\begin{aligned}
 |sp_a^3\rangle &= \frac{1}{2}(|2s\rangle + |2p_y\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \\
 |sp_b^3\rangle &= \frac{1}{2}(|2s\rangle - |2p_y\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \\
 |sp_c^3\rangle &= \frac{1}{2}(|2s\rangle - |2p_y\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle) \\
 |sp_d^3\rangle &= \frac{1}{2}(|2s\rangle + |2p_y\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle).
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Pode-se verificar que essas funções satisfazem as condições de ortonormalidade, $\langle sp_i^3 | sp_j^3 \rangle = \delta_{ij}$.

Um exemplo bem simples da hibridização sp^3 no carbono é visto no metano (CH_4), onde o carbono forma quatro ligações simples do tipo σ com os hidrogênios (figura 4(d)).

De uma forma geral na hibridização sp^n há a formação de $n + 1$ ligações σ por átomo de carbono, como pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1: Nesta tabela é mostrado o número de orbitais híbridos formados, forma adquirida e tipo de interação sofrida pelos orbitais, para cada tipo de hibridização do carbono

Hibridização	Nº de orbitais híbridos	Forma dos orbitais	Interação dos orbitais	Ligações
sp^3	4	tetragonal	4 σ	4 ligações simples
sp^2	3	trigonal planar	3 σ + 1 π	2 ligações simples + 1 dupla
sp	2	linear	2 σ + 2 π	1 ligação simples + 1 tripla ou 2 duplas

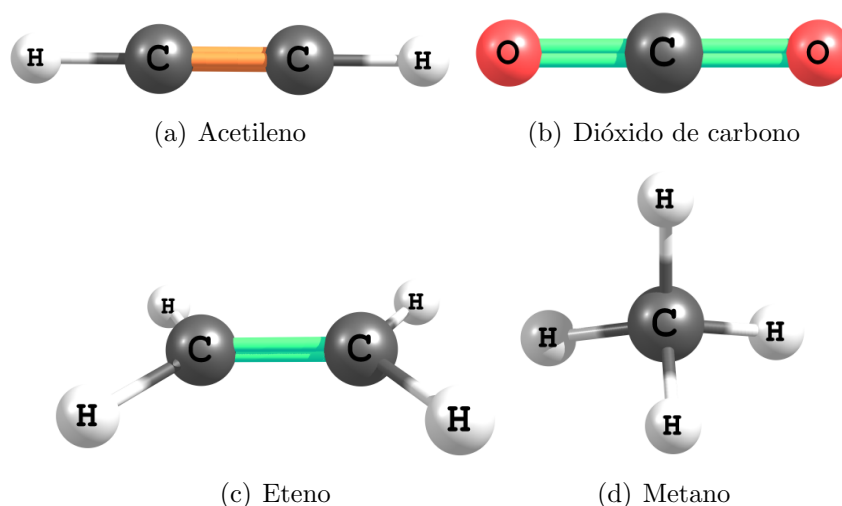


Figura 4: Exemplos de estruturas moleculares com as diferentes hibridizações apresentadas pelo carbono.

1.1.3 Estados alotrópicos

Por causa da flexibilidade das ligações nos sistemas a base de carbono, eles apresentam um grande número de estruturas e conseqüentemente de propriedades físicas. Em grande parte, essas propriedades se devem principalmente a dimensionalidade dessas estruturas que se estendem desde sistemas zero-dimensionais a sistemas tridimensionais.

As formas alotrópicas do carbono conhecidas, além da amorfa, são o grafite, o diamante, os fulerenos, os nanotubos e a mais recente, o grafeno. A forma amorfa é essencialmente grafite, não chega a adotar uma estrutura cristalina macroscópica, mas apresenta estruturas micro-cristalinas. Esta é a forma presente na maioria dos carvões e na fuligem.

Dos alótropos cristalinos, o grafite é o mais abundante na natureza. Nele cada átomo de carbono está unido a outros três em um plano composto de células hexagonais. Neste estado, 3 elétrons se encontram em orbitais híbridos planos sp^2 e o quarto em um orbital p . São conhecidas duas formas de grafite, uma é denominada α (hexagonal), tendo uma estrutura do tipo ABAB... (figura 5(a)) e a outra é conhecida como β (romboédrica), com estrutura do tipo ABCABC... (figura 5(b)). Apesar dessa diferença, elas apresentam as mesmas propriedades físicas. Os grafites naturais contêm mais de 30% de forma β , enquanto o grafite sintético contém unicamente a forma α . A forma α pode transformar-se em β através de procedimentos mecânicos e esta recrystalizar-se na forma α por aquecimento acima de 1000 °C.

O grafite é um condutor de eletricidade, graças a seus elétrons π (elétrons que se encontram nos orbitais p_z , perpendiculares aos sp^2). As camadas que o compõe são

ligadas por forças de Van der Waals, de forma a poderem deslizar umas sobre as outras com certa facilidade, tornando-o assim, um material bastante frágil.

Em contrapartida, sob grandes pressões, o carbono apresenta-se na forma de diamante, que juntamente com o nitreto de boro (BN) são as substâncias mais duras conhecidas. No diamante os átomos de carbono apresentam uma hibridização sp^3 onde cada átomo forma 4 ligações numa estrutura cúbica de face centrada (FCC), com dois átomos na base, ver figura 5(c). Em temperatura ambiente ele tende a se transformar em grafite, mas essa transformação é tão lenta que é indetectável.

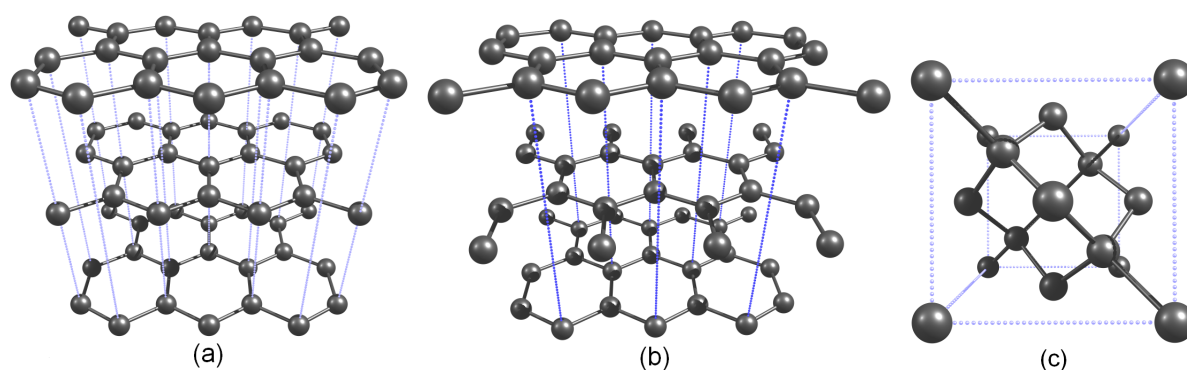


Figura 5: a) Forma α do grafite, com empacotamento do tipo ABAB... b) Forma β do grafite, com empacotamento do tipo ABCABC... c) Diamante.

Com a sintetização dos primeiros diamantes na década de 60, os estudos sobre materiais a base de carbono foram fortemente impulsionados, levando a importantes resultados como a síntese de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG-*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*)[5] e mais tarde em 1985 a descoberta, pelo radioastrônomo Harold Kroto e seus colaboradores, de uma nova forma alotrópica do carbono conhecida como fulereno [6]. Por essa descoberta, Kroto e seus companheiros vieram a ser agraciados com o prêmio Nobel de Química de 1996.

Os fulerenos ou *buckminsterfullerenos*¹, são a terceira forma alotrópica mais estável do carbono, têm uma estrutura similar à do grafite, porém o empacotamento hexagonal se combina com pentágonos, o que curva os planos e permite o aparecimento de estruturas de forma esférica, elipsoidal e cilíndrica. São moléculas com estrutura tridimensional similar a uma bola de futebol, constituídas de 12 pentágonos e um número arbitrário de hexágonos. O C_{60} ou “*Buckyball*” foi o primeiro fulereno a ser descoberto, com 60 átomos, possui 12 pentágonos e 20 hexágonos tomando a forma de um icosaedro. Os carbonos nessas estruturas têm, essencialmente, hibridização sp^2 formando ligações do tipo σ com

¹Foram chamados de “buckminsterfullerene” em homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller que inventou a estrutura do domo geodésico, devido à semelhança.

os três átomos mais próximos. Essa estrutura forma um sistema zero-dimensional com alto grau de simetria, podendo ser considerada a molécula de maior simetria. Desde sua descoberta, os fulerenos, bem como materiais a base deles, têm sido intensamente estudados em aplicações que vão desde dispositivos eletrônicos a aplicações biológicas [7].

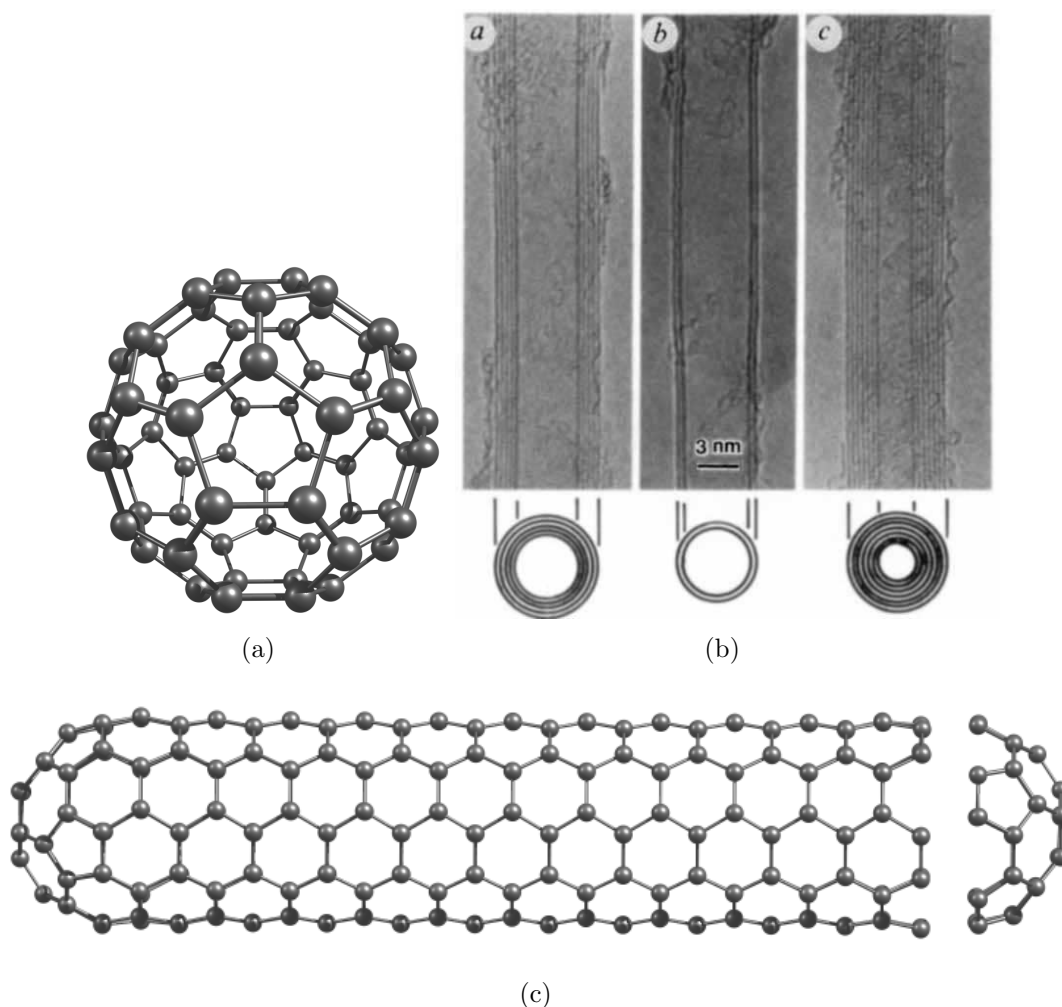


Figura 6: (a)Fulereo - C60. (b)Nanotubo de carbono. (c)Imagens de TEM (Transmission Electron Micrographs) dos primeiros nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs) detectados [1].

A esta família pertencem também os nanotubos de carbono (figura 6(c)), de forma cilíndrica, podendo ser ou não rematados em seus extremos por hemiesferas (fulerenos), os quais foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima [1]. Na figura 6(b) vemos as primeiras imagem dos nanotubos de carbono feitas por Iijima. Desde sua descoberta, o interesse dos pesquisadores nos nanotubos de carbonos tem sido gigantesco. No ano de 1992 apenas 9 trabalho contendo as palavras “carbon nanotube” no título foram publicados e em 2004 é observado mais de 5000 trabalhos publicados. Todo esse interesse nos nanotubos de carbono se deve as inúmeras propriedade que eles apresentam. Eles exibem

extraordinárias propriedades mecânicas ideal para aplicação em materiais compostos reforçados e em sistemas nanoeletromecânicos: O módulo de Young é superior a $1TPa$ e a resistência a tensão é da ordem de $150GPa$, sendo mais duros e flexíveis que a Kevlar² e o aço [8–13]. Além disso, possuem propriedades eletrônicas muito peculiares. Dependendo do arranjo atômico na sua constituição (quiralidade) eles podem naturalmente serem metais ou semicondutores [14–17], viabilizando seu uso na criação de dispositivos, circuitos e computadores nanoeletrônicos. Devido a seu imenso potencial de aplicabilidade, constituem um dos primeiros produtos industriais da nanotecnologia e até hoje tem sido o seu “carro chefe”.

A mais recente de todas as formas alotrópicas do carbono, o grafeno, foi sintetizado apenas em 2004 [2]. Ele que é a parte bidimensional do grafite, também apresenta hibridização sp^2 , como todo material gráfitico. Devido a sua dimensionalidade o grafeno apresenta importantes propriedades físicas. Por ser um material abundante na natureza e de baixo custo operacional ele tem sido cotado para substituir os nanotubos de carbono em diversas áreas de aplicação. Na próxima seção falamos com mais detalhes sobre essa interessante estrutura.

1.2 Grafeno

A mais de 70 anos atrás, Landau e Peierls argumentaram que cristais bidimensionais eram termodinamicamente instáveis, portanto não poderiam existir [18–22]. Mais tarde estes argumentos foram estendidos por Mermin [23, 24] e embasados por um apanhado de observações experimentais [25, 26]. Até então o grafeno era conhecido apenas como um constituinte do grafite 3D, impossível de existir isoladamente. Mas essa crença veio à baixo quando, em 2004, um grupo de pesquisadores liderados por Geim, conseguiram isolar em laboratório uma única camada de grafeno [2].

1.2.1 A Obtenção

A equipe de Geim preparou seus filmes de grafeno por meio de esfoliação mecânica (repetidos descamamentos). Inicialmente eles utilizaram uma plaqueta de 1 mm de espessura de HOPG. Usando a técnica de gravura seca com plasma de oxigênio, primeiramente

²Kevlar é o nome dado pela companhia DuPont a um tipo de fibra sintética muito resistente e leve. Conhecida pelo seu uso em coletes à prova de balas.

se produziu blocos de grafite em forma de *emphmesas*³ com 5 μm de profundidade no topo da plaqueta (mesas quadradas de comprimentos variando de 20 μm a 2mm). A superfície estruturada foi então prensada contra um fotoresistor fresco disposto sobre um substrato de vidro. Após a secagem, as *mesas* ficam presas a camada de fotoresistor, possibilitando a sua clivagem do resto da amostra de HOPG. Então usando fita adesiva eles começaram a descamar repetidamente fragmentos de grafite das *mesas*. Os finos fragmentos restantes no fotoresistor foram colocados em acetona. Quando um *wafer* de Si foi mergulhado na solução e então lavado com bastante água e propanol, alguns fragmentos foram capturados na superfície do *wafer* (como substrato foi usado Si dopado de n^+ com uma camada de SiO_2 no topo). Após isso, foi feita uma limpeza com ultrassom no propanol, eliminando a maioria dos fragmentos mais espessos. Os fragmentos mais delgados ($d < 10\text{nm}$) foram encontrados fortemente grudados no SiO_2 , devido a forças de Van der Waals ou de capilaridade. A figura 7 mostra exemplos de filmes preparados, inclusive de uma única camadas de grafeno.

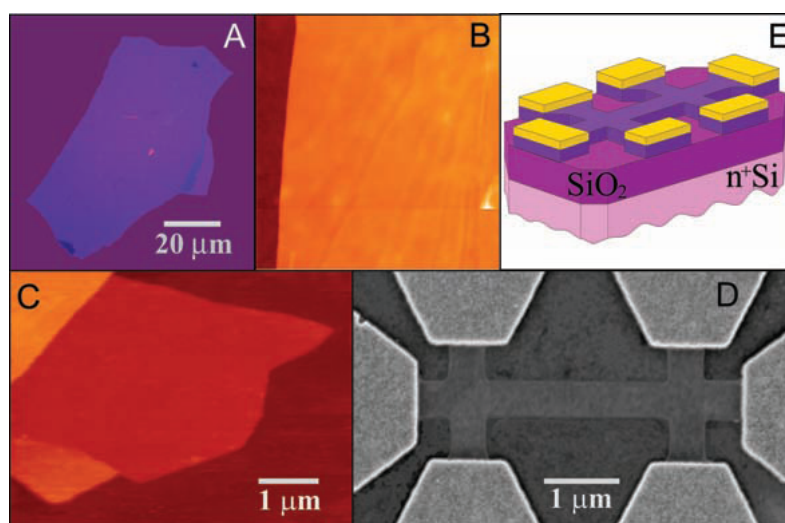


Figura 7: Filmes de grafeno. (A) Fotografia (com luz branca) de uma lâmina de múltiplas camadas de grafeno com espessura $\sim 3\text{ nm}$ no topo do *wafer* de óxido de Si. (B) Imagem de microscópio de força atômica (AFM) de uma área de 2 μm por 2 μm dessa amostra próxima a borda. A cor marrom escura é a superfície do SiO_2 e a laranja é 3 nm acima da superfície do SiO_2 . (C) Imagem de AFM de uma única camada de grafeno. A cor marrom escura é a superfície do SiO_2 , a marrom-vermelho (área central) tem 0,8 nm de espessura, a amarelo-marrom (parte inferior esquerda) tem 1,2 nm e a laranja (parte superior esquerda) com uma espessura de 2,5 nm. (D) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de um dispositivo experimental com filme de grafeno de poucas camadas. (E) Figura esquemática de dispositivo (D). [2]

Para saber quais dessas amostras possuíam espessuras de poucos átomos, foi usada

³ formação rochosa com um topo chato e paredes de rocha íngremes (comumente encontrado no sudoeste dos EUA e no México)

uma combinação de microscópios óticos, de feixe eletrônico e de força atômica. Filmes grafitico com espessura menor que 50 nm são transparentes à luz visível, entretanto sobre a superfície de SiO₂ eles são facilmente visíveis por causa da adição de caminho ótico que altera a cor da interface. O SiO₂, com uma espessura de 300 nm tem cor violeta, a espessura extra proveniente do filme delgado de grafite provoca sua mudança para azul, ver figura 8(a). À medida que a espessura da folha de grafeno tende para uma única camada, ou seja, quando se tem filmes de grafeno com poucas camadas (FLG - *Few-Layer Graphene*), ela vai ficando invisível para o microscópio ótico (MO). Embora folhas de grafeno com espessuras menores que $d \approx 1.5$ nm não sejam visíveis através de microscópio ótico podem ser vistas claramente por microscópios de alta resolução SEM (*Scanning-Electron Micrographs*). Para se identificar os filmes de FLG foi feito uma comparação entre imagens de MO e SEM buscando ver filmes visíveis em SEM, mas não em MO. A figura 8(b) mostra com clareza esse processo de identificação.

