

**Estudo da interação grafeno-moléculas de água: dopagem, defeitos,
rehibridizações e novos materiais**

Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Belo Horizonte/2011

**Estudo da interação grafeno-moléculas de
água: dopagem, defeitos, reibridizações e
novos materiais**

Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio de C. Mazzoni

Dissertação de Mestrado apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GÉRIAS
como requisito parcial para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA.

Belo Horizonte

2011

"Avulsos são eles, mas não vieram para aqui como passageiros que acertam de entrar na mesma hospedaria. São pessoas de uma só família, que a obrigação do pai fez sentar à mesma mesa."

Machado de Assis

"The scientist has a lot of experience with ignorance and doubt and uncertainty, and this experience is of very great importance, I think. When a scientist doesn't know the answer to a problem, he is ignorant. When he has a hunch as to what the result is, he is uncertain. And when he is pretty darn sure of what the result is going to be, he is still in some doubt. We have found it of paramount importance that in order to progress we must recognize our ignorance and leave room for doubt. Scientific knowledge is a body of statements of varying degrees of certainty — some most unsure, some nearly sure, but none absolutely certain. Now, we scientists are used to this, and we take it for granted that it is perfectly consistent to be unsure, that it is possible to live and not know. But I don't know whether everyone realizes this is true. Our freedom to doubt was born out of a struggle against authority in the early days of science. It was a very deep and strong struggle: permit us to question — to doubt — to not be sure. I think that it is important that we do not forget this struggle and thus perhaps lose what we have gained. Herein lies a responsibility to society."

Richard P. Feynman

Folha intencionalmente em branco para inserção da folha de aprovação.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à toda minha família (principalmente meu pai, minha mãe, meus irmãos Marina, Rodrigo e João Pedro, aos meus avós Eliseu e Dionely) pelo carinho, pelo incentivo, pela paciência nos momentos difíceis e por me permitirem completar meus estudos na graduação e no mestrado. Meus sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador e amigo Mário Sérgio pela orientação segura, sempre disponível quando necessário, sempre paciente e mostrando o melhor caminho para resolver os problemas. É um exemplo pessoal e profissional que sempre tomarei como norteamento.

Aos meus amigos Estevão (Dudu), Thiago e Matheus pela amizade, companheirismo e pelos momentos de descontração que me animaram nesses últimos anos.

À Mayra pelo amor, incentivo e muita paciência nesse último ano.

Aos meus amigos do departamento de Física: Júnior, Lígia, Mangos, Rapaiz (Felipe), Thiago, Ana Cristina, Alexandre, Adriano, Longuinhos, Grasiano, Ana Paula (Alves e Loira), Pedro Pesce, Regiane, Jenaína, Lidinha, Wendell, Daniel Bretas, Gustavo Gazzola, Mônica (também pelo café de primeira!), Jean, Clyffe... enfim, a todos que sempre me incentivaram e me ajudaram nessa caminhada, tanto em discussões muito animadas sobre Física quanto em um papo descontraído na sala do café.

Aos professores, amigos e colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica, meu muito obrigado pela ajuda quando foi necessária, pelas discussões sobre Física e o bom andamento do laboratório. Também gostaria de fazer um agradecimento especial ao (agora professor) Eduardo Diniz pela amizade e pela grande contribuição que fez à minha formação, me ensinando a entender e criar scripts, usar programas importantes para a análise de resultados e de maneira geral complementando meus conhecimentos de computação e Física (principalmente).

Gostaria de agradecer a todo o pessoal do CDTN no Laboratório de Física Aplicada pois fiz estágio lá durante a graduação. Principalmente ao Max pela orientação e exemplo de profissionalismo e caráter. O estágio foi fundamental para minha formação.

Aos professores Marcos Pimenta, Paulo Sérgio Guimarães e Ronald Dickman. Muito obrigado pela dedicação na sala de aula e exemplo profissional.

À Shirley, Clarice e Beth pela dedicação e excelente trabalho junto à Biblioteca.

Aos funcionários do Departamento e estagiários, muito obrigado.

Não menos importante, agradeço à UFMG e ao CNPq pela bolsa de estudo.

Resumo

Neste trabalho investigamos a interação de grafeno (mono e bicamada) com moléculas de água que normalmente são encontradas formando uma camada sobre o material. Em um primeiro trabalho, estudamos a interação através de simulações de dinâmica molecular baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Mostramos que a camada de água é capaz de dopar o grafeno, e que este efeito depende sensivelmente da pressão externa. Em seguida, investigamos possíveis estados intermediários da formação do chamado diamondol, isto é, a estrutura originada quando uma bicamada de grafeno sofre rehibridização na presença de grupos hidroxila, gerando um material com ligações carbono-carbono do tipo sp^3 . Investigamos qual deve ser a porcentagem de cobertura de grupos hidroxila e sua influência na estabilidade e respectivas mudanças nas propriedades eletrônicas. Mostramos que linhas de defeito podem se formar no grafeno se a cobertura de hidroxilas for menor que a ideal para a formação do diamondol. Essas linhas são capazes de justificar resultados experimentais baseados na aplicação de pressão em grafeno bicamada através de sondas de microscopia de força atômica (AFM). Finalmente, estudamos as propriedades eletrônicas de nanotubos formados a partir do diamondol. Mostramos que elas podem ser moduladas pela aplicação de campos elétricos transversais. Todo o estudo foi realizado através do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade da forma como implementado no programa SIESTA.

Palavras-chave: grafeno, água, Teoria do Funcional da Densidade

Abstract

In this work we investigate the interaction of graphene (mono and bilayer) with water molecules which are usually found forming a layer on top of the material. In a first work, we study the interaction by means of molecular dynamics simulations based on the Density Functional Theory (DFT). We show that the water layer is able to dope the graphene, and that this effect depends substantially on the external pressure. Next, we investigate possible intermediate states in the formation of the so-called diamondol, that is, the structure originated when a graphene bilayer suffers rehybridization in the presence of hydroxyl groups, generating a material with sp^3 carbon-carbon bonds. We investigate which should be the coverage percentage of hydroxyl groups and its influence in the stability and respective changes in the electronic properties. We show that the defect lines may be formed in graphene if the hydroxyl coverage is less than the ideal to form the diamondol. These lines are able to justify experimental results based on the application of pressure on bilayer graphene by means of Atomic Force Microscope (AFM) tips. Finally, we study the electronic properties of nanotubes formed from diamondol. We show that they may be modulated by the application of transverse electric fields. All the study was performed by means of the DFT formalism as implemented in the SIESTA program.

Keywords: graphene, water, Density Functional Theory

Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina do grafite	15
2.2	Célula convencional, base de vetores e zona de Brillouin para o grafeno. . .	16
2.3	Dispersão eletrônica do grafeno.	17
2.4	Dispersão eletrônica da bicamada de grafeno.	18
2.5	<i>Zone folding</i> para nanotubos de carbono.[6]	19
2.6	Microscopia eletrônica do transmissão de nanotubos de carbono.[5]	19
2.7	Variação da frequência de oscilação da sonda em função da força aplicada.[7]	20
2.8	Geometria do diamondol: vistas lateral e superior	20
2.9	Estrutura de bandas para o diamondol. O tamanho da célula e a zona de Brillouin são análogos aos mostrados na figura 2.2.	21
2.10	Densidade de estados para o diamondol.	21
2.11	Os gráficos (a), (b) e (c) representam distâncias de 10,09 Å, 14,41 Å e 25,02 Å respectivamente. De cima para baixo está representado o perfil (em função da coordenada z) da densidade de moléculas, da densidade eletrônica e do número de ligações de hidrogênio.[9]	23
2.12	Mudança da resistividade em um sensor de gás feito de grafeno.[11]	23
3.1	Cálculo auto-consistente	34
3.2	Pseudopotencial para o átomo de Carbono para os orbitais $l=0$ e $l=1$, quando r_c vale 1,25 Å.	36
3.3	Pseudo-funções de onda para o Carbono	37
4.1	Funções de distribuição radial para água em diferentes densidades	47
4.2	Quadros de dinâmica. Cada um apresenta altura da camada de água variável.	49
4.3	Visão lateral de algumas células com altura variável.	49
4.4	Única camada de água na vista superior. Grafeno removido para melhor visualização.	50
4.5	Funções de distribuição da água pressionada sobre o grafeno.	51
4.6	Carga transferida em função da altura da camada de água.	51
4.7	Dispersão do grafeno monocamada e na presença de água sob pressão. O grafeno é dopado como tipo p.	52