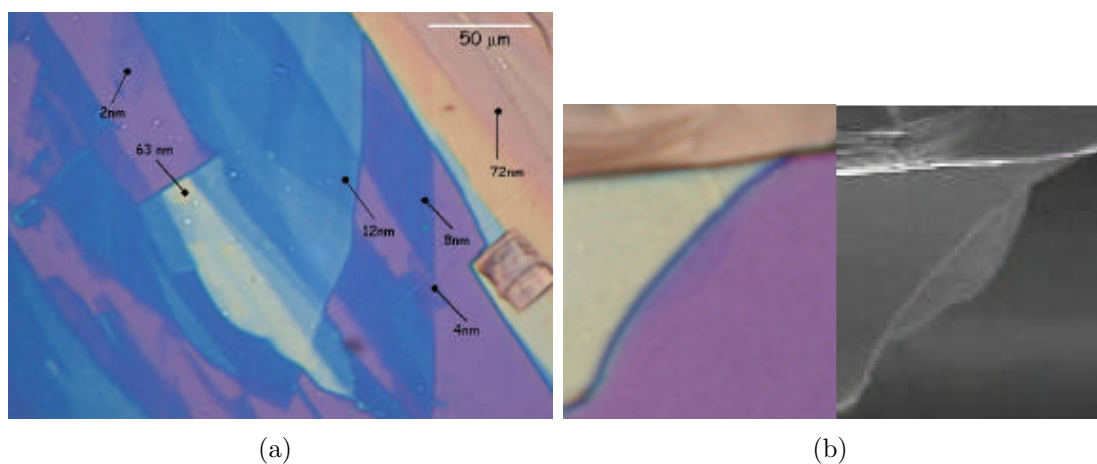


Figura 8: (a) Imagem de microscópio ótico (luz branca) de filmes de grafeno com varias espessuras d . Os valores de d foram medidos por AFM. Note que a área com $d \approx 2$ nm é praticamente invisível pelo microscópio ótico. (b) Imagem de uma fina lâmina de grafítica no microscópio ótico (esquerda) e de varredura eletrônica (direita). filmes de poucas camadas de grafeno é claramente visível no SEM (ao centro) e não no MO.

A forma mais fácil de isolar o grafeno é por meio de esfoliação química. Para isso a amostra de grafite é inicialmente intercalada [27], de forma que as folhas de grafeno ficam separadas por uma camada de átomos ou moléculas. Esse procedimento em geral cria um novo composto 3D. Mas em alguns casos é possível introduzir moléculas grandes de forma a forçar grandes espaçamentos entre os planos de grafenos, resultando assim em grafenos isolados envolvidos numa matriz 3D. O inconveniente dessa técnica é que é comum por meio de uma reação química a intercalação ser desfeita formando folhas de grafeno enroladas e reempilhadas.

Visando uma melhor qualidade, os pesquisadores têm feito uso de amostras obtidas pela técnica de clivagem micromecânica, a mesma usada no primeiro isolamento do grafeno [2, 28]. Após um refinamento da técnica, consegue-se produzir cristais de grafeno de alta qualidade com mais de $100\ \mu\text{m}$ (ver figura 9), o que é suficiente para a maiorias das pesquisas propostas.

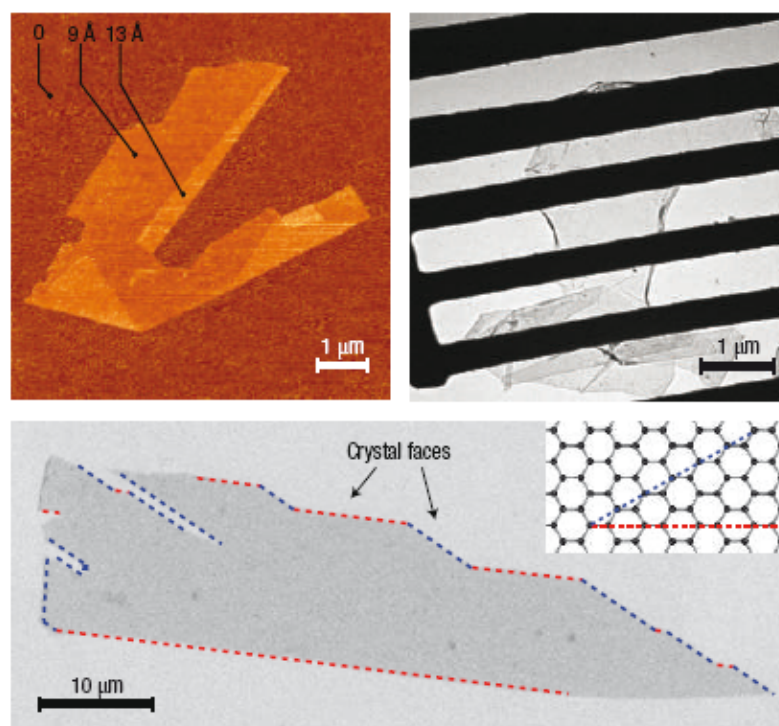


Figura 9: Grafeno com uma única camada. À esquerda e acima temos a visualização do grafeno por AFM. À direita e acima vemos uma folha de grafeno livremente suspensa sobre um suporte metálico (imagem de TEM). E abaixo uma imagem de SEM de uma cristal de grafeno relativamente grande mostra que a maioria das faces do cristais são em zig-zag e *armchair*.

Na verdade a extração das monofolhas de grafeno é relativamente simples de se fazer, o problema está na caracterização dessas folhas uma vez que a detecção do grafeno não é uma atividade tão trivial, necessitando cuidados com o substrato a ser utilizado.

1.2.2 Estrutura eletrônica do grafeno

Grafeno é o nome dado a uma monocamada planar de átomos de carbono dispostos numa rede bidimensional (2D) tipo colméia, e é a base para construção das demais estruturas gráficas com outras dimensões (ver figura 10). Apesar dessa rede hexagonal não ser uma rede de Bravais ela pode ser pensada como uma rede triangular com dois átomos

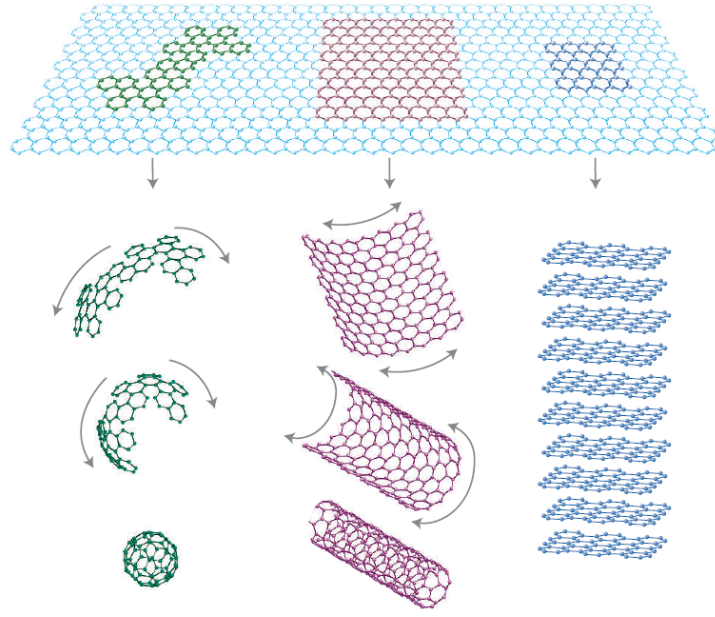


Figura 10: Esquema da geração das demais estruturas gráficas a partir do grafeno [3]

na base para cada célula unitária (figura 11). Os vetores da rede podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1.5)$$

onde $a = 1.42$ é a distância carbono-carbono no grafeno. Os correspondentes vetores do espaço recíproco serão dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (1.6)$$

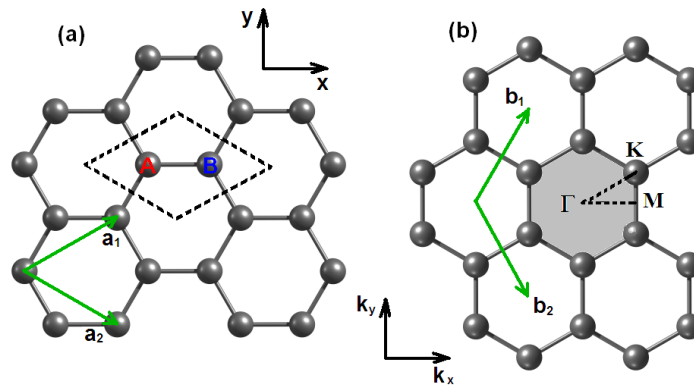


Figura 11: (a) Estrutura do grafeno no espaço real, onde a região delimitada pelas linhas pontilhadas (losango) é a célula unitária, a qual possui dois átomos (A e B). (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco. A região sombreada é a zona de Brillouin, onde o perímetro $\Gamma MK\Gamma$ é formado por pontos de alta simetria. $\vec{a}_i$ e $\vec{b}_i$, ($i = 1, 2$) são os vetores unitários e da rede recíproca, respectivamente.

Os pontos K e K' da zona de Brillouin têm uma grande importância para a física do grafeno e são denominados de pontos de Dirac. As suas posições no espaço recíproco são dadas por

$$\vec{K}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}), \quad \vec{K}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}). \quad (1.7)$$

Segundo o modelo de *tight-binding*, o Hamiltoniano para os elétrons considerando que os elétrons podem saltar tanto para os átomos mais próximos como para os segundos vizinhos é dado por (com $\hbar = 1$)

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + h.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + h.c.), \quad (1.8)$$

onde $a_{\sigma,i}^\dagger$ ($a_{\sigma,i}$) cria (destrói) um elétrons com spin $\sigma = up, down$ no sitio R_i da sub-rede A (onde é considerado apenas os átomos do tipo A). Para a sub-rede B adota-se uma definição equivalente. t ($\approx 2.8eV$) e t' ($\approx 0.1eV$) são as energias para os elétrons saltarem para os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. As bandas de energia para esse Hamiltoniano têm a forma:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}), \quad (1.9)$$

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a) \cos(\frac{3}{2}k_x a), \quad (1.10)$$

onde o sinal positivo representa a banda superior (π) e o negativo a inferior (π^*). Da equação 2.40 percebemos que quando $t' = 0$ então as bandas são simétricas em torno da energia zero. Na figura 12 vemos o espectro de energia para toda a zona de Brillouin. A estrutura de bandas próxima aos pontos de Dirac tem uma dispersão cônica:

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm v_F |\vec{q}| + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.11)$$

onde $\vec{q}$ é o momento medido a partir dos pontos de Dirac e v_F é a velocidade de Fermi dada por $v_F = 3ta/2$ [29].

A principal diferença entre esse resultado e o do caso usual, $v = q^2/2m$, sendo m a massa do elétron, é que a velocidade de Fermi na equação 1.11 não depende da energia.

A dispersão de energia da equação 1.11 assemelha-se a energia de partículas sem massa ultra-relativísticas, descritas pela equação de Dirac.

Como cada orbital p tem um elétron extra, a banda π é semi-preenchida. Podemos então dividi-la em uma banda de valência π , correspondente a estados ligantes e uma

banda de condução π^* , correspondente a estados não-ligantes. Na figura 12 à direita, temos a estrutura de bandas, apenas para a banda π , referentes a primeira zona de Brillouin. Ao centro, é mostrada a estrutura de bandas para as direções de alta simetria $\Gamma M K \Gamma$ e à direita veremos a densidade de estados (DOS) para essa mesma região. As demais bandas correspondem a combinações entre os estados hibridizados envolvidos nas ligações covalentes. Podemos perceber dois picos característicos referentes às bandas de valência e de condução na DOS e, além disso, a densidade de estados vai à zero no nível de Fermi. O que caracteriza o grafeno como um semicondutor de *gap* zero.

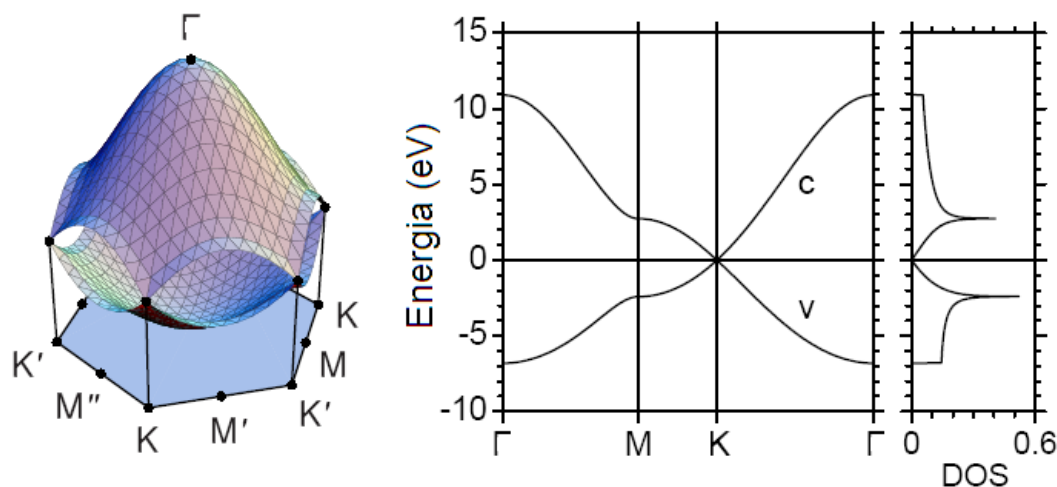


Figura 12: À esquerda temos as bandas de valência e de condução do grafeno na primeira zona de Brillouin, de onde percebemos que as bandas π e π^* se tocam nos pontos K e K'. Ao centro são mostradas as bandas de valência e condução nas direções de alta simetria $\Gamma M K \Gamma$ e à direita a densidade de estados (DOS).[4]

1.2.3 Aplicações do grafeno

Os metais alcalinos são elementos pertencentes à família 1A da tabela periódica, constituídos pelos elementos lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), rubídio (Rb), célio (Cs) e frâncio (Fr). Eles receberam esse nome devido sua fácil reação com a água formando hidróxidos (substâncias básicas ou alcalinas) e liberando hidrogênio. Eles também reagem facilmente com o oxigênio formando óxidos. Esses elementos possuem um elétron na última camada, então para atingir um estado energético preferencial eles tendem a perder esse elétron e tornar-se um íon positivo, cátion.

A primeira energia de ionização dos metais alcalinos é muito baixa (são os valores mais baixos da tabela), ou seja, é fácil retirar o elétron de valência de um átomo alcalino neutro - os átomos são muito grandes e o elétron externo é fracamente atraído pelo

núcleo. Do Li para o Fr o tamanho dos átomos aumenta, o elétron externo fica mais afastado ainda do núcleo e a energia de ionização diminui. Por outro lado, a segunda energia de ionização é muito alta, porque envolve a remoção de um elétron de um íon positivo menor, cujos elétrons estão mais fortemente atraídos pelo núcleo. Além disso, a diferença entre a primeira e a segunda energia de ionização de um metal alcalino é mais acentuada porque além dos fatores citados ela implica na remoção de um elétron de um nível eletrônico completo. Por exemplo, para o sódio, a primeira energia de ionização é de 5,14 eV e a segunda é de 47,3 eV. Em condições normais não é possível remover um segundo elétron, porque a energia necessária é maior do que aquela necessária para ionizar os gases nobres. Os elementos do grupo 1A, portanto, formam geralmente íons +1. Os metais alcalinos, quando em estado de vapor, existem sob a forma de moléculas diatômicas. Isso é possível porque os elementos do grupo 1A possuem o último orbital s com um elétron desemparelhado, permitindo a ligação covalente sigma $s - s$.

Submetidos a temperaturas normais, os metais do grupo 1A cristalizam-se na forma BCC (*Body-Centered Cubic*), com número de coordenação 8. Contudo, a temperaturas muito baixas, o lítio forma uma estrutura hexagonal de empacotamento denso com número de coordenação 12. Os metais alcalinos são muito moles e podem ser cortados com uma faca. O lítio é o de maior dureza entre eles.

Os metais alcalinos possuem somente um elétron de valência que pode participar das ligações, e esse fato, associado ao grande tamanho dos átomos e à natureza difusa do elétron externo, tem como consequência o caráter mole dos metais alcalinos, sua baixa energia de coesão (força que mantém os átomos unidos no sólido) e a fraqueza das ligações. A ligação efetuada entre os átomos de um metal alcalino, portanto, é do tipo sigma $s - s$, onde há pequena interpenetração de orbitais, sendo pouco eficiente. Os átomos se tornam maiores do Li para o Cs, as ligações se tornam mais fracas, as energias de coesão diminuem e os metais se tornam mais moles.

Os metais alcalinos são extremamente leves. Como seus átomos são grandes, apresentam densidades muito baixas, sendo inferiores ou pouco maiores que a densidade da água. Os valores geralmente baixos de energia de coesão se refletem nos valores muito baixos para os pontos de fusão e ebulição dos elementos do grupo. Do Li para o Cs as energias de coesão decrescem; logo, os valores dos pontos de fusão e ebulição acompanham esse decréscimo.

Os valores das eletronegatividades dos metais alcalinos são muito pequenos. De fato são os menores valores encontrados na tabela. Assim, quando esses elementos se combinam

com outros elementos para formarem compostos, é provável uma grande diferença de eletronegatividades dos átomos envolvidos, com a formação de ligações iônicas.

Tecnologicamente, a pilha alcalina merece destaque porque apresenta baixo impacto ambiental frente a outros tipos de baterias primárias (baterias não recarregáveis), boa capacidade de descarga, pequena perda de carga durante o armazenamento e pode ser produzida em vários tamanhos e formas (cilíndrica, botões). Estes fatores explicam seu grande sucesso comercial.

Recentes desenvolvimentos de tecnologia de baterias de lítio iônico incluem o uso de compostos de lítio-carbono como ânodo para melhoria da bateria. Isso tem atraído o interesse de pesquisadores para a adsorção de lítio em materiais a base de carbono. De uma forma geral, os carbonáceos, tais como grafite, carbono pirolítico e nanotubos de carbono têm sido extensivamente investigados como material anódico para baterias de Li-ion. Entre as muitas formas desses materiais carbonáceos anódicos vários apresentaram performance superior do ponto de vista da capacidade reversível e o ciclo de eficiência das baterias de lítio-ion.

As primeiras sínteses de metal lítio intercalado em grafite resultando em um composto intercalado em grafite (*GIC* - *graphite intercalation compound*) foi feito em 1955 por Herold [30]. Desde então extensas pesquisas têm sido realizadas em Li-GIC's (LiC_6) para investigar transferência de carga e estruturas de interesse para desenvolvimento de baterias recarregáveis de Li-íon [31–34]. Os nanotubos de carbono consistem-se de uma ou mais folhas de grafeno enroladas concêntricamente [35]. Muitos estudos experimentais e teóricos têm focado atenção na intercalação do Lítio em nanotubos de carbono porque estes oferecem uma maior capacidade de intercalação do Li variando de $\text{Li}_{1,6}\text{C}_6$ a $\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$ [36–39]. Além disso, a dopagem de nanotubos de carbono de uma única camada (SWCNT's) com Li e K aumenta a condutividade e a capacidade de armazenamento de hidrogênio [40].

O progresso científico e tecnológico requer um entendimento sistemático das interações nos sistemas grafiticos intercalados por metais alcalinos.

Os halogênios (do grego *hal*, “sal”, e *gen*, “produzir”), família dos elementos químicos não metálicos flúor, cloro, bromo, iodo e astato, compõem o grupo 7A da tabela periódica. Esses elementos apresentam comportamento químico muito parecido e formam compostos com propriedades semelhantes. Todos produzem sais de sódio, entre os quais o cloreto de sódio, ou sal de cozinha, é o mais conhecido.

A capacidade de reação ou de combinação com outros elementos é tão grande nos halogênios que raramente são encontrados em estado livre na natureza. Aparecem sobretudo na forma de sais dissolvidos na água do mar, ou em extensos depósitos salinos originados em eras geológicas remotas pela evaporação de mares interiores. A única exceção é o astato, que se apresentam na forma de isótopos radioativos de vida efêmera, razão pela qual ocorre naturalmente.

Em condições ambientais normais, o flúor e o cloro ocorrem em estado gasoso; o iodo e o astato, em estado sólido; e o bromo, em estado líquido. Outras propriedades físicas, como ponto de fusão e ebulição, densidade e peso atômico, variam em ordem crescente do flúor para o iodo. O calor específico varia de forma inversa.

A característica química fundamental dos halogênios é seu poder como agente oxidante. Essa característica permite que o átomo do halogênio aceite mais um elétron em sua configuração, para atingir um arranjo eletrônico mais estável. No processo, o átomo adquire carga elétrica negativa e torna-se um íon. Os íons haleto, relativamente grandes e incolores, possuem alta estabilidade, especialmente no caso dos fluoretos e cloretos. A energia de ionização dos halogênios, energia necessária para remover um elétron do elemento, é máxima no flúor e mínima no iodo. O astato, devido à natureza radioativa, forma poucos compostos, que são instáveis.

Os halogênios também têm sido estudados em compostos intercalados em materiais carbonáceos, modificando suas propriedades.