4.8	Coberturas da bicamada: vistas lateral e superior	55
4.9	Cobertura do diamondol a 25,0%. Várias configurações são mostradas. Vistas lateral e superior	55
4.10	Estrutura de bandas de algumas coberturas de bicamada	56
4.11	Linhas de defeito em bicamada sob pressão	57
4.12	Efeito da pressão na estrutura da bicamada	58
4.13	Cobertura a 37,5% e pressão 15,3 GPa	59
4.14	Efeito da pressão estrutura com linha de defeito simples	60
4.15	Estrutura de bandas no cálculo de pressão de uma linha de -OH. Nesse caso específico usamos uma célula unitária da mesma simetria da célula unitária do grafeno. A primeira zona de Brillouin é um hexágono, e o ponto K é um dos vértices.	60
4.16	Nanotubo diamondol: vistas frontal e em perspectiva.	62
4.17	Estrutura de banda do nanotubo diamondol	62
4.18	Densidade de estados locais para o nanotubo diamondol. Spin α em azul e spin β em vermelho.	63
4.19	Aplicação de campo elétrico transversal no nanotubo diamondol. Foram feitas cálculos com bases DZ e DZP, consistentes entre si. Nas figuras mostramos os resultados de base DZ.	64

Lista de Tabelas

4.1	Comparação entre diversos parâmetros da água	48
4.2	Valores dos parâmetros de ajuste da carga transferida.	50

Sumário

1	Introdução	13
2	Materiais de carbono e derivados	15
2.1	Formas alótropas	15
2.2	Grafeno	16
2.2.1	Nanotubos de carbono	18
2.3	Rehibridização de multicamadas de grafeno sob pressão: o diamondol . . .	19
2.4	Interação água-grafeno	22
3	Metodologia	26
3.1	O problema de muitos corpos	27
3.2	Os métodos de Hartree e Hartree-Fock	28
3.3	Teoria do funcional da densidade	29
3.4	O <i>ansatz</i> de Kohn-Sham	31
3.5	O funcional de <i>Exchange</i> -Correlação	33
3.6	Cálculo auto-consistente	34
3.7	Cálculo de forças	35
3.8	Teoria do Pseudopotencial	35
3.9	A implementação <i>SIESTA</i>	37
3.10	Dinâmica molecular	39
3.10.1	Algoritmo de Verlet e velocidade-Verlet	39
3.10.2	Termostato de Nosé	41
4	Resultados e discussão	46
4.1	A interação grafeno monocamada-moléculas de água	46
4.1.1	Dinâmica molecular da água	46
4.1.2	Dinâmica molecular grafeno monocamada-moléculas de água	48
4.2	Interação de grupos hidroxila com bicamadas de grafeno sob pressão	53
4.2.1	Modelo computacional	54
4.2.2	Linhas de defeito	56
4.2.3	De volta ao experimento	57

4.3	Nanotubo diamondol	61
4.3.1	Modelo computacional e propriedades do nanotubo diamondol . . .	61
4.3.2	Modulação das propriedades eletrônicas	62
5	Conclusão	66

Capítulo 1

Introdução

O estudo de nanoestruturas é o foco principal deste trabalho. Grande parte do esforço atual da comunidade científica envolvida em ciências dos materiais está em produzir, caracterizar e modificar as propriedades eletrônicas de uma dessas nanoestruturas em particular, o grafeno. Esta dissertação trata dessa questão através da investigação da interação entre moléculas de água e grafeno. Ela está organizada da maneira apresentada a seguir.

No capítulo 2 faremos uma revisão de trabalhos publicados nos últimos anos, e mostramos as contribuições para o entendimento de vários aspectos do grafeno e de modificações no grafeno em presença de moléculas de água. Os trabalhos são relacionados a propriedades estruturais, modificações na estrutura de bandas do grafeno, efeitos de pressão e suas consequências na produção de novos materiais.

O capítulo 3 é devotado à resolução do problema de muitos elétrons. É realizado um estudo acerca dos formalismos e aproximações mais utilizados. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é introduzida e seus teoremas estabelecidos. O programa de cálculos que utilizamos, chamado SIESTA, é apresentado. Nesse programa estão implementadas rotinas de otimização de estruturas e dinâmica molecular. Discutimos essas rotinas e explicamos o formalismo de Nosé, usado para modelar o banho térmico.