2 METODOLOGIA

Para estudarmos sistemas compostos por vários átomos devemos resolver o problema de muitos corpos. Se conhecemos a função de onda de um sistema então, em princípio, somos capazes de obter qualquer propriedade física desse sistema. Basicamente o problema abordado nessa dissertação se resume a resolução da equação de Schrödinger para um sistema desse tipo. Em geral esse procedimento não é tão simples, o que nos leva a procurar métodos de fazê-lo pelo menos de forma aproximada. Este capítulo mostra as ferramentas utilizadas para chegarmos a esse objetivo.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando um sistema molecular constituído de L elétrons e M núcleos, então a equação de Schrödinger para tal sistema será

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

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano total não relativístico, $\Phi(\vec{r})$ é a função de estado do sistema, e $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_L)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ são, respectivamente, as coordenadas dos elétrons e dos núcleos. O hamiltoniano, no sistema de unidades atômicas (au) (sistema utilizado em toda a dissertação), é

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.2)$$

Com

$$\hat{T}_N = - \sum_i^M \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_j^L \frac{1}{2} \nabla_j^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{i < j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^L \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_i^L \sum_j^M \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.7)$$

onde $\hat{T}_N$ é o operador energia cinética nuclear, M_i é a massa do núcleo i , $\hat{T}_e$ é o operador energia cinética eletrônica, $\hat{V}_{NN}$ o operador energia potencial nuclear, Z_i é a carga do núcleo i , $\hat{V}_{ee}$ é o operador energia potencial eletrônico e $\hat{V}_{Ne}$ é o operador referente a interação elétron-núcleo.

Num sistema atômico a massa nuclear é muito maior que a massa eletrônica de forma que as velocidades dos elétrons são muito maiores que as dos núcleos. Para qualquer movimento dos núcleos os elétrons reagem quase que instantaneamente. Assim é razoável tratar o problema eletrônico considerando os núcleos em posições fixas. A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) desacopla o movimento dos elétrons e núcleos, de forma que o movimento dos núcleos é tratado de maneira clássica.

Essa aproximação é introduzida escrevendo a função de onda total do sistema como

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}; \vec{R}) \Theta(\vec{R}), \quad (2.8)$$

onde $\Theta(\vec{R})$ é a função de onda nuclear e $\Psi(\vec{r}; \vec{R})$ é a eletrônica com $\vec{R}$ apenas como parâmetro. Substituindo (2.8) na equação de Schrödinger (2.1) teremos

$$\hat{\mathcal{H}}_T \Psi_\mu(\vec{r}; \vec{R}) = \left(V_{NN}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi_\mu(\vec{r}; \vec{R}) = E_\mu \Psi_\mu(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.9)$$

e

$$\left[\hat{T}_N + E_e^\mu(\vec{r}) \right] \Theta(\vec{R}) = E \Theta(\vec{R}). \quad (2.10)$$

O hamiltoniano total $\hat{\mathcal{H}}_T$ pode ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{V}_{NN} \quad (2.11)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.12)$$

é denominado hamiltoniano eletrônico.

Uma das propriedades de $\hat{\mathcal{H}}_e$ é que $[\hat{\mathcal{H}}_e, \vec{R}] = 0$, o que significa que os autovalores do

hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para particulares posições $\vec{R}$, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_m(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_m \Psi_m(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.13)$$

onde ϵ_m é a energia eletrônica no estado m . E a energia total, autovalor de $\hat{\mathcal{H}}_T$ para o sistema com os núcleos fixos é

$$E_m(\vec{R}) = \epsilon_m(\vec{R}) + \sum_{i < j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.14)$$

Temos portanto, uma equação quântica descrita pelo hamiltoniano eletrônico $\hat{\mathcal{H}}_e$, com autovalores de energia ϵ_m , e uma outra equação clássica que descreve o movimento dos núcleos sob a ação do potencial $E_m(\vec{R})$. Dessa forma, para o estado fundamental eletrônico a equação (2.13) fornece uma superfície potencial para a equação de movimento nuclear e cujos mínimos nos dá as estruturas estáveis do sistema.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é uma das mais populares aproximações quânticas da matéria. Ela é, com bastante sucesso, utilizada para cálculos de energias de ligação entre moléculas e também estruturas de bandas em sólidos. Aplicações relevantes em campos tradicionalmente considerados muito distantes da física quântica, como a biologia e a mineralogia têm surgido. Supercondutividade, átomos no foco de fortes pulsos de laser, efeitos relativísticos em elementos pesados e núcleos atômicos, líquidos clássicos, e propriedades magnéticas de ligas, todos têm sido estudados com DFT. Esta versatilidade da DFT se deve a generalidade dos seus conceitos fundamentais e a flexibilidade que se tem em implementá-la.

Para termos uma primeira idéia sobre o que é DFT tomemos como ponto de partida conceitos básicos da mecânica quântica. Sabemos que se é conhecida a função de onda Ψ do sistema, então se tem todas as informações possíveis sobre ele. Teremos como foco a parte eletrônica do sistema, os graus de liberdade referentes aos núcleos aparecerão apenas na forma de um potencial $v(\vec{r})$ atuando sobre os elétrons, de forma que a função de onda dependerá apenas das coordenadas eletrônicas (Aproximação de BO), ou seja, nosso problema está reduzido a resolver a equação eletrônica (2.13),

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_\mu(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_\mu \Psi_\mu(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.15)$$

Especificando o sistema, por meio de $v(\vec{r})$, que é o potencial externo sofrido por cada elétron devido aos núcleos, tal que

$$V_{Ne} = V = \sum_i v(\vec{r}_i) = \sum_{ij} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.16)$$

em princípio podemos obter Ψ a partir da equação de Schrödinger e portanto calcular um observável desejado por meio do valor esperado desse operador com a função de onda encontrada. Um exemplo de observável é a densidade de partículas

$$n(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_1 \dots \int d^3\vec{r}_L \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_L) \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_L). \quad (2.17)$$

A DFT toma a densidade de partículas $n(\vec{r})$, entre tantas outras variáveis, como a base para o cálculo de qualquer outro observável. Onde o conhecimento de $n(\vec{r})$ implica no conhecimento de Ψ e de $v(\vec{r})$ e assim de todos os outros observáveis. A maior parte do que é conhecido a respeito das propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais dos materiais foi obtida com o uso da DFT. Uma mostra da importância dessa teoria para a ciência foi o prêmio Nobel de química de 1998 dado a Walter Kohn [41] e a John Pople [42]¹.

De acordo com o que foi descrito acima, a função de onda pode ser determinada pela densidade eletrônica, de forma que podemos escrevê-la como

$$\Psi = \Psi[n](\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_L), \quad (2.18)$$

onde Ψ é uma função das L coordenadas espaciais e é um funcional de $n(\vec{r})$.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A teoria do funcional da densidade é baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em 1964 [43].

O primeiro teorema prova que o hamiltoniano do sistema é univocamente determinado pela densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Ele é enunciado como se segue:

Teorema 2.2.1. *O potencial externo $v(\vec{r})$ é, a menos de uma constante, um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.*

¹Kohn é considerado o pai da DFT e Pople foi o responsável pela sua implementação na química computacional.

Demonstração. Seja $v(\vec{r})$ um potencial externo que determina o hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, onde T é a energia cinética eletrônica, U é a interação elétron-elétron e V a interação elétron-núcleo. Considere também um outro potencial $v'(\vec{r})$ gerado por $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$. Supondo que ambos os potenciais levem à mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$, então em virtude do princípio variacional

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.19)$$

e

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.20)$$

Assim, de (2.19)

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \int n(\vec{r}) \{v(\vec{r}) - v'(\vec{r})\} d\vec{r} \quad (2.21)$$

e de (2.20)

$$E'_0 < E_0 + \int n(\vec{r}) \{v'(\vec{r}) - v(\vec{r})\} d\vec{r}. \quad (2.22)$$

Somando (2.21) e (2.22) teremos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.23)$$

provando assim, por absurdo, que não pode existir uma única densidade eletrônica que gere dois potenciais diferentes. $\square$

Portanto para um observável físico de um operador qualquer $\hat{\mathcal{O}}$ teremos

$$\mathcal{O} = \langle \psi | \hat{\mathcal{O}} | \psi \rangle = \mathcal{O}[v(\vec{r})], \quad (2.24)$$

que será um funcional único da densidade. Como a energia total do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica então suas componentes também o devem ser

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (2.25)$$

onde

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] \quad (2.26)$$

é um termo universal, ou seja, independe do sistema e é denominado funcional de Hohenberg-Kohn.

Do termo das interações eletrônicas $U[n(\vec{r})]$ podemos ainda extrair a parte coloumbiana

clássica $U_H[n(\vec{r})]$ (energia de Hartree) de forma que

$$U[n(\vec{r})] = U_H[n(\vec{r})] + E_{NC}[n(\vec{r})] \quad (2.27)$$

onde $E_{NC}[n(\vec{r})]$ inclui efeitos não clássicos de troca e correlação. Assim

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d^3r n(\vec{r}) v(\vec{r}) \quad (2.28)$$

com

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U_H[n(\vec{r})] + E_{NC}[n(\vec{r})]. \quad (2.29)$$

Teorema 2.2.2. *A energia do estado fundamental $E_0[n]$ será mínima se e somente se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental for exata.*

Demonstração. Considerando uma densidade $n'(\vec{r})$ que define o hamiltoniano $\hat{H}'$ e a função de onda ψ' , então segundo o princípio variacional

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle &\leq \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \\ \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle &\leq \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle - \int v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Como a energia é um funcional da densidade

$$E[n] \leq E[n] - \int v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) d\vec{r}$$

Usando (2.28)

$$E[n] \leq F[n'] - \int v'(\vec{r}) n'(\vec{r}) d\vec{r},$$

ou seja, o funcional $F[n'] - \int v n' d\vec{r}$ será mínimo quando $n'(\vec{r})$ for a densidade do estado fundamental $n(\vec{r})$ associada ao potencial $v(\vec{r})$.

□

2.2.2 Método de Kohn-Sham

Uma forma de se trabalhar com o funcional de energia cinética de elétrons interagentes, $T[n]$, é decompô-lo em uma parte $T_s[n]$, referente a elétrons não interagentes e uma outra T_c que leva informações de correlação dos elétrons,

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]. \quad (2.30)$$

O termo $T_s[n]$ não é exatamente um funcional de $n(\vec{r})$, ele pode ser escrito de forma simples em termos dos orbitais das partículas simples $\phi_i(\vec{r})$ não interagentes,

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

onde ϕ_i são funcionais de $n(\vec{r})$.

Podemos então reescrever a energia total como,

$$E[n] = T_s\{\phi[n]\} + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.32)$$

sendo o termo $E_{xc}[n]$ a energia de troca-correlação e onde estão inseridos os termos $T_c = T - T_s$ e $U_{NC} = U - U_H$.

Para encontrarmos a energia do estado fundamental basta minimizar a equação (2.32) com relação a n , mas isso não é possível de ser feito de forma direta pois T_s não é um funcional explícito de n . Em 1965 Kohn e Sham desenvolveram um método para resolver este problema de forma indireta [44]. Nesse método utilizamos os multiplicadores de Lagrange, com o vínculo que o número total de elétrons seja $N = \int n(\vec{r}) d^3r$, assim teremos

$$\partial E[n] - \mu \left(\int n(\vec{r}) d^3r - N \right) = 0 \quad (2.33)$$

de onde,

$$\frac{\partial T_s[n]}{\partial n} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n} + v(\vec{r}) = \mu. \quad (2.34)$$

O procedimento é análogo a um sistema de elétrons não interagentes movendo-se sobre a ação de um potencial externo efetivo $v_{ef}(\vec{r})$ e com a mesma densidade eletrônica do sistema real,

$$\frac{\partial T_s[n]}{\partial n} + v_{ef}(\vec{r}) = \mu. \quad (2.35)$$

Comparando as equações (2.34) e (2.35) concluímos que o potencial efetivo é dado por

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.36)$$

onde

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n} \quad (2.37)$$

é o potencial de troca-correlação.

A equação de Schrödinger para esse sistema não-interagente,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.38)$$

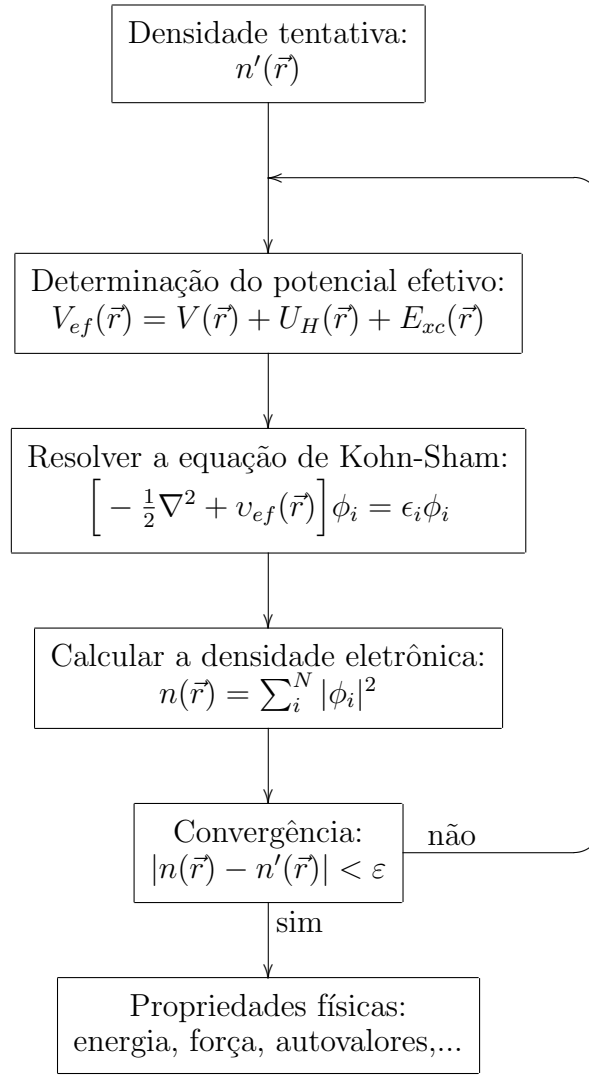


Figura 13: Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham: a densidade de entrada (ou tentativa) e a densidade de saída, resultante da solução da equação de Kohn-Sham, são representadas por $n'(\vec{r})$ e $n(\vec{r})$, respectivamente.

leva a orbitais que reproduzem a densidade $n(\vec{r})$ do sistema original,

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2. \quad (2.39)$$

As equações (2.36), (2.38) e (2.39) são denominadas equações de Kohn-Sham. Através delas trocamos o problema de minimizar a energia $E[n]$ pelo de se resolver uma equação de Schrödinger de um sistema não-interagente. Observe que v_{ef} depende de n , que depende de ϕ_i e que por sua vez depende de v_{ef} . A solução de (2.38) deve, dessa forma, ser obtida por um método autoconsistente: escolhe-se uma função tentativa $n(\vec{r})$, calcula-se o correspondente v_{ef} , e então resolve-se a equação diferencial (2.38) para ϕ_i . Com ela calcula-se uma nova densidade, usando (2.39). Esse processo é então repetido até se obter

uma convergência. Esse ciclo autoconsistente pode ser visto na figura 13.

Uma vez que se tenha a solução convergida n_0 , podemos então calcular a energia total do estado fundamental através de (2.32), ou

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\vec{r})n_0(\vec{r}) + E_{xc}[n_0], \quad (2.40)$$

que deriva-se de (2.32) e (2.36), onde o índice “0” é referente ao estado fundamental. A diferença entre E_0 e $\sum_i^N \epsilon_i$ provem exatamente da interação entre os elétrons. Como no formalismo de KS não é feita nenhuma aproximação, então a equação (2.40) nos dá o valor exato da energia para um sistema de elétrons interagentes no estado fundamental.

2.2.3 Aproximação para o termo de troca-correlação

A DFT foi apresentada como um método matemático formal para se obter a estrutura eletrônica a partir da densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Mas para ter um uso concreto é preciso fazer uma aproximação em $F[n]$ na formulação de HK, e em $E_{xc}[n]$ na formulação de KS. Existem diversas aproximações para esses termos, as quais são divididas basicamente em funcionais locais (TF, LDA e $X\alpha$), funcionais semilocais (GEA e GGA) e funcionais não locais (híbridos, funcionais orbitais como meta-GGA, EXX e SIC, e funcionais integral-dependentes como ADA).

2.2.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A aproximação da densidade local (LDA - *local density approximation*) é a base para todos os funcionais de troca-correlação. O centro desse modelo é a idéia de um gás uniforme de elétrons. Este é um sistema em que os elétrons se movem sobre uma densidade de cargas positiva de forma que o conjunto total é neutro.

A idéia central da LDA é assumir que podemos escrever $E_{xc}[n]$ da seguinte forma

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.41)$$

Aqui, $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons com densidade $n(\vec{r})$. A quantidade ϵ_{xc} pode ser decomposta em uma parte de troca e outra de correlação,

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})]. \quad (2.42)$$

A parte de troca, ϵ_x , que representa a energia de troca de um elétron em um gás de elétrons uniforme de uma densidade particular, foi originalmente encontrada por Bloch e Dirac no final dos anos 20,

$$\epsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.43)$$

Não é conhecida uma expressão exata para o termo de correlação, ϵ_c . Contudo, esse termo é calculado com alta precisão por meio de simulação numérica de Monte-Carlo quântico de um gás de elétrons [45].

Esperava-se que a LDA, exata para um gás de elétrons uniforme, a priori fosse útil apenas para variações suaves da densidade da ordem do comprimento de onda de Fermi local, $\lambda_F(\vec{r}) \equiv [3\pi^2 n(\vec{r})]^{-1/3}$. Contudo, a LDA tem tido resultados satisfatórios em inúmeras aplicações. A sua precisão para energia de troca-correlação é tipicamente da ordem de 90%, enquanto que o termo de correlação, normalmente muito menor, é superestimado por um fator de 2%.

Experiências têm mostrado que a LDA dá energias de ionização, energias de dissociação de moléculas e energias de coesão com um erro tipicamente de 10-20%. No entanto a LDA dá comprimentos de ligações e assim as geometrias das moléculas e sólidos com um erro da ordem de 1%.

A LDA (e também LSDA, uma extensão para sistemas com *spins* desemparelhados) pode falhar em sistemas, do tipo fermions pesados, dominados por efeitos de interações elétron-elétron.

2.2.3.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

O primeiro passo lógico para se ir além da LDA é o uso de não apenas informação da densidade $n(\vec{r})$ em um determinado ponto $\vec{r}$, mas complementar a densidade com a informação do gradiente da densidade de carga, $\nabla n(\vec{r})$ para introduzir informação da não-homogeneidade da densidade de elétrons verdadeira. Assim, escrevemos a energia de troca-correlação na forma seguinte denominada aproximação generalizada do gradiente (GGA - *generalized gradient approximation*),

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.44)$$

GGAs têm reduzido os erros da LDA para energias de atomização de pequenas moléculas padrões de um fator 3-5%. Esse acréscimo de precisão tem feito da DFT

uma componente significativa da química quântica.

2.3 Combinação linear de orbitais atômicos - LCAO

A equação do elétron independente de KS é dada por

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.45)$$

O termo entre parênteses define o operador de KS, de forma que a equação (2.45) pode ser reescrita como,

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.46)$$

A maioria das aplicações da DFT em química faz uso da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *local combination of atomic orbitals*) para os orbitais de KS. Nesta aproximação é introduzido um conjunto de L funções de base predefinidas $\{\eta_\mu\}$,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu. \quad (2.47)$$

Introduzindo (2.47) em (2.46) e multiplicando-se pela esquerda uma função de base arbitrária η_ν e depois integrando sobre todo o espaço teremos L equações

$$\sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \int \eta_\nu(\vec{r}) \hat{f}^{KS}(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \int \eta_\nu(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{para} \quad 1 \leq i \leq L. \quad (2.48)$$

As integrais em cada lado dessa equação definem duas matrizes:

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \hat{f}^{KS}(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$S_{\nu\mu} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.49)$$

que são os elementos da matriz de KS ($F_{\nu\mu}^{KS}$) e da matriz de *overlap* ($S_{\nu\mu}$). A equação (2.48) pode ser reescrita na forma matricial compacta

$$\hat{f}^{KS} \hat{C} = \hat{S} \hat{C} \epsilon \quad (2.50)$$

Portanto, através da expansão LCAO transformamos um problema de otimização não-linear em um linear.