Apresentamos os resultados no capítulo 4, e eles podem ser divididos em três partes: a influência de moléculas de água na monocamada de grafeno, o estudo da interação de grupos -OH com bicamadas de grafeno sob pressão e, finalmente, a proposta de um novo material, o nanotubo diamondol. Na primeira parte conduzimos um estudo de dinâmica molecular a fim de mostrar como a água possui sua estrutura modificada sob pressão. A essa modificação podemos associar uma transferência de carga entre a folha de grafeno e a água. Foi possível obter uma relação entre a carga transferida e a altura da camada de água, com isso propusemos um sensor de pressão feito com grafeno. Na segunda parte, partimos de resultados experimentais acerca da injeção de carga em multicamadas de grafeno sob pressão para sugerir a formação de linhas de reibridização entre os planos de carbono. Em uma cobertura ideal, essas estruturas coincidem com o diamondol, que

será apresentado na revisão bibliográfica. Na última parte é feita a proposta do nanotubo diamondol, que apresenta efeito de transição semiconductor-metal na presença de campos elétricos externos.

No capítulo 5 apresentamos as conclusões do trabalho.

Nota: Ao final de cada capítulo está associada a sua respectiva bibliografia.

Capítulo 2

Materiais de carbono e derivados

2.1 Formas alótropas

O Carbono é um dos elementos mais importantes presentes em nosso planeta. Toda forma de vida que conhecemos é feita de carbono. A palavra vem do Latim *carbo* e significa carvão. Obviamente, a madeira e o carvão gerado por ela foram as primeiras formas de carbono a ser utilizadas pelo homem para gerar fogo e calor.

Mais tarde, outras substâncias, como o grafite, foram incorporadas ao nosso uso. Por volta do século XIV, as primeiras minas de grafite foram descobertas na Europa e o "mineral escuro" passou a ser útil para marcação de animais, por exemplo. Pouco tempo depois, o grafite foi trabalhado e surgiram os primeiros lápis. A partir daí vários outros usos na indústria começaram. Para entendermos um pouco mais sobre a Física do grafite, temos de saber da sua estrutura cristalina.

O grafite é composto por várias camadas de carbono, nas quais cada átomo faz parte de uma rede hexagonal, assim como um favo de mel. A distância entre átomos é de $1,42 \text{ \AA}$ e entre planos $3,35 \text{ \AA}$, representados na figura 2.1. O grafite é apenas uma das formas alótropas de carbono. Ainda existem diamante, fulereno, nanotubo e o grafeno.

O diamante é um mineral bastante conhecido e de propriedades mecânicas muito interessantes pois é um dos cristais mais duros encontrados na natureza. É usado tanto

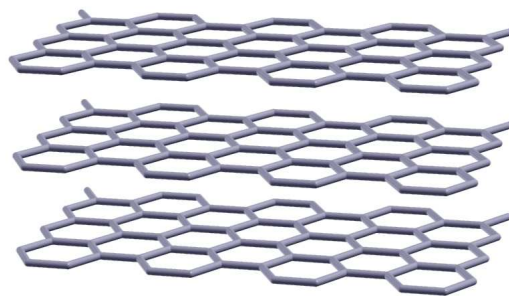


Figura 2.1: Estrutura cristalina do grafite

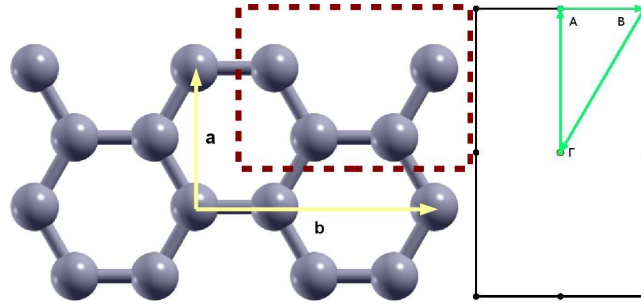


Figura 2.2: Célula convencional, base de vetores e zona de Brillouin para o grafeno.

para fazer jóias como para brocas de perfuração e materiais abrasivos. As propriedades eletrônicas dos dois são bem diferentes devido às suas estruturas. O grafite apresenta um caráter metálico e o diamante um *gap* indireto de aproximadamente 5,5 eV entre as bandas de valência e condução.

Temos ainda os fulerenos e os nanotubos de carbono. Esses últimos foram descobertos há menos de 20 anos e apresentam propriedades interessantes. A baixa dimensionalidade desses objetos é fator marcante nas suas propriedades: o fulereno pode ser considerado um ponto, zero dimensional, e o nanotubo como unidimensional. Para prosseguir devemos compreender as propriedades de uma única camada de grafite, chamada grafeno.