Expandindo $\hat{f}^{KS}$ em suas componentes, o elemento da matriz de KS torna-se

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.51)$$

O primeiro termo dessa equação descreve a energia cinética e o segundo a interação elétron-núcleo. Eles são normalmente combinados de forma que

$$h_{\nu\mu} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \right) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.52)$$

Escrevendo a densidade em termos da LCAO, temos

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = \sum_i^N \sum_\nu^L \sum_\mu^L c_{\nu i} c_{\mu i} \eta_\nu(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}). \quad (2.53)$$

Os coeficientes dessa expansão estão introduzidos na tão conhecida matriz densidade $\hat{P}$, cujos elementos são

$$P_{\nu\mu} = \sum_i^N c_{\nu i} c_{\mu i}. \quad (2.54)$$

Assim, o terceiro termo de (2.51), que representa a energia coulombiana, pode ser expresso como

$$J_{\nu\mu} = \sum_\lambda^L \sum_\sigma^L P_{\lambda\sigma} \int \int \eta_\nu(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \eta_\lambda(\vec{r}') \eta_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.55)$$

E finalmente, o termo de troca-correlação será

$$V_{\nu\mu}^{XC} = \int \eta_\nu(\vec{r}) V_{xc} \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.56)$$

O cálculo das integrais em (2.52) é facilmente computado. O maior problema, em termos computacionais, está no cálculo dos termos coulombianos que são da ordem de $\sim L^4$ integrais.

2.4 Funções de Base

Existe um considerável estudo para se saber qual o melhor conjunto de funções de base. Dentre os diversos métodos, os que apresentam o melhor desempenho do ponto de vista do custo computacional são aqueles que usam funções localizadas para construção dos orbitais eletrônicos.

As tentativas para obter uma solução para estas questões têm sido objeto de diver-

sas revisões na literatura. Em geral, estas revisões procuram organizar as informações disponíveis sobre o assunto e apresentar sugestões de escolha dos “melhores” conjuntos destas funções (ou conjuntos de base). Uma análise dos testes e resultados apresentados na literatura, maior ou menor uso de determinadas funções de base, mostram que normalmente três critérios são considerados para nortear a escolha com relação ao tipo e número de funções de base:

- As funções de base devem levar em consideração a facilidade de ajuste com relação ao sistema em que está sendo utilizado, bem como propiciar a obtenção de propriedades físicas compatíveis com as observadas experimentalmente.
- Número de funções de base a ser utilizado deve corresponder ao de uma série completa, ou tão próximo desta quanto possível. Em outras palavras, o cálculo não deveria apresentar dependência significativa com relação ao número de funções de base.
- A escolha pelo tipo e número de funções de base também é norteadada por um aspecto puramente computacional: a determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo de qualquer propriedade do sistema deve ser obtida sem grande dificuldade.

2.4.1 Orbitais Atômicos Numéricos - NAO

Ainda mais flexíveis que as funções gaussianas, os orbitais atômicos numéricos (NAO - *numeric atomic orbitals*) são uma boa escolha, do ponto de vista prático. Existe diversos trabalhos acerca da geração dessas funções. Um método bastante utilizado se dá resolvendo-se o hamiltoniano de KS para um pseudoátomo isolado, para se obter as pseudofunções de onda atômicas e a partir daí impô-las condições que garantam sua localidade. Isso pode ser feito introduzindo potenciais de confinamento ou funções de corte, fazendo com que os orbitais atômicos venham a ser nulos (orbitais estritamente localizados), ou decaiam muito rapidamente, além de um determinado raio de corte.

2.4.2 Número de orbitais

Uma base *single- ζ* (SZ), também conhecida como base mínima, tem apenas uma função radial por momento angular e somente para aqueles momentos angulares que estão ocupados na valência do átomo isolado. Com este tipo de base podemos realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos. Essa base fornece ainda uma

visão geral acerca das tendências qualitativas das ligações químicas e uma boa descrição das bandas de valência. Entretanto, esta base é muito rígida para ser utilizada em outros cálculos que requeiram uma flexibilidade maior, tanto na parte radial quanto na parte angular. Um exemplo desse tipo de sistema são aqueles em que se observa transferência de carga.

Partindo de uma base SZ podemos obter uma descrição melhor da parte radial, adicionando uma segunda função por momento angular. Obteremos assim uma base *double- ζ* (DZ). Existe muitos esquemas para gerar essa segunda função, o mais utilizado (na Química Quântica) é o esquema de desdobramento da valência, *split valence*, no qual se expande um orbital atômico da valência em diferentes gaussianas. Uma extensão da idéia do *split valence* aos NAOs estritamente localizados é utilizada aqui. A idéia básica é a adição de um segundo orbital numérico, que reproduza a cauda da função de onda a partir de um determinado raio, R_{DZ} , e que continue de maneira suave até a origem como $r^l(a - br^2)$, onde os parâmetros a e b se ajustam de modo a que essa segunda função e sua primeira derivada sejam contínuas em R_{DZ} . O raio (r) é fixado de maneira que a cauda do orbital a partir desse ponto tenha um determinado valor da norma. Por último, podemos gerar exatamente o mesmo espaço de Hilbert, tomando a diferença entre a função de onda original e esta nova função suave. Temos, ainda, a vantagem de que desta maneira, a segunda função esta estritamente localizada num raio R_{DZ} menor do que o raio de corte original, o que reduz o custo computacional. Para obtermos bases múltiplos- ζ basta escolher vários valores diferentes de R_{DZ} .

A flexibilidade angular se obtém adicionando camadas de momento angular maior do que o necessário para descrever os elétrons no átomo isolado. Os orbitais de polarização são definidos como tendo um momento angular maior do que os orbitais que polariza. Existem diversas maneiras de gerar orbitais de polarização. Neste campo existem dois procedimentos principais de geração: (i) polarização perturbativa, onde, na presença de um campo elétrico uniforme as soluções do problema atômico original com momento angular l aparecem agora com componentes de momento angular (l - 1) e (l + 1), por efeito de perturbação. Assim, podemos resolver a equação de Schoedinger para o átomo na presença de um campo elétrico e isolar a componente de momento angular que nos interessa; (ii) polarização atômica, onde simplesmente se resolve a equação de Schoedinger com a componente apropriada do pseudopotencial, impondo condições de contorno oportunas. Do ponto de vista energético, a polarização atômica funciona melhor do que a perturbativa.

2.4.3 Alcance

Uma das grandes vantagens dos orbitais atômicos estritamente localizados é que as interações se estendem a um alcance finito de camadas de vizinhos. A matriz do hamiltoniano e de *overlap* são dispersas e podem ser armazenadas de forma especial, de maneira que escalem linearmente com o número de átomos na célula de simulação. Um dado orbital é “cego” ao aumento do tamanho do sistema, e não interagirá como os novos orbitais que serão incluídos na célula de simulação se estes estão fora do seu raio de corte. Sendo assim, é desnecessário o armazenamento de novos elementos de matriz. As alternativas tradicionais a esse confinamento consistem em anular as interações entre orbitais quando essas são menores que um certo valor, ou quando os átomos estão fora de uma certa vizinhança. A desvantagem deste último método é que este implica em uma variação no espaço de Hilbert original e conseqüentes instabilidades numéricas.

Além de encontrar uma base precisa de curto alcance queremos também eliminar dos nossos cálculos as funções de onda do caroço, já que a única contribuição dessas funções para as ligações químicas é forçar que as funções de onda da valência sejam ortogonais aos estado de caroço. Uma maneira de fazer isso é utilizar pseudopotenciais.

2.5 Pseudopotencial

Nesta seção é apresentada uma aproximação adicional que é baseado na observação que os elétrons de caroço (elétrons mais internos, fortemente ligados ao núcleo) não são, relativamente, afetados pelo ambiente químico de um átomo. Ou seja, apenas os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas. O forte potencial nuclear coulombiano e a forte localização das funções de onda do caroço é bastante difícil de se representar computacionalmente.

Considerando que as funções de onda atômicas são autoestados do Hamiltoniano atômico, todas elas devem ser mutuamente ortogonais. Considerando que os estados de caroço são localizados nas proximidades do núcleo, os estados de valência têm que oscilar rapidamente nesta região de caroço para manter esta ortogonalidade com os elétrons de caroço. Esta rápida oscilação resulta em uma grande energia cinética dos elétrons de valência na região de caroço que em parte cancela a energia potencial coulombiana.

É conveniente tentar trocar o forte potencial coulombiano do caroço por um pseudopotencial efetivo mais fraco e substituir as funções de onda dos elétrons de valência,

que oscilam rapidamente na região do caroço, por pseudofunções que variam suavemente nessa região (ver figura 2.5).

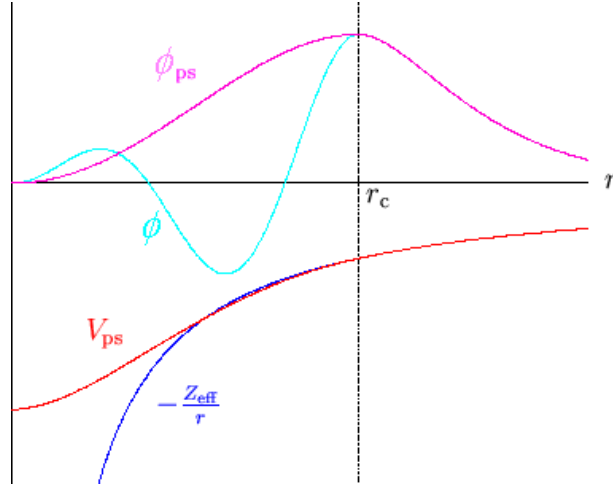


Figura 14: Diagrama esquemático da relação entre o potencial e a função de onda de todos os elétrons e o pseudopotencial e as pseudofunções.

Considere um átomo com hamiltoniano $\hat{H}$, estados de caroço $\{|\phi_n^c\rangle\}$ e autovalores de energia de caroço E_n^c . E ainda estados de valência $|\phi_i\rangle$ com autoenergias E_i . A partir desses estados podemos construir pseudoestados mais suaves $|\chi_i\rangle$, definidos por

$$|\phi_i\rangle = |\chi_i\rangle - \sum_n^{\text{caroço}} |\phi_n^c\rangle \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle. \quad (2.57)$$

Onde o segundo termo da direita é a projeção desses pseudoestados suaves sobre os estados de caroço. Substituindo essa expressão na equação de Schrödinger $\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$ teremos

$$\hat{H}|\chi_i\rangle - \sum_n^{\text{caroço}} E_n^c \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle = E_i |\chi_i\rangle - \sum_n^{\text{caroço}} E_i |\phi_n^c\rangle \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle. \quad (2.58)$$

que pode ser rearranjado da seguinte forma

$$\hat{H}|\chi_i\rangle + \sum_n^{\text{caroço}} (E_i - E_n^c) |\phi_n^c\rangle \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle = E_i |\chi_i\rangle. \quad (2.59)$$

Portanto os pseudoestados suaves satisfazem a equação de Schrödinger para um potencial extra não-local dependente da energia $\hat{V}_{nl}$,

$$[\hat{H} + \hat{V}_{nl}] |\chi_i\rangle = E_i |\chi_i\rangle \quad (2.60)$$

$$\hat{V}_{nl} = \sum_n^{\text{caroço}} (E_i - E_n^c) |\phi_n^c\rangle \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle. \quad (2.61)$$

Se $\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r})$, define-se o pseudopotencial como

$$V_{PS} \equiv V(\vec{r}) + \sum_n^{\text{caroço}} (E_i - E_n^c) |\phi_n^c\rangle \langle \phi_n^c| \chi_i \rangle \quad (2.62)$$

Existem vários métodos para construção de pseudopotenciais, os quais podem ser, basicamente, divididos em dois grupos: Pseudopotenciais empíricos e *ab initio*. No primeiro, existem parâmetros ajustáveis de forma a concordar com dados experimentais. O segundo é construído via solução da equação de Schrödinger (ou da de Dirac) para o caso atômico. Atualmente os pseudopotenciais mais usados em DFT são os *ab initio*, e em particular, os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS)[46] e de Troullier-Martins(TM)[47]. Eles seguem o procedimento proposto por Zunger e Cohen [48] e são denominados potenciais de norma conservada. A obtenção de tais potenciais se dá por meio da inversão da parte radial da equação de KS, que é dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) \right] r R_l(r) = E_l r R_l(r). \quad (2.63)$$

Os pseudopotenciais de norma conservada devem obedecer a algumas diretrizes:

1. *Os autovalores para os estados de valência devem ser os mesmos dos obtidos com o pseudopotencial;*
2. *As autofunções relativas à todos os elétrons (solução real) devem ser iguais as pseudofunções a partir de um raio de corte r_c , ou decair rapidamente;*
3. *As cargas dentro do raio de corte devem ser iguais para ambas as funções;*
4. *A derivada logarítmica da pseudofunção deve coincidir com a da função de onda real quando $r > r_c$.*

Estando satisfeitas as condições acima, podemos encontrar o pseudopotencial blindado V_{bl}^{PS} invertendo a equação de Schrödinger (2.63), obtendo assim,

$$V_{bl}^{PS}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{PS}(r)]. \quad (2.64)$$

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente em que eles se encontram. Se removermos o efeito dos elétrons de valência geramos um potencial iônico e podemos usa-lo para determina a blindagem em outros ambientes.

O pseudopotencial iônico V_{ion}^{PS} pode ser obtido subtraindo os termos de Hartree e de troca-correlação do V_{bl}^{PS} ,

$$V_{ion}^{PS}(r) = V_{bl}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}(r). \quad (2.65)$$

O pseudopotencial iônico pode ser decomposto numa parte local e outra semilocal,

$$\hat{V}_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) - \sum_l V_{semi,l}(r) \hat{P}_l, \quad (2.66)$$

onde $\hat{P}_l$ é o projetor da l -ésima componente do momento angular da pseudofunção de onda e

$$V_{semi,l}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r) \quad (2.67)$$

é o potencial semilocal para a componente l do momento angular. Esse potencial, no entanto, pode ser reescrito numa forma não-local de acordo como foi sugerido por Kleinman e Bylander [49]. Portanto,

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{semi,l}\chi_l^0\rangle\langle\chi_l^0|V_{semi,l}|}{\langle\chi_l^0|V_{semi,l}|\chi_l^0\rangle} \quad (2.68)$$

onde $|\chi_l^0\rangle$ é a pseudofunção de onda atômica.

Pseudopotenciais mais suaves (rápida convergência) podem ser gerados a partir da generalização do procedimento de Kerker [50], onde se pode gerar e parametrizar pseudopotenciais de norma conservada. As pseudofunções de onda radiais, definidas por ele, são

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{ae}(r), & \text{para } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)), & \text{para } r \leq r_c, \end{cases} \quad (2.69)$$

onde r_c é o raio de corte, R_l^{ae} é a pseudofunção de onda do átomo isolado e $p(r)$ é um polinômio de ordem $n = 4$,

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (2.70)$$

Nesta expansão polinomial, o coeficiente c_1 é descartado para evitar uma singularidade do pseudopotencial blindado, $V_{bl,l}(r)$, em $r = 0$. Então, obtemos o pseudopotencial blindado para $r < r_c$ invertendo a equação de Schrödinger (2.64), que nesse caso é

$$V_{bl,l}(r) = \begin{cases} V_{ae}(r), & \text{para } r \geq r_c \\ E_l + \frac{(l+1)}{2r} p'(r) + \frac{1}{2} p''(r) + \frac{1}{2} p'(r)^2, & \text{para } r \leq r_c. \end{cases} \quad (2.71)$$

Uma vantagem desse método é que a pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$, e o pseudopotencial blindado $V_{bl,l}(r)$, são funções analíticas dentro do raio de corte r_c . Podemos generalizar

o procedimento de Kerker aumentando a ordem n do polinômio $p(r)$. Os coeficientes adicionais darão uma maior liberdade variacional, permitindo uma investigação de propriedades de suavidade para uma família parametrizada de pseudopotenciais.

A suavidade do pseudopotencial pode ser facilmente obtida aumentando seu raio de corte. No entanto a transferibilidade desse pseudopotencial é comprometida.

O pseudopotencial de Troullier-Martins é um exemplo de pseudopotencial suave. Ele é exatamente a generalização do método de Kerker onde a ordem n do polinômio $p(r)$ é aumentada indo para seis em r^2 , ou seja,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.72)$$

Os coeficientes a mais dão os graus de liberdade necessários para o pseudopotencial ficar mais suave sem que aumente o raio de corte.

2.6 Correção BSSE

A grande vantagem da utilização de funções de base localizadas é o reduzido número de funções necessárias para se obter resultados de boa qualidade, o que viabiliza cálculos para sistemas maiores. No entanto, nos deparamos com um problema quando calculamos energias de ligação, devido ao diferente número de funções em cada passo desse cálculo. Para exemplificar, suponhamos um sistema de duas moléculas A e B. O procedimento natural para se calcular a energia de ligação entre A e B seria

$$E_b^0 = E_{AB}(\{\xi_A\} + \{\xi_B\}) - E_A(\{\xi_A\}) - E_B(\{\xi_B\}), \quad (2.73)$$

onde $\{\xi_i\}$ ($i = A, B$) designa o conjunto de base encontrado encontrado individualmente nos átomos A e B. E_α ($\alpha = A, B, AB$) são as energias dos sistemas em equilíbrio, A, B e AB. Esse procedimento revela uma inconsistência, pois o número de funções de base usada no sistema AB é maior que nos demais, o que leva a uma acréscimo artificial da energia de ligação. Este erro intrínseco é denominado erro de superposição de bases BSSE - *basis set superposition error*). Esse erro tende a desaparecer a medida que se aumenta o número de funções de base para cada sistema.

Uma das formas mais utilizados para corrigir os efeitos causados pela BSSE é utilizar o método de correção de *counterpoise* [51]. A correção BSSE é feita partindo-se da geometria final do sistema AB e calculando a energia total do sistema A com o conjunto de funções base $\{\xi_A, \xi_B\}$, tendo as funções base $\{\xi_B\}$ localizadas na posição correspondente ao sistema

B, sem a presença explícita dos átomos do sistema B. Usado o mesmo procedimento para o sistema B, a correção de *counterpoise* pode ser escrita como:

$$\Delta E^{CP} = E_A(\{\xi_A, \xi_B\}) + E_B(\{\xi_A, \xi_B\}) - [E_A(\{\xi_A\}) + E_B(\{\xi_B\})]. \quad (2.74)$$

Desta forma, a energia de ligação dos sistema, com correção de *counterpoise*, passa a ser

$$E_b = E_b^0 - \Delta E^{CP}. \quad (2.75)$$

2.7 SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[52] é um programa computacional que implementa um método para executar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. Todo o formalismo utilizado na solução é baseado na teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação do pseudopotencial. O programa é implementado para resolver de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham. Descreveremos como nossa metodologia para cálculos de primeiros princípios é implementada no SIESTA, que vai desde a escolha dos orbitais que servirão como base até a solução do hamiltoniano.

As funções de onda no SIESTA são expandidas em uma base formada por pseudo-orbitais atômicos, que são autofunções do pseudo-hamiltoniano atômico $H = T + V_{PS}$. Estas funções de base são do tipo atômico, ou seja, uma função radial multiplicada por um harmônico esférico e são feitas finitas, tornando-se zero além de um dado raio de corte. Os raios de corte são definidos como função de um único parâmetro, o “*energy-shift*”, que é um incremento sofrido na energia do orbital devido o seu confinamento.

Com a aproximação de pseudopotencial não-local o hamiltoniano de Kohn-Sham pode ser escrito como

$$H^{KS} = T + \sum_i (V_i^{local}(\vec{r}) + V_i^{KB}(\vec{r})) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(n), \quad (2.76)$$

onde $T = -(1/2)\nabla^2$ é a energia cinética, i é um índice atômico, V_H e V_{xc} são os potenciais totais de Hartree e troca-correlação, e V_{local}^i e V_{KB}^i são as contribuições local e não-local do pseudopotencial do átomo i .

Para eliminar o longo alcance da parte local V_{local}^i ² é necessário trunca-lo. A forma utilizada pelo SIESTA para fazer isso é decomposta a densidade eletrônica em duas partes, uma referente aos átomos neutros e isolados, $n_0(\vec{r})$, e uma outra $\delta n(\vec{r})$ que leva informações da redistribuição de cargas devido as ligações químicas. Devido a linearidade da equação de Poisson essa decomposição passa ao potencial de Hartree

$$V_H[n] = V_H[n_0 + \delta n] = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (2.77)$$

Definindo-se o potencial do átomo neutro como a soma da parte local do pseudopotencial e o potencial de Hartree gerado pela densidade de cargas n_0 . Obtemos então, uma potencial de curto alcance

$$V_i^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_i) = V_i^{local}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_H(n). \quad (2.78)$$

Assim, segundo o esquema de Kleinman-Bylander [49], o Hamiltoniano de KS será

$$H^{KS} = [T + \sum_i V_i^{neutro}(\vec{r}) + \sum_i V_i^{KB}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(n)] \quad (2.79)$$

e a energia total do sistema é

$$E = \frac{\langle \Psi | H^{KS} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.80)$$

Neste trabalho adotamos as seguintes escolhas: Para o termo de troca-correlação é usado a aproximação LDA, parametrizada por Ceperly-Alder [45], o pseudopotencial é o de Troullier-Martins [47]. Na descrição dos elétrons de valência é usado uma combinação de pseudo-orbitais atômicos e um conjunto de base dupla- ζ e uma de polarização (DZP). Além disso foi feito uso de condições periódicas de contorno para se calcular uma folha de grafeno infinita.