2.2 Grafeno

No fim de 2010, o prêmio Nobel foi concedido a Andre K. Geim e Konstantin Novoselov[1] por produzir, isolar, identificar e caracterizar o grafeno, o primeiro cristal bidimensional com um átomo de espessura já encontrado. O grafeno foi estudado teoricamente em 1947 no trabalho de Wallace[2] a respeito do grafite. Porém, foram necessários 57 anos para que o material fosse isolado e suas propriedades medidas.

Na figura 2.2 vemos a sua geometria. Existem várias maneiras de se definir uma base que represente um material cristalino. Dependendo do problema em mãos a célula unitária não é a mais apropriada. Nos casos que serão apresentados, a célula convencional do grafeno a ser usada é de base ortogonal e não oblíqua, como é feito usualmente. Na mesma figura 2.2 podemos estabelecer uma nova base¹ com o seguintes parâmetros para os vetores de base \mathbf{a} e \mathbf{b} :

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= (0, \sqrt{3}l) \\ \mathbf{b} &= (3l, 0)\end{aligned}$$

¹Com a mudança de base temos de alterar a quantidade de átomos da base para que o espaço seja completamente representado.

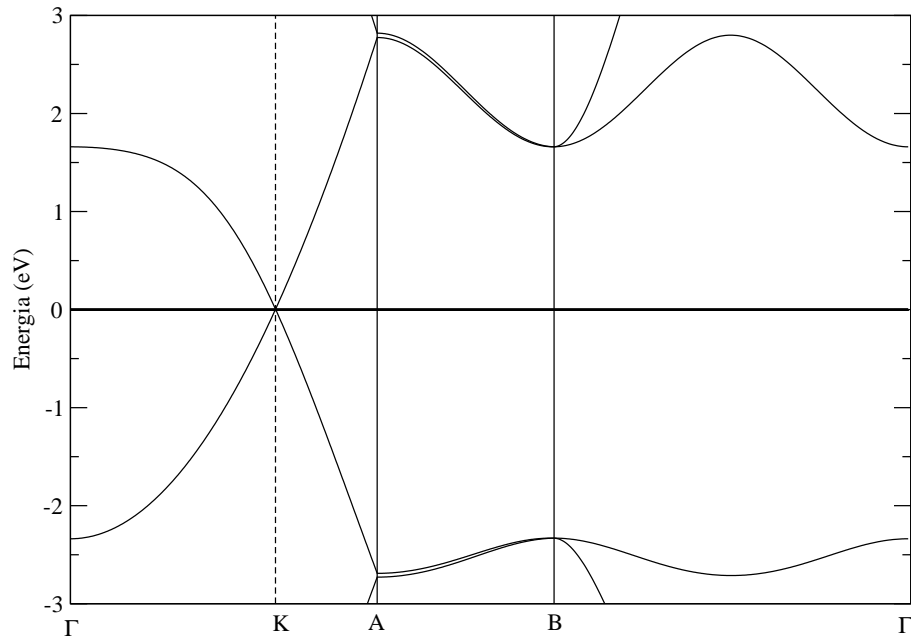


Figura 2.3: Dispersão eletrônica do grafeno.

na qual l refere-se ao comprimento da ligação carbono-carbono no plano. Com essa nova base, teremos novos vetores da zona de Brillouin que são dados por:

$$\mathbf{k}_a = \frac{2\pi}{l} \left(0, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\mathbf{k}_b = \frac{2\pi}{l} \left(\frac{1}{3}, 0 \right)$$

Nessa nova representação o ponto K estará em um local diferente do usual. Como a simetria hexagonal não existe mais, pode-se mostrar que ele estará na direção de \mathbf{k}_a entre o ponto Γ e o ponto A, aqui definido na figura 2.2. As dispersões do grafeno e do grafeno bicamada apresentarão simetrias diferentes como pode-se ver nas figuras 2.3 e 2.4. Agora veremos algumas propriedades relativas ao grafeno.

Uma das propriedades físicas mais importantes é a resistência mecânica. A força necessária para romper as ligações de carbono no plano do grafeno chegam a ser 100 vezes maiores que as do melhor aço já feito[3]. Essa incrível propriedade confere ao grafeno grande resistência a ser rasgado. Assim, experimentos recentes com microscopia de força atômica permitiram usar o grafeno como sonda para o estudo de água sobre mica[4] e identificar as primeiras camadas de água adsorvidas. Com esse novo experimento, o estudo de superfícies úmidas pode ser melhorado bastante pois a sonda não é "molhada".