²toma a forma Z/r fora do raio de corte r_c

3 ADSORÇÃO DE METAIS ALCALINOS EM GRAFENO

Neste capítulo descrevemos nossos passos no estudo das interações entre uma monofolha de grafeno e os metais alcalinos lítio (Li), sódio (Na) e potássio (K), bem como os resultados obtidos.

Em todos os cálculos de primeiros princípios realizados nessa dissertação, fizemos uso da DFT [43, 44], por meio do código SIESTA [52], tal como descrito anteriormente. As equações de Kohn-Sham (KS) são resolvidas de forma auto-consistente com expansão dos orbitais de KS em termos de uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos. O termo de troca-correlação foi descrito por meio da aproximação LDA com a parametrização de Perdew e Zunger [53]. A interação elétron-íon é descrita por pseudopotenciais não-locais de norma conservada na forma sugerida por Troullier e Martins [47]. Os elétrons explicitamente incluídos nos cálculos são os elétrons $2s^2 2p^2$ do carbono (C), $2s^1$ do Lítio, $3s^1$ do sódio e $4s^1$ do potássio. Os elétrons de caroço do carbono e dos metais alcalinos são introduzidos por meio dos pseudopotenciais. Foi utilizado um *mesh* de 10 x 10 x 1 pontos k para o cálculo de energia. Como critério de convergência foi exigido que as forças sobre cada átomo fossem menores que 0,05 eV/Å. Para o cálculo das energias de ligação utilizamos a correção BSSE, com o método de *counterpoise* [51], como descrita na seção 2.6:

$$E_{lig} = E[Gr + X] - E[Gr_{ghost} + X] - E[Gr + X_{ghost}]. \quad (3.1)$$

Onde Gr se refere a folha de grafeno e X aos átomos adsorvidos. Em X_{ghost} o sub-índice *ghost* quer dizer a ausência do átomo X mas utilização do seu conjunto de funções de base. O mesmo é válido para Gr.

Analizamos três configurações para cada átomo de metal alcalino (ver figura 15): sobre um átomo de carbono (t), sobre um hexágono (h) e sobre uma ligação carbono-carbono (b). Inicialmente otimizamos a estrutura do grafeno, de onde obtivemos uma distância C-C de 1.42 Å. A estrutura de bandas do grafeno puro é mostrada na figura 16, de onde

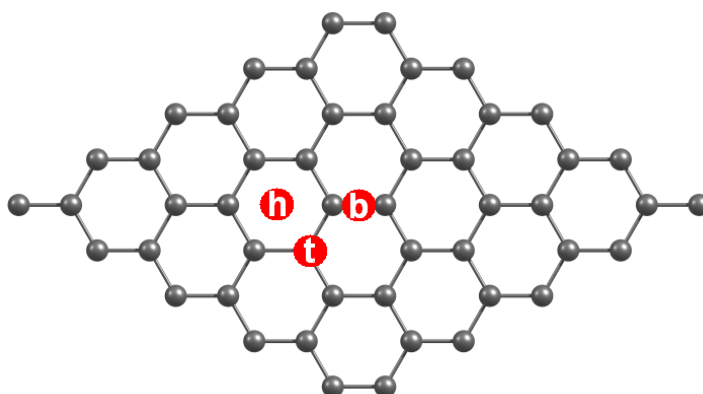


Figura 15: Supercélula usada na simulação de uma folha de grafeno infinita, com 50 átomos de carbono. Os átomos de metais alcalinos foram adicionados sobre as posições t , h e b .

podemos verificar seu caráter semicondutor de *gap* nulo no ponto K. A folha de grafeno foi modelada a partir da repetição de uma supercélula, constituída de 5 x 5 células primitivas de uma rede hexagonal bidimensional, ver figura 15. A distância entre planos de grafeno vizinhos é de 12,3Å, o que é razoável para considerarmos o grafeno isolado já que o alcance da pseudofunção de onda d (a que tem o maior alcance) do carbono tem um alcance de aproximadamente 5 Å.

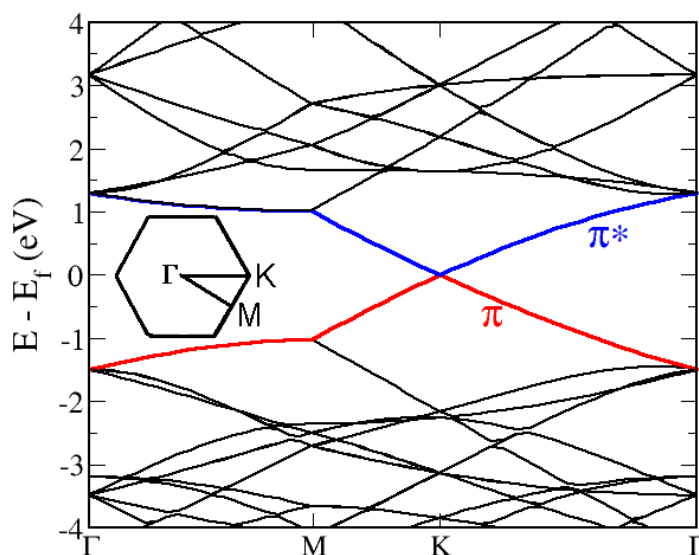


Figura 16: Estrutura de bandas do grafeno puro sobre os pontos de alta simetria Γ MK Γ . Podemos notar o caráter de semicondutor de *gap* nulo, onde a banda π^* (em azul) toca a banda π (em vermelho) apenas no ponto K.

3.1 Lítio

Como passo inicial para a simulação da adsorção do lítio sobre a superfície do grafeno, introduzimos o átomo de lítio a uma distância de 2 Å perpendicular a superfície do grafeno, nas três configurações em estudo. Para que o átomo interaja apenas com uma folha de grafeno aumentamos o tamanho da nossa supercélula na direção z (perpendicular ao plano do grafeno) de forma que as folhas ficassem a uma distância de 24.6 Å umas das outras. Devido ao tamanho da nossa supercélula (5 x 5) no plano xy , as distâncias entre o átomo de lítio adsorvido e seus primeiros vizinhos é de 12,3 Å. Essa distância se mostrou satisfatória para o nosso objetivo de estudar a adsorção de um único átomo do metal sobre a folha de grafeno, como será visto mais adiante.

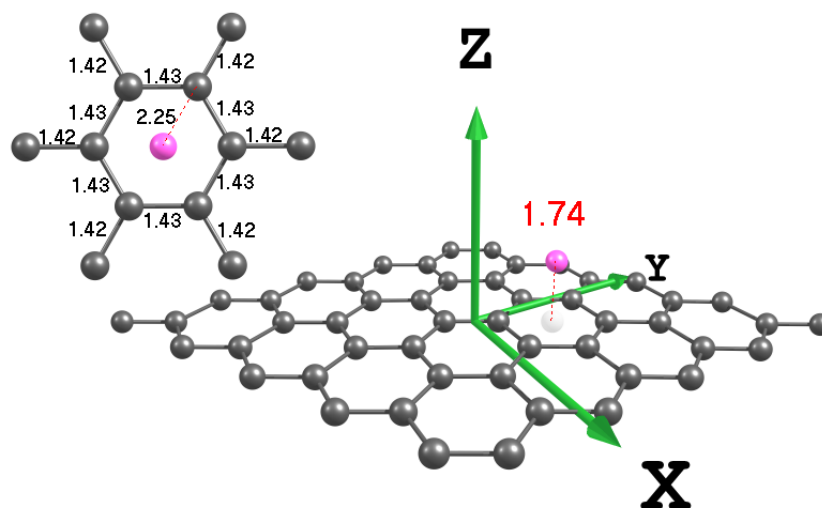


Figura 17: Estrutura final da interação entre o grafeno e o lítio adsorvido sobre o sítio h . À esquerda é mostrado os átomos de carbono mais próximos do lítio, com suas respectivas distâncias C-C e a menor distância C-Li. À direita temos uma visão em perspectiva desse sistema. As distâncias (em vermelho) são dadas em Angstrom.

Após a convergência dos sistemas, dentre as configurações estudadas a h apresentou a menor distância entre o átomo de lítio e a superfície da folha de grafeno, com um valor de 1,74 Å (figura 17). Os demais sítios apresentaram distâncias de 2,05 e 2,33 Å, respectivamente para (t) e (b). Estruturalmente a folha de grafeno praticamente não sofre nenhuma alteração com a presença do átomo de lítio, como poder ser visto na figura 17, onde é mostrada a estrutura relaxada da interação do lítio sobre o centro de um hexágono do grafeno.

Energeticamente, o sítio que apresentou maior estabilidade foi o h , com uma energia de ligação de -1,42 eV. É importante notar aqui, que quanto menor o valor da energia

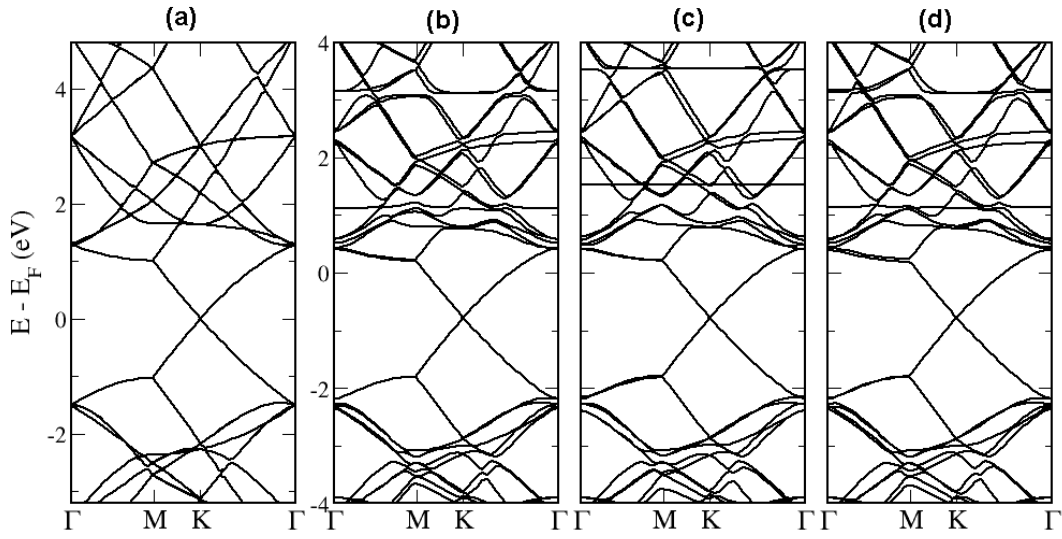


Figura 18: Estrutura de bandas sobre os pontos de alta simetria Γ MK Γ : (a)grafeno puro,(b)se referem ao átomo de lítio sobre um átomo de carbono (sítio t), (c)um hexágono da rede (sítio h) , (d)sobre uma ligação carbono-carbono (sítio b).

de ligação mais forte é a interação, de acordo com nossa definição de energia de ligação vista na equação (3.1). Para os demais sítios observamos energias de ligação de -1,18 eV (t) e -1,19 eV (b). Portanto, com uma energia de ligação mais intensa e uma distância lítio-grafeno menor, o átomo de lítio apresenta uma predileção pelo sítio h , ou seja, é mais estável sobre o centro de um hexágono do grafeno. Esses resultados para o sítio de maior estabilidade apresenta uma boa concordância com estudos já realizados para esse sistema [54], onde se verifica uma energia de ligação de -1,60 eV e uma distância de 1,64 Å. Esses resultados não são exatamente iguais provavelmente por diferenças técnicas, como tamanho de supercélula e tipo de base. A figura 18 mostra a estrutura de bandas, para os pontos de alta simetria Γ MK Γ , do sistema resultante da adsorção do lítio na superfície do grafeno. Destas estruturas de bandas podemos observar que não há grandes alterações da estrutura de bandas do grafeno além de um deslocamento do nível de Fermi, mas há o surgimento de níveis desocupados bem definidos, com valores de energia da ordem de 1,5 e 3,5 eV acima do nível de Fermi, para o caso da configuração mais estável, h . Como pode ser visto na densidade de estados projetada (PDOS) sobre o átomo de lítio (ver figura 19), esses níveis pertencem ao átomo de lítio.

Outro ponto o qual podemos ressaltar é o deslocamento do nível de Fermi, de cerca de 0,8 eV, para energias maiores com relação ao grafeno puro nos sistemas estudados. Podemos ver claramente essa elevação observando a figura 18. Esse fato deve-se a alta transferência de cargas do átomo de lítio para o grafeno. Para o caso da adsorção sobre o hexágono (h) a transferência é de $0,65 e^-/\text{cel. unit.}$ do átomo de lítio para o grafeno

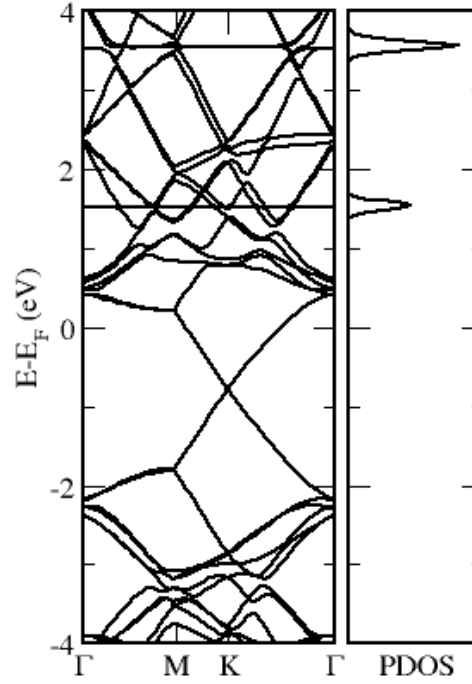


Figura 19: À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema lítio-grafeno e à direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de lítio.

(para as demais ver tabela 2). A energia de ligação entre o átomo de lítio e o grafeno (calculada via a expressão 3.1) varia entre -1,18 e -1,47 eV, o que corresponde a uma forte interação entre o átomo de lítio e o grafeno, sem mudança drástica nas propriedades eletrônicas do grafeno.

Tabela 2: Átomos de lítio adsorvidos na superfície do grafeno. Para o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) é utilizada a correção BSSE. D_{Gr-Li} é a distância entre o átomo de lítio e a superfície do grafeno. ΔQ é a variação de carga sobre o átomo de lítio, segundo análise da população de Mulliken.

Sítio	E_{lig} (eV)	D_{Gr-Li} (Å)	ΔQ (e/cél. unit.)
t	-1,18	2,05	-0,71
h	-1,47	1,74	-0,65
b	-1,19	2,33	-0,70

Também fizemos um estudo da saturação de cargas na superfície do grafeno a medida que átomos de lítio são adicionados a superfície. Utilizamos em nossos cálculos uma célula unitária de 18 átomos de carbono, como pode ser visto na figura 20. Nessa mesma figura é mostrada a ordem com que esses átomos foram introduzidos na superfície do grafeno. Começamos ocupando os sítios h , sempre introduzindo os átomos a mesma distância da superfície do grafeno encontrada no estudo anterior (1,74 Å). Quando todos os sítios h foram ocupados, passamos a preencher os sítios t , estando os átomos, agora, a uma

distância de 2,05 Å da superfície do grafeno (valor encontrado no estudo anterior).

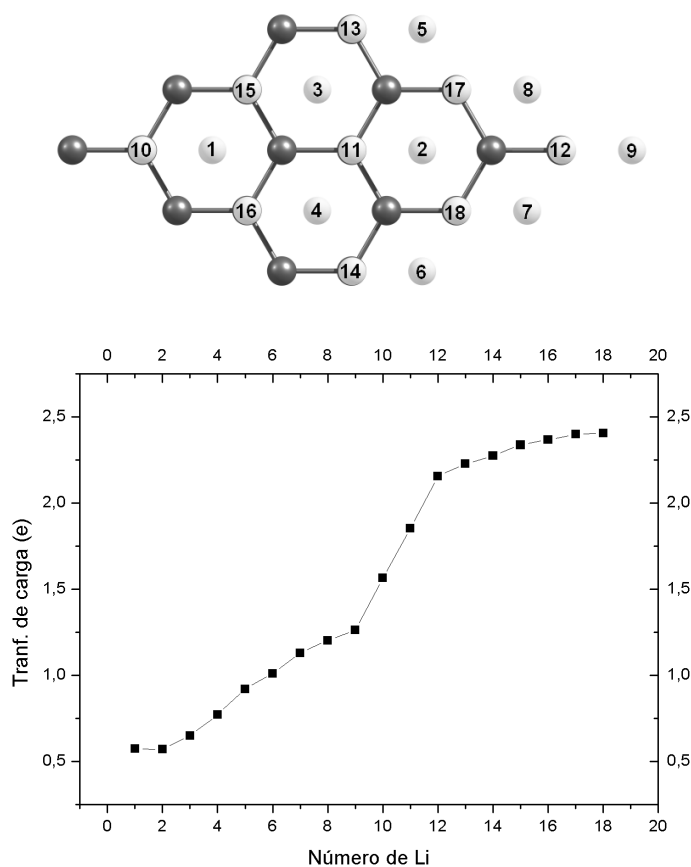


Figura 20: Neste gráfico temos a quantidade de carga doada pelos átomos de lítio para o grafeno versus o número de átomos de lítio sobre a superfície do grafeno. A figura acima mostra a sequência de adsorção do metal no grafeno. Podemos perceber que há uma tendência à saturação de transferência de carga no sistema.

No gráfico da figura 20 é mostrada a carga transferida para o grafeno versus o número de átomos de lítio adicionados. Observando essa curva podemos perceber que a transferência de cargas dos átomos de lítio para o grafeno tende a ter um limite de saturação, que no nosso caso é em torno de 12 átomos, onde se observa que com o aumento do número de átomos de lítio adsorvido não aumenta a carga transferida. Quando olhamos para a estrutura eletrônica, observamos que a medida que são adicionados átomos à superfície do grafeno um aglomerado de níveis próximos a superfície de Fermi são formados, e devido a interação entre os átomos de lítio ocorre uma dispersão nesses níveis provocando a formação de bandas entre eles.

3.2 Sódio

O mesmo procedimento utilizado para o átomo de lítio foi utilizado com o átomo de sódio. O átomo de sódio foi inicialmente inserido no sistema a uma distância de 2,5 Å da superfície do grafeno. Com o relaxamento dos sistemas observamos que a menor distância à superfície do grafeno ocorre quando o átomo de sódio encontra-se sobre o sítio *h*, apresentando um valor de 2,16 Å (figura 21). Para os sítios *t* e *b* obtivemos distâncias bem próximas, com respectivos valores de 2,32 e 2,30 Å. Assim como no caso do lítio, para o sódio também não foi observada (praticamente) nenhuma modificação estrutural no grafeno, como pode ser visto na figura 21.

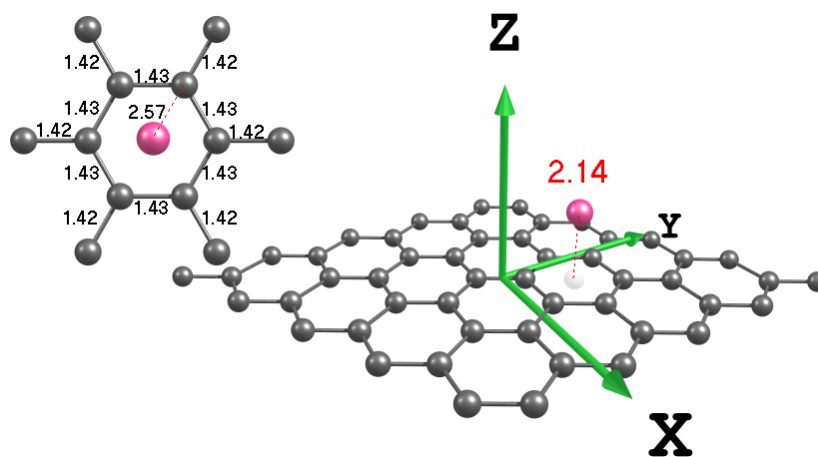


Figura 21: Estrutura relaxada para a interação entre o grafeno e o sódio adsorvido sobre o sítio *h*. As distâncias são dadas em Angstrom.