Outra importante característica advém das propriedades eletrônicas. O grafeno é um material com altíssima condutividade elétrica (inclusive à temperatura ambiente), tendo uma dispersão linear próximo ao nível de Fermi. Essa característica despertou grande interesse de toda a comunidade científica pois é equivalente a tratar os elétrons como se

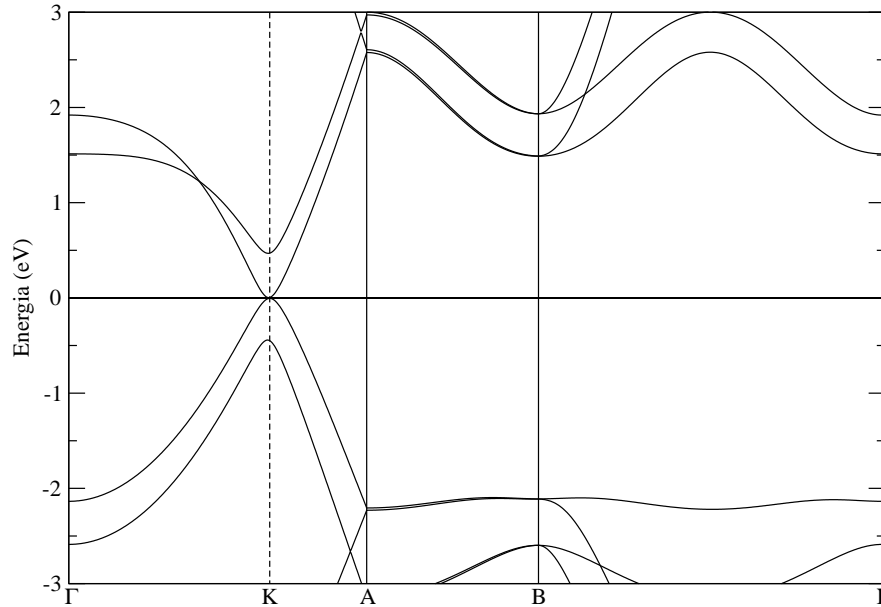


Figura 2.4: Dispersão eletrônica da bicamada de grafeno.

fossem partículas relativísticas de massa nula.

O caráter metálico do grafeno é bastante interessante, mas gerar um *gap* de forma a controlar melhor suas propriedades tem sido um alvo de estudos. Existem várias maneiras de se fazer isso. Pode-se cortar o grafeno de modo a fazer nanofitas e devido à efeitos de tamanho finito, estados de borda geram pequenos *gaps*. Outra maneira é empilhar camadas de grafeno. A bicamada, com um potencial aplicado perpendicularmente, pode se tornar um semicondutor, por exemplo. Grande parte do trabalho sobre caracterização do grafeno já foi realizado. A meta principal da comunidade agora está em como modificar esse fantástico material para podermos aplicá-lo na nossa vida cotidiana.

2.2.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram primeiramente identificados por Iijima[5] e diversas propostas de estudo, caracterização e modificações já foram realizadas nesse material unidimensional. Sabemos que as propriedades eletrônicas do nanotubo de carbono dependem exclusivamente da sua quiralidade, de forma que os tubos podem ser metálicos ou semicondutores. A estrutura de bandas dos nanotubos pode ser entendida como um corte na dispersão do grafeno. Se o corte da zona de Brillouin, ou *zone folding*, for feito de maneira a cruzar o ponto de Dirac, o nanotubo será metálico e, caso contrário, semicondutor. Na figura 2.5 vemos o *zone folding* para nanotubos metálicos e semicondutores. Deve-se lembrar que o *zone folding* é uma aproximação para determinados diâmetros de tubos. Tubos menores, que apresentam efeitos de curvatura, apresentam caráter metálico.

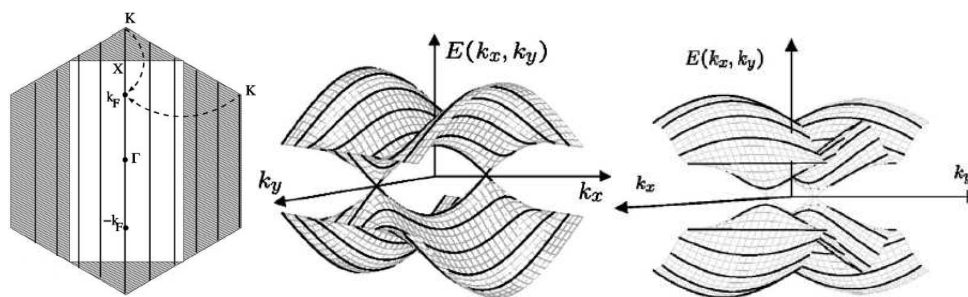


Figura 2.5: *Zone folding* para nanotubos de carbono.[6]

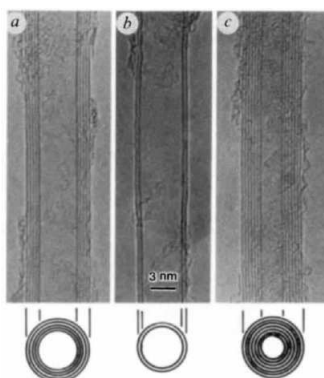


Figura 2.6: Microscopia eletrônica do transmissão de nanotubos de carbono.[5]

2.3 Rehibridização de multicamadas de grafeno sob pressão: o diamondol

Um outro tipo de proposta, realizada no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física - UFMG, foi a de estudar o efeito da pressão local no grafeno de modo a modificar sua estrutura[7]. O experimento consiste em pressionar mono e bicamadas de grafeno através da técnica de Microscopia de Força Atômica, e monitorar o comportamento através de Microscopia de Força Elétrica. Foi observado que somente a pressão não era capaz de realizar modificações no grafeno.

De fato, através de experimentos de injeção de carga observou-se que a carga era sempre injetada no grafeno. Pode-se mostrar que a carga injetada é proporcional à variação da frequência de oscilação da sonda nesses experimentos. Porém, na bicamada ocorreu outro fenômeno como vemos na figura 2.7. A partir de um certo valor de força aplicada o material absorvia menos carga. Também foi observado que o processo era reversível. Na ausência de pressão, a bicamada voltava ao normal. Além disso, o fenômeno não ocorria se a camada de água usualmente presente sobre a amostra fosse previamente retirada através de aquecimento.

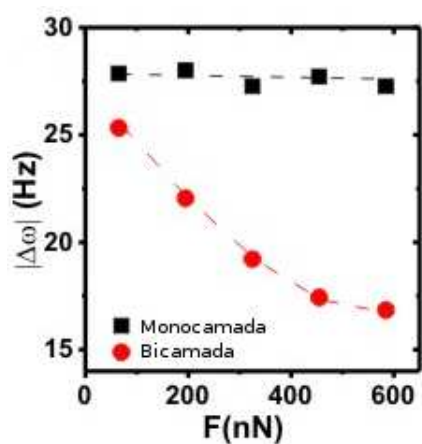


Figura 2.7: Variação da frequência de oscilação da sonda em função da força aplicada.[7]

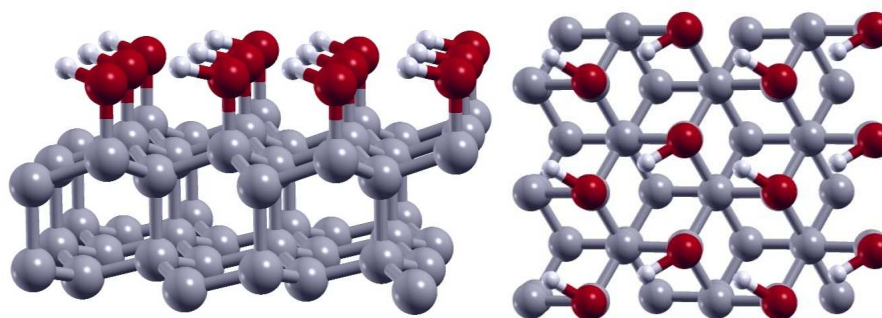


Figura 2.8: Geometria do diamantol: vistas lateral e superior

Na dissertação de mestrado de Marcos Guimarães[8], foi proposto um mecanismo de rehibridização em presença de grupos -OH que levava a um novo material e dava conta dos resultados experimentais. O modelo estabelecido para que o material se formasse é bem simples: na presença de água, a pressão local no grafeno quebra as moléculas de água e os grupos hidroxila ligam-se aos átomos de carbono do grafeno, liberando o hidrogênio restante para o ambiente. Vemos na figura 2.8 que o grafeno adquire uma corrugação tipo diamante e sua hibridização é modificada de sp^2 para sp^3 . Na camada superior as ligações carbono-carbono possuem valores de 1,49 Å e 1,56 Å, entre os planos a ligação é de 1,63 Å e no plano inferior a ligação é de 1,51 Å. O comprimento da ligação carbono-oxigênio é de 1,42 Å.