Seguindo a mesma tendência do lítio, foi obtida a menor energia de ligação (maior interação, segundo a expressão 3.1) para a adsorção do sódio sobre o sítio *h*, com um valor de -1,03 eV, enquanto que para os demais sítios obtivemos os valores -0,86 eV e -0,85 eV, respectivamente, para *t* e *b*. Portanto, com os menores valores de energia de ligação e distância à superfície do grafeno, o sítio *h* é o mais favorável para a adsorção do sódio no grafeno. Os demais sítios se mostraram praticamente equivalentes entre si, com distâncias e energias de ligação bem próximas.

As estruturas eletrônicas de bandas das três configurações em estudo são mostradas na figura 22. Mais uma vez fica evidente a equivalência das duas configurações, *t* e *b*. Percebemos, como no caso do lítio, que não há muita alteração na estrutura eletrônica de bandas do grafeno (comparativamente ao grafeno puro) além de uma elevação do nível de Fermi da ordem de 0,8 eV. Esse deslocamento do nível de Fermi pode ser melhor visto na figura 22. Na estrutura de bandas, vista na figura 23, também podemos observar o

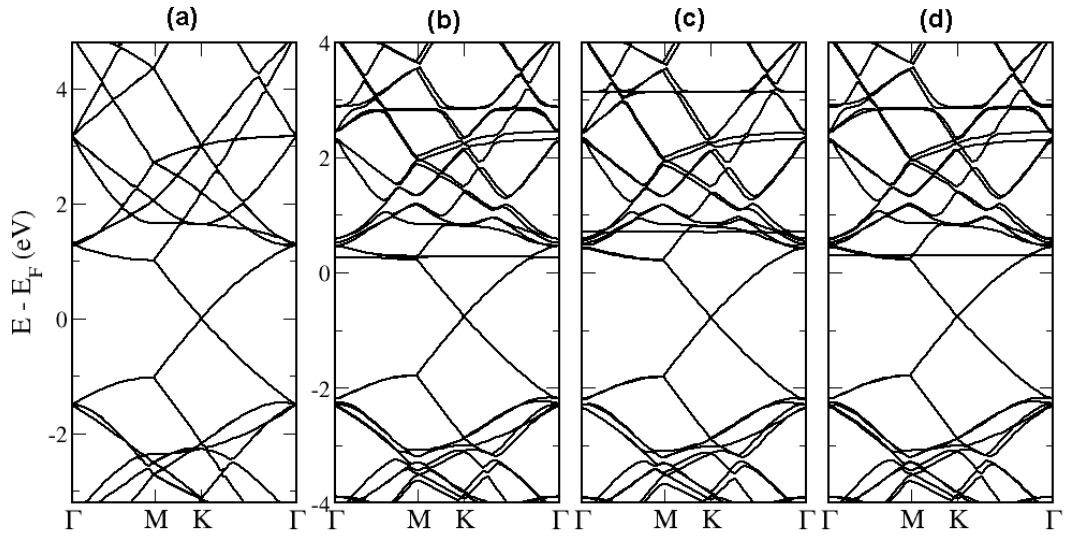


Figura 22: Estrutura de bandas dos sistemas sódio-grafeno sobre os pontos de alta simetria $\Gamma\text{MK}\Gamma$: (a)grafeno puro, (b)sítio t , (c)sítio h e (d)sítio b .

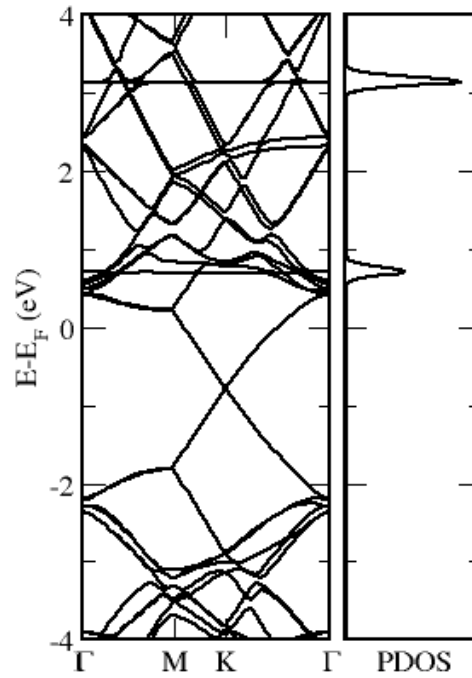


Figura 23: À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema sódio-grafeno adsorvido sobre o sítio h e à direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de sódio.

surgimento de níveis vazios não dispersos, com valores de 0,7 e 3,2 eV acima do nível de Fermi, para o sítio mais estável, h . A densidade de estados projetada sobre o átomo de sódio, figura 23, mostra que esses níveis adicionais pertencem realmente ao átomo de sódio. Apesar do fraco acoplamento entre os orbitais do metal alcalino com os do grafeno, ocorre uma forte interação entre eles, com energias entre -0,85 e -1,03 eV. Isso se deve a

grande transferência de carga do metal para o grafeno, a qual também é responsável pela elevação do nível de Fermi. Para o caso da adsorção no sítio h essa transferência tem um valor de $0,83 \text{ e}^-/\text{cél. unit.}$ (para os demais casos ver tabela 3).

Tabela 3: Átomos de sódio adsorvidos na superfície do grafeno. Para o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) é utilizada a correção BSSE definida pela equação (3.1). D_{Gr-Na} é a distância entre o átomo de sódio e a superfície do grafeno. ΔQ é a variação de carga sobre o átomo de sódio, segundo análise da população de Múlliken.

Sítio	E_{lig} (eV)	D_{Gr-Na} (Å)	ΔQ (e/cél. unit.)
t	-0,85	2,32	-0,72
h	-1,03	2,16	-0,83
b	-0,86	2,30	-0,75

3.3 Potássio

Para o átomo de potássio procedemos da mesma forma que para os outros metais alcalinos. Como primeiro passo, utilizamos uma distância de $2,5 \text{ Å}$ entre o átomo de potássio e a folha de grafeno. Encontramos, ao convergir os sistemas, uma distância de $2,59 \text{ Å}$ para o sítio h , sendo essa a menor dentre os sítios estudados. Para os demais encontramos as mesmas distâncias com valor de $2,64 \text{ Å}$. Estruturalmente, não foi percebido modificações significativas na folha de grafeno, como pode ser visto na figura 24. Em

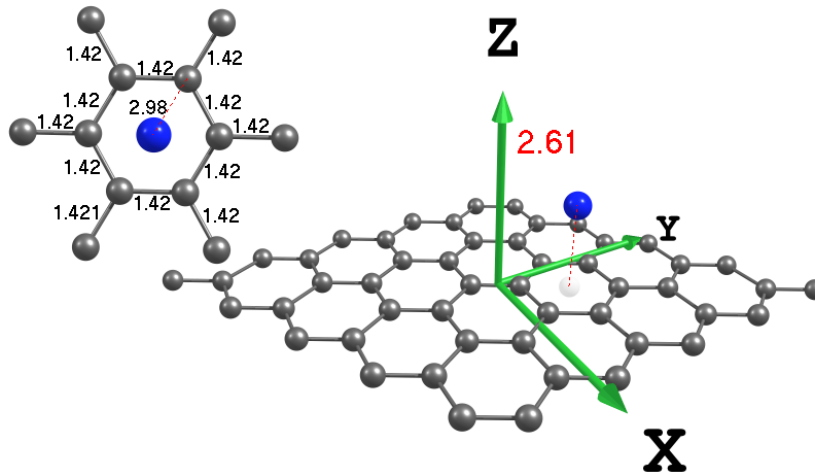


Figura 24: Estrutura relaxada para a interação entre o grafeno e o potássio adsorvido sobre o sítio h . As distâncias são dadas em Angstrom.

termos de energia de ligação, a adsorção sobre o sítio h apresentou o menor valor, $-1,32 \text{ eV}$, seguindo a mesma tendência dos alcalinos já estudados. Os demais sítios mostraram-se ter o mesmo valor de energia de ligação de $-1,24 \text{ eV}$. Dessa forma podemos afirmar que

o átomo de potássio tem uma maior estabilidade quando adsorvido sobre o centro de um hexágono, com os menores valores de energia de ligação e distância entre o átomo (K) e o grafeno.

Na figura 25, temos as respectivas estruturas de bandas para os três sítios em estudo. Observando as figuras 25(a) e 25(c), mais uma vez verificamos a equivalência das configurações t e b . Também não se verifica modificações significativas na estrutura de bandas do grafeno com relação a ele puro, além de um deslocamento do nível de Fermi por um valor da 0,8 eV e o surgimento de níveis sem dispersão com 0,7, 2,7 e 3,6 eV acima do nível de Fermi (para o sítio h) pertencentes ao átomo de potássio, como pode ser verificado pela densidade de estados projetada sobre o potássio mostrada na figura 26. Na figura 25 percebe-se claramente que esse desvio do nível de Fermi é para valores maiores de energia.

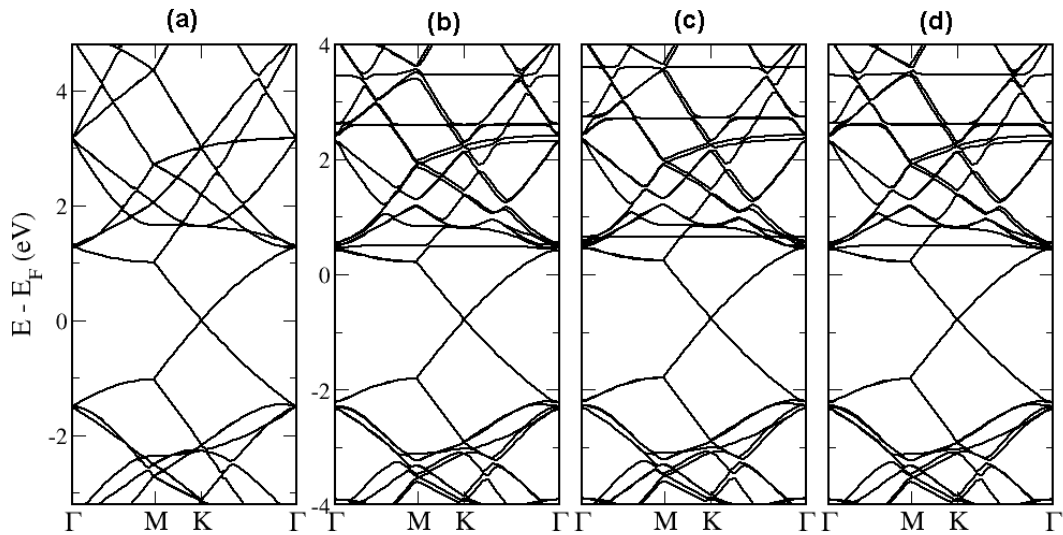


Figura 25: Estrutura de bandas sobre os pontos de alta simetria Γ MK Γ : (a) grafeno puro, (b) átomo de potássio adsorvido sobre o sítio t , (c) sobre o sítio h e (d) sobre o sítio b .

Como nos demais casos dos metais alcalinos, esse fraco acoplamento dos orbitais do potássio com os do grafeno é compensado com uma forte transferência de cargas do átomo de potássio para a folha de grafeno, levando a uma forte energia de ligação que varia de -1,24 a -1,32 eV. Essa transferência de carga do potássio para o grafeno tem um valor de $0,85 e^-/\text{cel. unit.}$ (mesmo valor para todos os sítios, ver tabela 4) e também é responsável pela elevação da energia de Fermi.

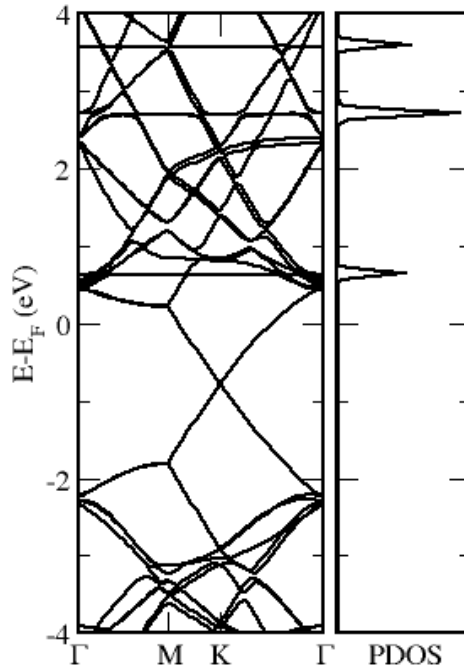


Figura 26: Estrutura de bandas para o sistema potássio-grafeno sobre o sítio h e a PDOS sobre o átomo de potássio.

Tabela 4: Átomos de potássio adsorvidos na superfície da folha de grafeno. Para o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) é utilizada a definição dada pela equação (3.1) (correção BSSE). D_{Gr-K} é a distância entre o átomo de potássio e a superfície da folha de grafeno. A variação de carga ΔQ é a diferença entre a carga que o átomo de metal alcalino possui quando adsorvido e quando isolado, segundo análise da população de Mülliken.

Sítio	E_{lig} (eV)	D_{Gr-K} (Å)	ΔQ (e/cél. unit.)
t	-1,24	2,64	-0,85
h	-1,32	2,59	-0,85
b	-1,24	2,64	-0,85

3.4 Comparação

Como foi mostrado anteriormente, o sítio de maior estabilidade na adsorção dos metais alcalinos pela folha de grafeno é o h , ou seja, em todos os casos estudados foi sobre o centro do hexágono que os metais alcalinos encontraram maior estabilidade. Este resultado já era esperado, visto que para o caso do grafite, evidências experimentais [55–60] e teóricas [54, 61–64] têm se somado ao longo dos anos apontando consistentemente para isso. Esses trabalhos estudaram como se dá a interação desses átomos no processo de intercalação com o grafite por meio de diversas técnicas experimentais, como LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*), e teóricas, como DFT, afim de entender como se dá o processo de transferência de carga e suas propriedades eletrônicas. Trabalhos com adsorção de metais alcalinos em nanotubos de carbono também apontam esse sítio como o mais estável

[65, 66].

Comparando os metais alcalinos estudados, percebemos que a transferência de cargas cresce com o aumento do tamanho do átomo o que é previsto, como já foi dito, já que com o aumento do raio atômico o elétron de valência tende a ficar menos ligado ao núcleo. O deslocamento do nível de Fermi não é alterado com a adsorção dos diferentes metais alcalinos, sendo positivo e igual 0,8 eV para todos os casos.

É interessante observar a ordem de intensidade da energia de ligação entre os metais alcalinos e a folha de grafeno. A princípio poderíamos acreditar que, devido ao seu caráter iônico, essa ordem seguisse a intensidade da transferência de cargas, ou equivalentemente, o aumento do raio atômico, mas não isso que observamos. Essa ordem é dada por $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$, concordando com resultados já obtidos em grafite [67]. Alguns estudos realizados com grafite [67, 68] sugerem que esse processo de ligação alcalino-grafite é regido por interações do tipo cátion- π [69], a qual descreve a interação entre o correspondente átomo e anéis aromáticos. Nesse tipo de ligação a polarização (induzida) e interação eletrostática são as maiores fontes de atração.

4 ADSORÇÃO DE HALOGÊNIOS EM GRAFENO

Devido ao caráter anfótero, doador ou aceitador de cargas, de estruturas gráficas como os nanotubos de carbono, é também interessante estudar a interação do grafeno com halogênios, já que teoricamente os nanotubos são derivados do grafeno [35].

Neste capítulo mostraremos um estudo semelhante ao dos metais alcalinos, para os átomos cloro (Cl), iodo (I) e para a molécula de iodo (I_2). Como nos casos anteriores, analisamos a interação desses átomos quando adsorvidos na folha de grafeno sobre um átomo do grafeno (sítio t), o centro de um hexágono (sítio h) e sobre uma ligação C-C (sítio b). Foram utilizadas as mesmas aproximações e parâmetros do capítulo anterior. Os elétrons dos halogênios envolvidos diretamente nos cálculos são os da camada de valência ($3s^23p^5$ para o cloro e $5s^25p^5$ para o iodo) sendo os demais elétrons (caroço) introduzidos indiretamente por meio do pseudopotencial.

4.1 Cloro

Nosso primeiro passo foi introduzir o átomo de cloro a uma distância de 2,00 Å da superfície do grafeno sobre os diferentes sítios de adsorção em estudo (t , h e b). Após a convergência desses três sistemas, verificamos que a menor distância entre o átomo e o grafeno ocorreu para o sítio t , apresentando um valor de 2,50 Å. O sítio b apresentou um valor intermediário de 2,65 Å, seguido do sítio h com a maior distância encontrada, 2,80 Å. Não foi observado nenhuma modificação significativa na estrutura do grafeno, como pode ser verificado na figura 27. Onde todas as distâncias C-C continuam da ordem de 1,42 Å.

As energias de ligação foram calculadas, como em toda essa dissertação, utilizando a correção BSSE, segundo a definição dada na equação 3.1 com X, nesse caso, representando o átomo de cloro. Dessa forma verificamos que o sítio t é energeticamente o mais favorável

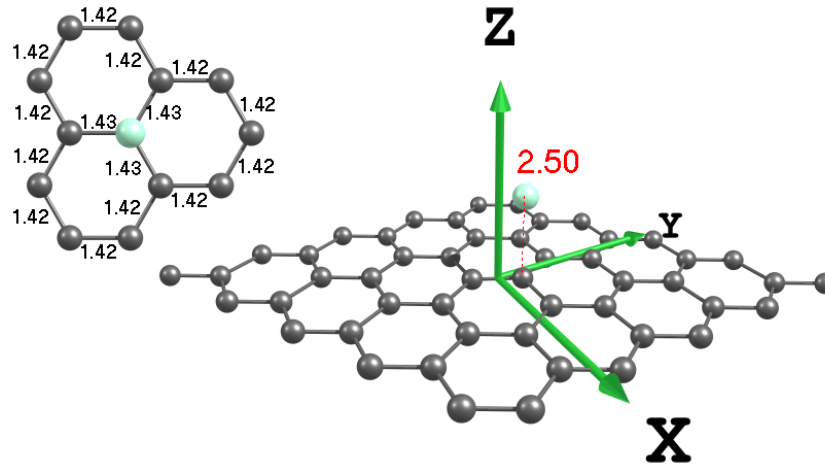


Figura 27: Adsorção do átomo de cloro no grafeno sobre o sítio t . As distâncias (em vermelho) são dadas em Angstrom.

para a adsorção do cloro, apresentando um valor de energia de ligação de $-0,98$ eV. Os sítios h e b apresentaram valores de $-0,81$ e $-0,87$, respectivamente. Portanto, a adsorção do átomo de cloro sobre um átomo da folha de grafeno se mostrou a configuração de maior estabilidade, com uma menor distância do grafeno e uma menor energia de ligação.

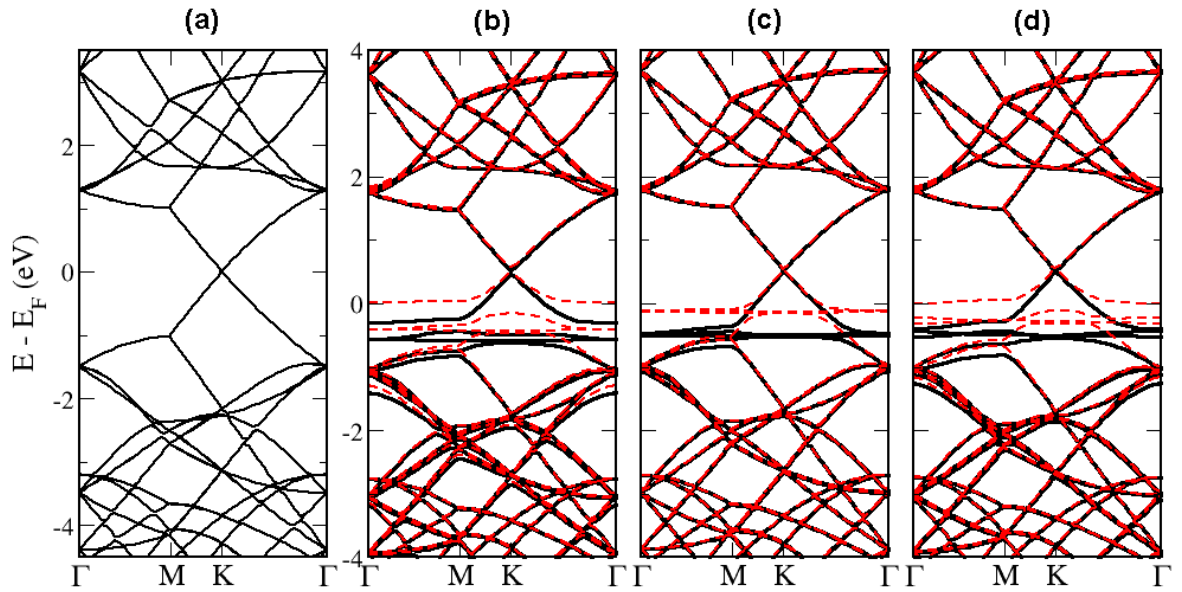


Figura 28: Estruturas de bandas para os sistema cloro-grafeno: (a)grafeno puro; (b)sítio t ; (c)sítio h ; (d)sítio b . As linhas pontilhadas (em vermelho) são a estrutura de bandas referente a *spin down* e as contínuas (em preto) referente a *spin up*.

Na figura 28 são mostradas as estruturas de bandas desses três sistemas em estudo e do grafeno puro, de onde podemos observar que a presença do átomo de cloro apesar de não provocar grandes modificações na estrutura de bandas do grafeno, quando comparado a ele puro, apresenta uma polarização de spin em níveis pertencentes ao átomo de cloro, como

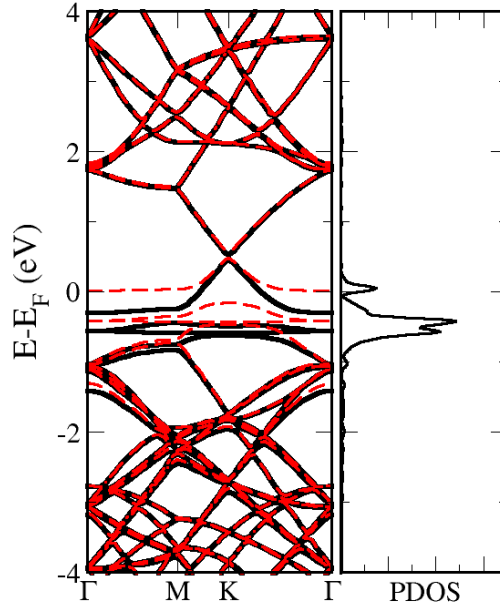


Figura 29: À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema Cl-grafeno dividida em *spin up*, linhas contínuas em preto, e *spin down*, linhas descontínuas em vermelho. À direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de Cl.

Tabela 5: Tabela mostrando as energias de ligação, E_{lig} , da adsorção do cloro na superfície do grafeno sobre os diferentes sítios, a variação de carga no átomo adsorvido e sua distância à folha de grafeno, D_{Gr-Cl} .

Sítio	E_{lig} (eV)	ΔQ (e^- /cél. unit.)	D_{Gr-Cl} (Å)
t	-0,98	0,37	2,50
h	-0,81	0,39	2,80
b	-0,87	0,39	2,65

será mostrado mais adiante. Dessa figura também observamos que há um deslocamento negativo do nível de Fermi, de aproximadamente 0,5 eV, quando comparado com o grafeno puro, causado pelo ganho de carga por parte do átomo de cloro num valor de $0,27 e^-$ /cél. uni. para o sítio *t* (para as demais configurações ver tabela 5). A figura 29 mostra a estrutura de bandas do sistema cloro-grafeno mais estável (*t*) juntamente com a densidade de estados projetada (PDOS) sobre o átomo de cloro. Também é observada a presença de níveis sem dispersão, mostrando que não há interação entre os átomos de Cl das células vizinhas. As bandas *spin up* (linha contínua em preto) e *spin down* (linha tracejada em vermelho) apresentam um quebra de degenerescência na região próxima ao nível de Fermi. Nas bandas *spin down* são introduzidos dois níveis ocupados, um sobre o nível de Fermi e outro a 0,4 eV abaixo, pertencentes ao átomo de Cl, o que pode ser comprovado pela PDOS sobre o átomo de cloro. Nas bandas *spin up* o Cl introduz dois níveis ocupados a 0,3 e 0,5 eV abaixo do nível de Fermi, como mostra a figura 29.

4.2 Iodo

Como no caso do cloro, o iodo também foi introduzido a uma distancia de 2 Å da superfície do grafeno, como configuração inicial para os cálculos, e sobre os mesmos sítios em estudo (t , h e b). Foi verificado que as distâncias de estabilidade entre o grafeno e o átomo de iodo para as diferentes configurações são bem próximas umas das outras, apresentando os valores 3,24, 3,26 e 3,28 Å para os sítios t , b e h , respectivamente. Estruturalmente o grafeno não foi modificado quando na presença do átomo de iodo, como pode ser visto na figura 30 para o caso da configuração t .

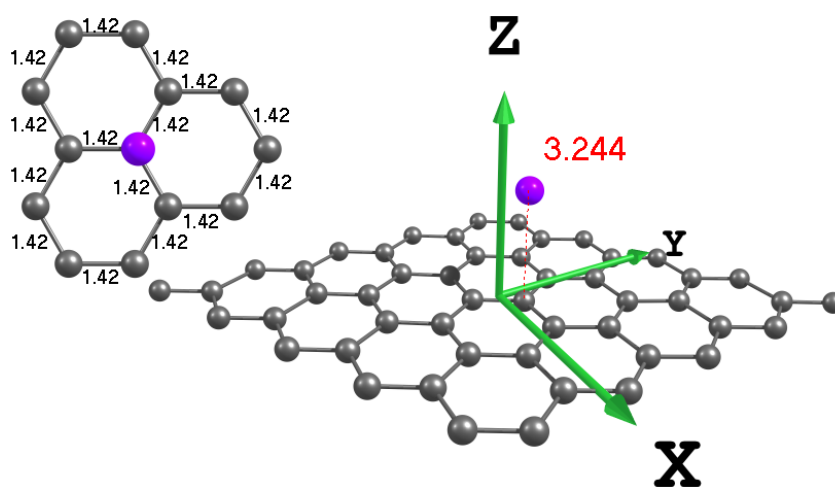


Figura 30: Visão estrutural da adsorção do iodo no grafeno sobre o sítio t . As distâncias (em vermelho) são dadas em Angstrom.

Energeticamente, foi observada equivalência entre todos os sítios em estudo, com valores de energia de ligação de -0,42 eV para os sítios t e b , e -0,41 para o h . Dessa forma, podemos dizer que o átomo de iodo não tem um sítio preferido quando adsorvido pela folha de grafeno.

A figura 31 apresenta as estruturas de bandas das três configurações de adsorção do iodo. Podemos observar que realmente não há uma grande diferença entre elas, mostrando que o átomo de iodo não faz muita distinção entre os sítios em estudo. Concordando, dessa forma, com os valores obtidos para energia de ligação e distâncias do átomo de iodo à superfície do grafeno, que são similares para os diferentes sítios (ver tabela 6).

Comparando a estrutura de bandas do grafeno puro com a do sistema iodo-grafeno, vistas na figura 31, verificamos um deslocamento negativo do nível de Fermi com relação ao grafeno puro, como observado no caso do cloro, o que era de se esperar devido ao caráter de aceitador de elétrons dos halogênios. Também como no caso do cloro, esse sistema composto apresenta uma polarização de spin. Observando as bandas *spin down* (linha

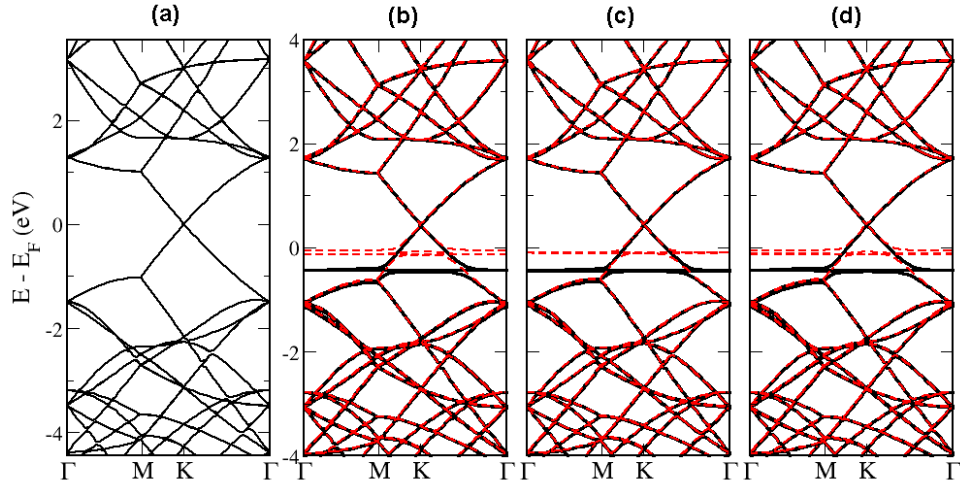


Figura 31: Estruturas de bandas dos sistemas iodo-grafeno: (a) grafeno puro; (b) sítio t ; (c) sítio h ; (d) sítio b . As linhas contínuas (em preto) são as *bandas spin up* e as linhas tracejadas (vermelha) as *bandas spin down*.

descontínua vermelha) percebemos a presença de dois níveis sem nenhuma dispersão, muito próximos um do outro, logo abaixo do nível de Fermi pertencentes ao átomo de iodo, como pode ser verificado pela densidade de estados projetada sobre o átomo de iodo (figura 32). Na estrutura de bandas *spin up* verifica-se um nível bem localizado pertencente ao átomo de iodo à 0,4 eV abaixo do nível de Fermi. Os níveis do átomo de iodo não apresentam dispersão, isso mostra que não há interação entre os átomos de iodo vizinhos, de modo que podemos considerar o átomo de iodo como isolado na superfície do grafeno.

Através de uma análise da população de Mulliken verificamos que essa interação entre o átomo de iodo e o grafeno apresenta uma considerável transferência de cargas da folha de grafeno para o iodo com um valor da ordem de $0,27 e^-/\text{cél. unit.}$, a qual é responsável pelo deslocamento do nível de Fermi.

Tabela 6: Tabela mostrando as energias de ligação E_{lig} , variação da carga eletrônica do átomo adsorvido e sua distância a folha de grafeno, D_{Gr-I} .

Sítio	E_{lig} (eV)	ΔQ ($e^-/\text{cél. unit.}$)	D_{Gr-I} (Å)
t	-0,42	0,27	3,24
h	-0,41	0,28	3,28
b	-0,42	0,27	3,26

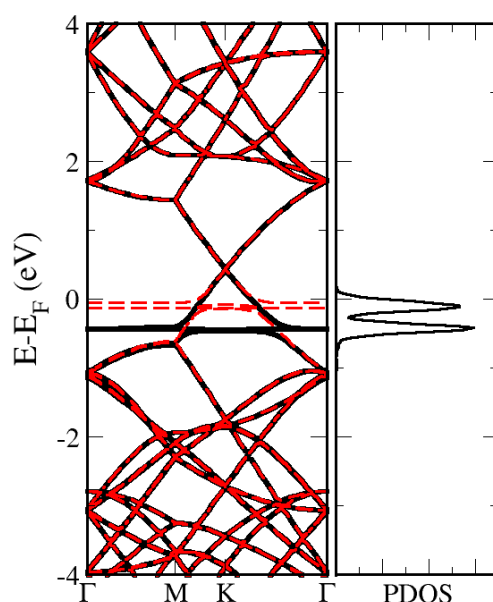


Figura 32: À esquerda temos a estrutura de bandas para o sistema I-grafeno dividida em *spin up*, linhas contínuas em preto, e *spin down*, linhas descontínuas em vermelho. À direita é mostrada a PDOS sobre o átomo de I.

4.3 Iodo molecular

Devido ao seu largo diâmetro de van der Waals (3,96 Å) e seu espaço interatômico (2,7 Å), a molécula de iodo (I_2) não forma compostos intercalados com grafite, pois não é compatível com a sua distância interplanar [70–72]. No entanto em nanotubos de carbono esse espaço poder ser bem maior, sendo assim, compatível com o comprimento dessa molécula. Foi observada a formação de cadeias helicoidais de iodo no interior de nanotubos [72]. Esse fato nos causou interesse em estudar a interação da molécula de iodo com a superfície do grafeno. Inicialmente calculamos a molécula de iodo isoladamente, onde obtemos um distância interatômica de 2,68 Å, sendo o valor experimental de 2,67 Å [73], temos portanto, um erro de 0,8%. Na figura 33, temos a energia total da interação entre os dois átomos de iodo variando com a distância interatômica. Os pontos são os cálculos realizados e a linha vermelha é seu *fitting* por uma parábola. A partir da aproximação harmônica, obtemos uma frequência de oscilação da ordem de 211,10 cm^{-1} . Comparando com o valor experimental de 214,50 cm^{-1} nos dá um erro de 1,6%.

Tendo a molécula de iodo convergida o passo seguinte foi estudar sua adsorção sobre a superfície do grafeno em diferentes geometrias. Escolhemos as configurações com o eixo da molécula perpendicular ao plano do grafeno sobre os sítios *t*, *h* e *b*, e duas configurações com seu eixo paralelo ao plano, *tt* (eixo paralelo a uma ligação C-C) e *hh* (eixo perpen-

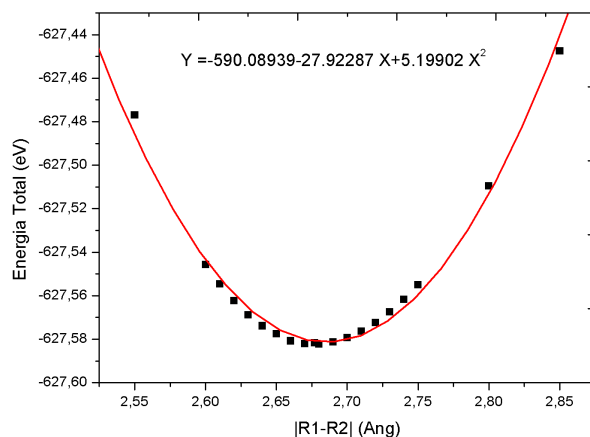


Figura 33: Curva da energia total do I_2 com a variação de sua distância interatômica. Os pontos são os valores calculados e a curva em vermelho é o *fitting* desses pontos por uma parábola.

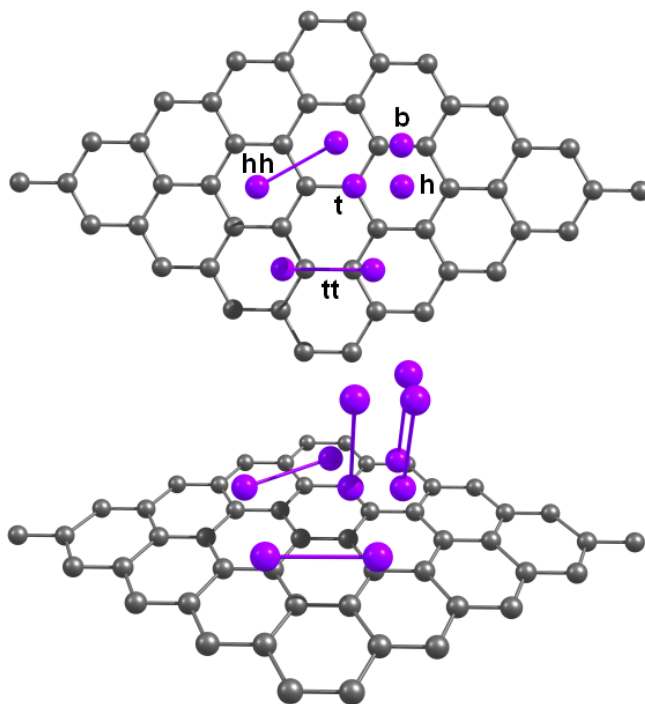


Figura 34: Configurações de adsorção do I_2 sobre a folha de grafeno. Na figura de cima temos uma visão superior e na figura de baixo uma visão em perspectiva.

dicular a uma ligação C-C). Essa configurações são mostradas na figura 34. Adotamos como configuração inicial (para todos os sítios) uma distância de 3 Å entre a molécula de iodo e o grafeno, baseados nos resultados anteriores obtidos para o átomo de iodo. Com a otimização desses sistemas, a menor distância entre o grafeno e a molécula de iodo foi encontrada para a configuração *t*, como um valor de 2,97 Å, tendo o sitio *b* um valor muito próximo de 3,02 Å e o *h* um valor de 3,19 Å. Para as demais configurações (molécula

paralela ao grafeno) as distâncias tiveram um considerável aumento, com a molécula de iodo encontrando-se a 3,37 Å para a configuração *tt* e a 3,51 Å para a configuração *hh*. Não ocorreram modificações significativas na estrutura do grafeno, onde as distâncias C-C permanecem praticamente inalteradas da ordem de 1,42 Å. A distância I-I também não tem modificação relevante, como é mostrado na figura 35.

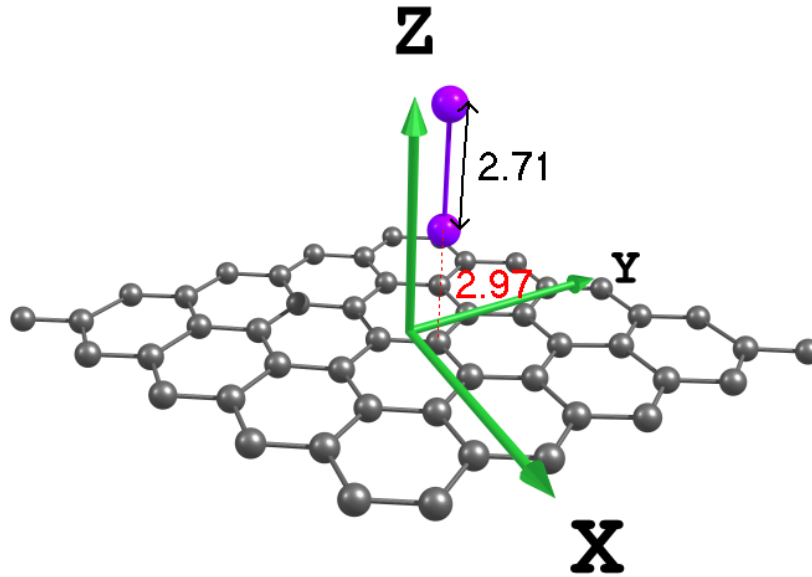


Figura 35: Visão estrutural da adsorção da molécula de iodo no grafeno sobre o sítio *t*. As distâncias são dadas em Angstrom.

Os valores obtidos para a energia de ligação se mostram muito próximos para as configurações onde a molécula é adsorvida perpendicularmente a superfície do grafeno. Os valores foram de -0,29, -0,28 e -0,21 eV , respectivamente, para as configurações *t*, *b* e *h*. Obtivemos para as configurações paralelas ao plano do grafeno o mesmo valor de energia de ligação de -0,17 eV.

Tabela 7: Tabela mostrando as energias de ligação E_{lig} , sua distância a folha de grafeno e a variação da carga eletrônica do átomo adsorvido.

Sítio	E_{lig} (eV)	D_{Gr-I_2} (Å)	D_{I-I} (Å)	ΔQ (e^- /cél. unit.)
t	-0,29	2,97	2,71	0,03
h	-0,21	3,19	2,70	0,02
b	-0,28	3,02	2,71	0,03
tt	-0,17	3,37	2,72	0,05
hh	-0,17	3,51	2,72	0,04

Na figura 36 temos as estruturas de bandas desses sistemas, onde percebemos muita semelhança entre as configurações com a molécula perpendicular ao plano (figuras 36(a), 36(b) e 36(c)) e entre as configurações paralelas ao plano (figuras 36(d) e 36(e)). Praticamente não há deslocamento do nível de Fermi, se compararmos com as bandas do grafeno

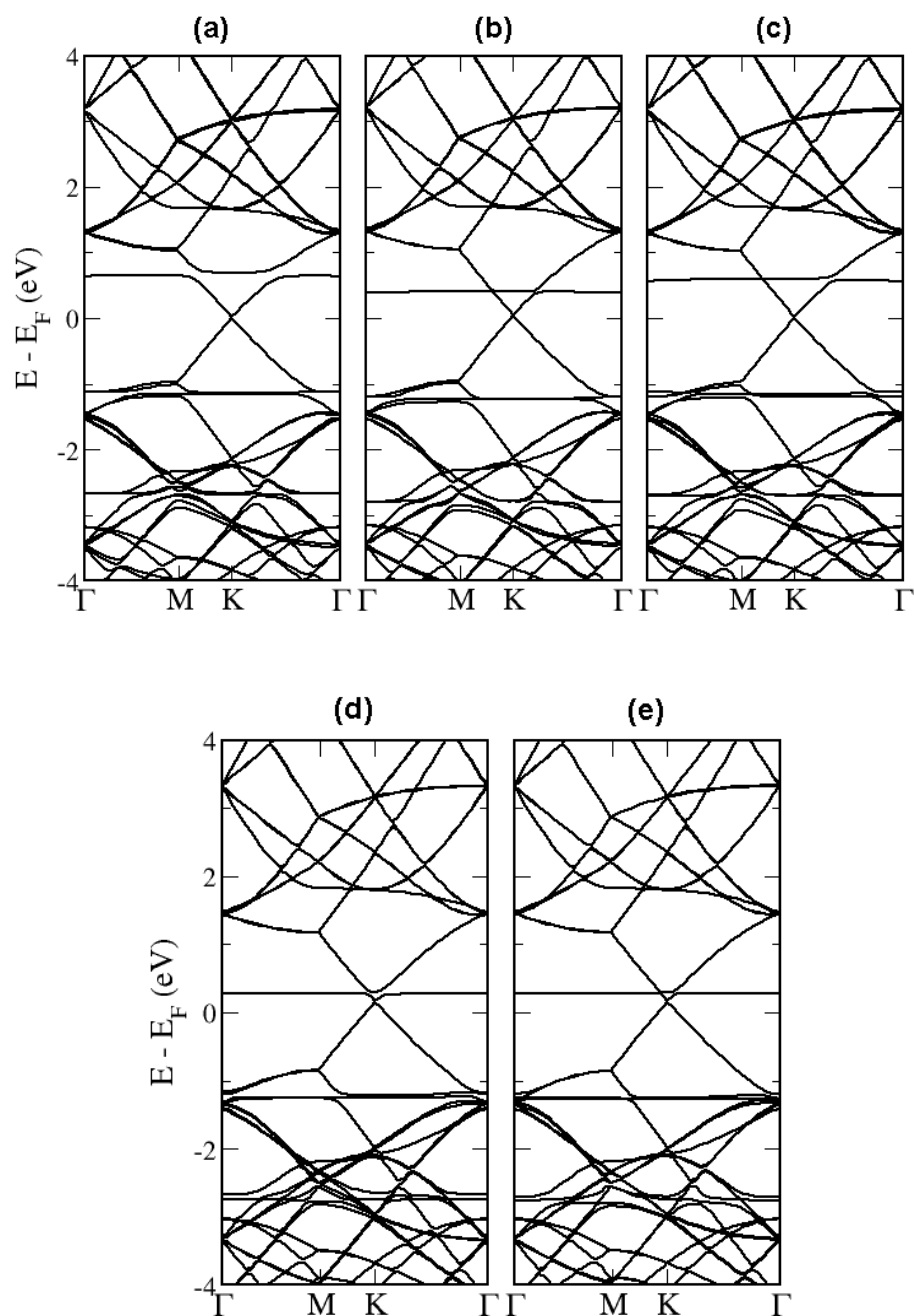


Figura 36: Estrutura de bandas das diferentes geometrias de adsorção do I_2 na superfície do grafeno: (a)eixo da molécula perpendicular a superfície e sobre um átomo de C, t ; (b)eixo perpendicular e sobre o centro de um hexágono; (c)eixo perpendicular e sobre uma ligação C-C, b ; (d)eixo paralelo a uma ligação C-C, tt ; (e)eixo paralelo ao plano e perpendicular a uma ligação C-C, hh .

puro, mas há a introdução de níveis sem dispersão próximos a essa região do nível de Fermi. Para a configuração t , é encontrado um nível cerca de 0,6 eV acima do nível de Fermi e outros dois níveis ocupados em 1,1 e 2,7 eV abaixo do nível de Fermi. Esses níveis adicionais são introduzido pela molécula, como é claramente visto pela projeção

de estados sobre a molécula (figura 37). Observa-se uma transferência de cargas muito pequena em todos os casos, da ordem de $0,03 e^-/\text{cél. unit.}$ para a o sítio t , o que justifica o não deslocamento do nível de Fermi quando comparado ao grafeno puro (a transferência para os demais sistemas pode ser visto na tabela 7). Essa fraca interação da molécula de iodo com o grafeno ocorre devido ao compartilhamento dos elétrons desemparelhados de cada átomo de iodo entre os próprios átomos da molécula, formando assim, uma ligação covalente, o que torna a molécula bem mais estável.

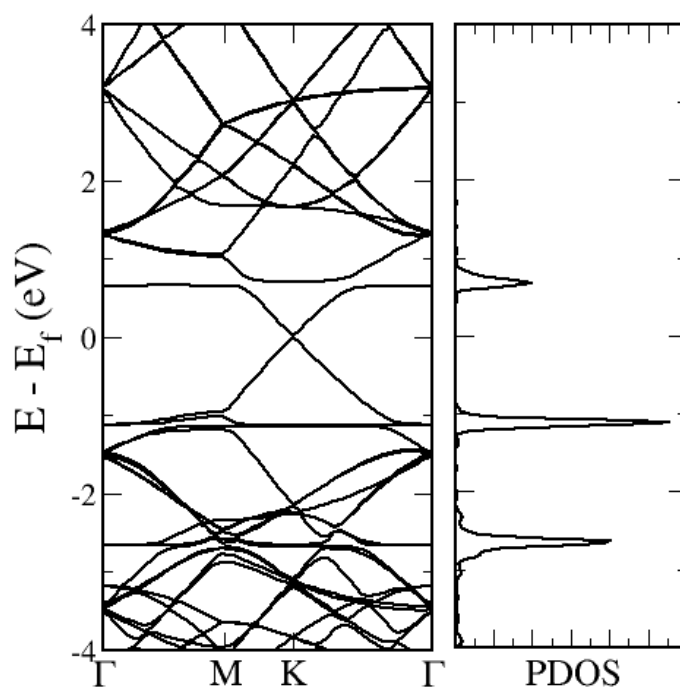


Figura 37: Estrutura de bandas da adsorção da molécula de iodo no grafeno sobre o sítio t (à esquerda) e densidade de estados projetada sobre a molécula de I_2 (à direita).

4.4 Comparação

No caso do átomo de cloro percebemos uma notória predileção pelo sítio h , o que concorda com cálculos realizados para a adsorção do átomo de bromo na superfície de nanotubos [74] já que esses são sistemas bem parecidos. Essa predileção não é vista no caso o átomo de iodo, nesse caso para todas as configurações estudadas pouca diferença estrutural e energética foi observada. O átomo de cloro apresentou uma estabilidade na superfície do grafeno bem maior que o iodo, com uma diferença na energia de ligação da ordem de $0,5 \text{ eV}$ e $\sim 1 \text{ \AA}$ mais próximo do grafeno. Outro ponto interessante a ser observado é o surgimento de polarização de spin quando os átomos de cloro e iodo são adicionados ao sistema, fato que não ocorre com os metais alcalinos.

Ao contrário do átomo de iodo, quando a molécula de iodo é adsorvida na superfície do grafeno não se observa polarização de spin. A interação com o grafeno é bem mais fraca que a do átomo isolado, devido a interação I-I, a qual também é responsável por uma fraca (quase nula) transferência de carga do grafeno para a molécula. Seguindo a mesma tendência do átomo de iodo a molécula de iodo não apresenta predileção por um sítio específico da superfície do grafeno, no entanto, apresentou uma maior estabilidade quando adsorvida com ao grafeno com seu eixo perpendicularmente ao plano da superfície do grafeno.

CONCLUSÃO

A fim de investigarmos a interação de metais alcalinos e halogênios na superfície do grafeno, realizamos cálculos de primeiros princípios, utilizando-se da teoria do funcional da densidade, pseudopotenciais suaves de norma conservada de Troullier-Martins e funções de onda de um elétron expressas como combinação linear de pseudo-orbitais atômicos numéricos de alcance finito. Onde todos esses métodos foram implementados no código computacional SIESTA.

Nossos cálculos mostraram que os metais alcalinos (lítio, sódio e potássio) têm uma maior estabilidade quando adsorvidos sobre um hexágono do grafeno, sendo o átomo de lítio o que apresentou a menor distância à superfície do grafeno (1,74 Å) e o potássio a maior (2,59 Å). Esses átomos apresentaram forte energia de ligação com o grafeno, se encontrado entre -1,47 e -1,03 eV (aqui o sinal negativo quer dizer apenas que esse é um sistema ligado), e cuja intensidade segue a ordem $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$. Essa ordem pode ser explicada assumindo-se que essa interação é do tipo cátion- π , onde a polarização (induzida) e a interação eletrostática são as maiores fontes de atração [67, 69].

A presença dos metais alcalinos na superfície do grafeno provoca significativas modificações em sua estrutura eletrônica. O nível de Fermi sofre um deslocamento positivo (quando comparado ao grafeno puro), devido a grande transferência de cargas dos metais alcalinos para o grafeno, da ordem de 0,65-0,85 $e^-/\text{cél. unit.}$. Isso faz com que o grafeno, que antes era um semicondutor de *gap* nulo, passe a ser um condutor.

Fizemos um cálculo para analisar uma possível saturação de cargas na superfície do grafeno à medida que átomos de lítio foram adsorvidos na sua superfície. Verificamos, então, que esse sistema tem uma tendência a sofrer saturação de cargas, de forma que, a partir de um determinado número de átomos de lítio, a introdução de novos átomos não ira aumentar de forma significativa a quantidade de carga transferida para o grafeno. Como os átomos da família de metais alcalinos apresentam propriedades semelhantes, este resultado pode ser estendido para os demais átomos de metais alcalinos.

No caso dos halogênios estudados, o cloro apresentou uma energia de ligação como o grafeno (0,98 eV) bem maior que a apresentada pelo iodo (0,42 eV). O que era esperado,

pois o cloro é conhecidamente mais reativo que o iodo. O átomo de cloro mostrou-se ter uma predileção por um sítio (como no caso dos metais alcalinos), estando mais estável sobre um átomo do grafeno a uma distância de 2,5 Å. O iodo apresentou distâncias e energias de ligação bem próximas para todos os sítios estudados, de forma que não apresenta predileção por um sítio específico. Sua distância de estabilidade da superfície do grafeno é da ordem de 3,2 Å, a qual é uma distância característica de uma interação tipo Van der Walls.

Do ponto de vista eletrônico, a introdução desses átomos halogênicos provocou consideráveis modificações no grafeno, como a polarização de spin do sistema e um deslocamento negativo do nível de Fermi (comparativamente ao grafeno puro). Esse deslocamento é causado por uma considerável transferência de carga (0,37 e 0,27 e^- /cél. uni., respectivamente, para o Cl e o I) do grafeno para os átomos halogênicos.

Interessados em uma possível formação de *clusters* desses átomos na superfície do grafeno, iniciamos um estudo da interação entre a molécula de iodo e o grafeno. Percebemos que essa molécula interage bem mais fracamente que o iodo atômico. Isso se deve ao fato de que os elétrons desemparelhados da camada de valência de cada átomo de iodo são compartilhados entre os dois átomos formando-se uma ligação covalente e fazendo com que a molécula seja mais estável que o átomo. Estudamos diversas configurações estruturais para a adsorção dessa molécula na superfície do grafeno e, apesar de não apresentar um sítio bem definido de maior estabilidade como no caso do átomo, constatamos que há uma maior estabilidade quando ela é adsorvida com seu eixo perpendicular ao plano do grafeno. Praticamente não se percebe a transferência de cargas nesse sistema e, diferentemente do átomo de iodo, não é percebido polarização de spin.

Esses sistemas se mostraram bastante interessantes e de possível aplicação tecnológica, pois a grande transferência de cargas tanto do grafeno como para o grafeno pode ser utilizada na construção de baterias. E a modificação da estrutura eletrônica do grafeno quando na presença desses átomos pode ser de alguma forma empregada em algum dispositivo eletrônico.

Por fim, esse é apenas o começo de um trabalho o qual pretendemos ampliar e passar a estudar o comportamento desses átomos com dupla camada de grafeno e também, como já foi dito, uma possível formação de *clusters* desses átomos tanto com uma como com duas camadas de grafeno.

Referências

- 1 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- 2 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 3 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- 4 BARROS, E. B. *Propriedades das Espumas Gráficas e dos Nanotubos de Carbono*. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, 2006.
- 5 YANG, R. T. *Chemistry and Physics of Carbon*. New York: Marcel Dekker, 1984.
- 6 KROTO, H. W. et al. c_{60} - buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- 7 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. New York, NY, San Diego, CA: Academic Press, 1996.
- 8 WAGNER, H. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. [S.l.: s.n.].
- 9 BELLUCCI, S. Carbon nanotubes: physics and applications. *Physica Status Solidi (c)*, v. 2, n. 1, p. 34–47, 2005.
- 10 CHAE, H. G.; KUMAR, S. Rigid-rod polymeric fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 1, p. 791–802, 2006.
- 11 DEMCZYK, B. G. et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes microstructure and processing. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, v. 334, n. 1-2, p. 173–178, 2002.
- 12 MEO, M.; ROSSI, M. Prediction of young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Compos. Sci. Technol.*, v. 66, n. 11-12, p. 1597–1605, 2006.
- 13 SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R. Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, v. 26, n. 3, p. 145–249, 2001.
- 14 DEKKER, C. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Phys. Today*, v. 52, n. 5, p. 22–28, 1999.
- 15 SAITO, R. et al. Electronic-structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, n. 18, p. 2204–2206, 1992.

- 16 HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors - graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, n. 10, p. 1579–1581, 1992.
- 17 MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, n. 5, p. 631–634, 1992.
- 18 LANDAU, L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 11, p. 26–35, 1937.
- 19 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Statistical Physics Part I*. Oxford: Pergamon, 1980.
- 20 PEIERLS, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. Inst. Henri Poincare*, v. 5, p. 177–222, 1935.
- 21 PEIERLS, R. E. Bemerkungen über umwandlungstemperaturen. *Helvetica Physica Acta*, v. 7, p. 81–83, 1934.
- 22 MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007.
- 23 MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, v. 17, n. 22, p. 1133–1136, 1966.
- 24 MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, v. 176, n. 1, p. 250–254, 1968.
- 25 VENABLES, G. D. T. S. J. A.; HANBUCKEN, M. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, v. 47, n. 4, p. 399–459, 1984.
- 26 ZINKEALLMANG, M.; FELDMAN, L. C.; GRABOW, M. H. Clustering on surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, v. 16, n. 8, p. 377–463, 1992.
- 27 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.*, v. 51, n. 1, p. 1–186, 2002.
- 28 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals america. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.
- 29 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- 30 HEROLD, A. Recherches sur les composes d'insertion du graphite. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, v. 187, n. 7-8, p. 999–1012, 1955.
- 31 JUZA, R.; WEHLE, V. Lithium-graphit-einlagerungsverbindungen. *Naturwissenschaften*, v. 52, n. 20, p. 560, 1965.
- 32 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.*, v. 30, n. 2, p. 139–326, 1981.
- 33 DAHN, J. R. et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, v. 270, n. 5236, p. 590–593, 1995.

- 34 FISCHER, J. E. Storing energy in carbon nanotubes. *Chem. Innov.*, v. 30, n. 10, p. 21–27, 2000.
- 35 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. New York: World Scientific, 1998.
- 36 GAO, B. et al. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. *Chem. Phys. Lett.*, v. 307, n. 3-4, p. 153–157, 1999.
- 37 GAO, B. et al. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 327, n. 1-2, p. 69–75, 2000.
- 38 SHIMODA, H. et al. Lithium intercalation into etched single-wall carbon nanotubes. *Physica B*, v. 323, n. 1-4, p. 133–134, 2002.
- 39 SHIMODA, H. et al. Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes: Storage capacity and electronic properties. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, n. 1, p. 015502, 2002.
- 40 CHEN, P. et al. High h₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, v. 285, n. 5424, p. 91–93, 1999.
- 41 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.
- 42 POPLE, J. A. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, n. 5, p. 1267–1274, 1999.
- 43 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, v. 13, n. 3B, p. B864, 1964.
- 44 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 45 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.
- 46 BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, 1982.
- 47 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, v. 43, n. 11, p. 8861–8869, 1991.
- 48 ZUNGER, A.; COHEN, M. L. 1st-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism - development and application to atoms. *Phys. Rev. B*, v. 18, n. 10, p. 5449–5472, 1978.
- 49 BYLANDER, D. M.; KLEINMAN, L. Abinitio (GaAs)₃(AlAs)₃ (001) superlattice calculations - band offsets and formation enthalpy. *Phys. Rev. B*, v. 36, n. 6, p. 3229–3236, 1987.
- 50 KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, n. 9, p. L189–L194, 1980.

- 51 DUIJNEVELDT, F. B. van; RIJDT, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de; LENTHE, J. H. van. State of the art in counterpoise theory. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 7, p. 1873–1885, Nov 1994.
- 52 SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.-Condes. Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.
- 53 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
- 54 KHANTHA, M. et al. Interaction of lithium with graphene: An ab initio study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, n. 12, p. 125422, Sep 2004.
- 55 HU, Z. P.; IGNATIEV, A. Lithium adsorption on the graphite (0001) surface. *Phys. Rev. B*, v. 30, n. 8, p. 4856–4859, 1984.
- 56 FERRALIS, N. et al. Low-energy electron diffraction study of potassium adsorbed on single-crystal graphite and highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B*, v. 70, n. 24, p. 245407, 2004.
- 57 BREITHOLTZ, M. et al. Condensation of na metal on graphite studied by photoemission. *Phys. Rev. B*, v. 67, n. 23, p. 235416, 2003.
- 58 SANDELL, A. et al. Nature of the ns-derived states for an isolated alkali atom on a surface. *Surf. Sci.*, v. 429, n. 1-3, p. 309–319, 1999.
- 59 OSTERLUND, L.; CHAKAROV, D. V.; KASEMO, B. Potassium adsorption on graphite(0001). *Surf. Sci.*, v. 420, n. 2-3, p. 174–189, 1999.
- 60 SANDELL, A. et al. Bonding of an isolated k atom to a surface: Experiment and theory. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, n. 26, p. 4994–4997, 1997.
- 61 RYTKONEN, K.; AKOLA, J.; MANNINEN, M. Sodium atoms and clusters on graphite by density functional theory. *Phys. Rev. B*, v. 69, n. 20, p. 205404, 2004.
- 62 LOU, L.; OSTERLUND, L.; HELLSING, B. Electronic structure and kinetics of k on graphite. *J. Chem. Phys.*, v. 112, n. 10, p. 4788–4796, 2000.
- 63 ANCILOTTO, F.; TOIGO, F. 1st principles study of potassium adsorption on graphite. *Phys. Rev. B*, v. 47, n. 20, p. 13713–13721, 1993.
- 64 ZHU, Z. H.; LU, G. Q.; WANG, F. Y. Why h atom prefers the on-top site and alkali metals favor the middle hollow site on the basal plane of graphite. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, n. 16, p. 7923–7927, 2005.
- 65 FAGAN, S. B. et al. Lithium intercalation into single-wall carbon nanotube bundles. *Microelectronics Journal*, v. 36, n. 3-6, p. 499–501, 2005.
- 66 KAR, T.; PATTANAYAK, J.; SCHEINER, S. Insertion of lithium ions into carbon nanotubes: An ab initio study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 45, p. 10397–10403, 2001.

- 67 RYTKONEN, K.; AKOLA, J.; MANNINEN, M. Density functional study of alkali-metal atoms and monolayers on graphite (0001). *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 75, n. 7, p. 075401, 2007.
- 68 VALENCIA, F. et al. Lithium adsorption on graphite from density functional theory calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 30, p. 14832–14841, 2006.
- 69 TSUZUKI, S. et al. The origin of the cation/ π interaction: The significant importance of the induction in Li^+ and Na^+ complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 4, p. 769–773, 2001.
- 70 NAKASHIMA, S. et al. Raman scattering of iodine intercalated c-60 crystals. *Chem. Phys. Lett.*, v. 268, n. 5-6, p. 359–364, 1997.
- 71 WERNER, H.; WESEMANN, M.; SCHLÖGL, R. Electronic structure of $\text{C}_{60}(\text{I}_2)_{1.88}$: a photoemission study. *Europhys. Lett.*, v. 20, n. 2, p. 107–110, 1997.
- 72 FAN, X. et al. Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, n. 20, p. 4621–4624, 2000.
- 73 LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 84. ed. [S.l.]: CRR Press, 2004.
- 74 PARK, N. et al. Band gap sensitivity of bromine adsorption at carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 403, n. 1-3, p. 135–139, 2005.