Também podemos observar que existem diferenças para cada componente de spin α e β . A estrutura de bandas está representada na figura 2.9 e a densidade de estados na figura 2.10. Vemos que o material apresenta um *gap* de aproximadamente 0,5 eV. A cor azul representa o spin α e a cor vermelha o spin β .

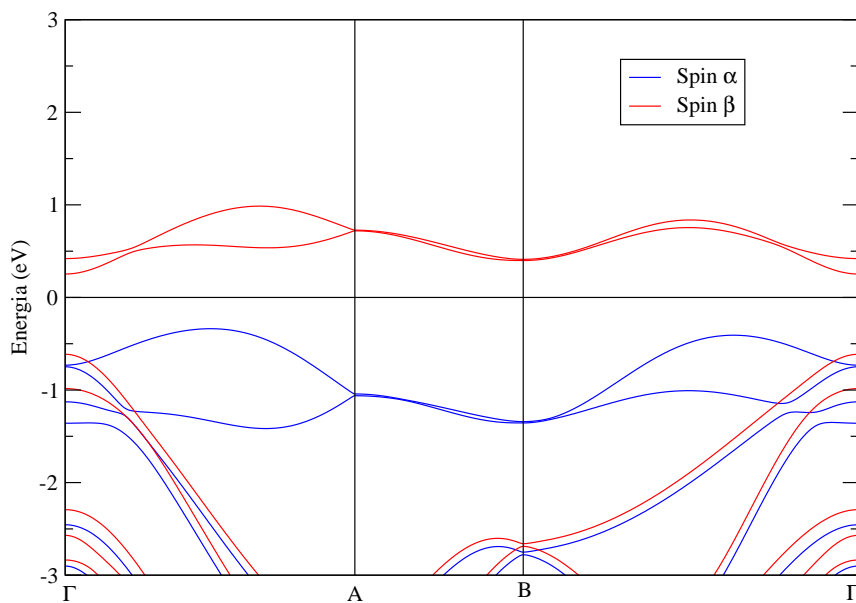


Figura 2.9: Estrutura de bandas para o diamondol. O tamanho da célula e a zona de Brillouin são análogos aos mostrados na figura 2.2.

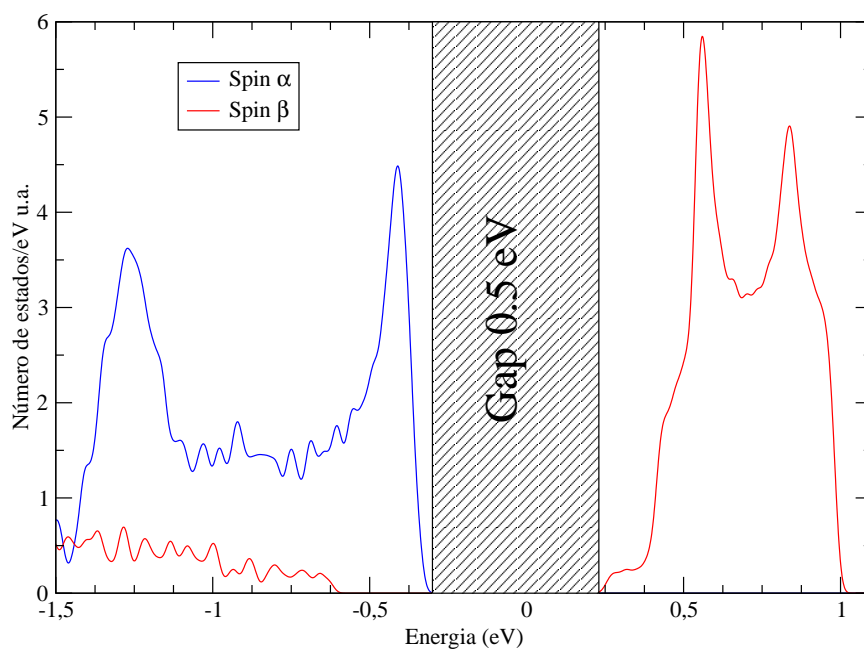


Figura 2.10: Densidade de estados para o diamondol.

2.4 Interação água-grafeno

Como a formação do diamondol necessita de moléculas de água, primeiramente devemos entender como se dá a interação entre o grafeno e a água. Em um trabalho muito minucioso, Giancarlo Cicero e Giulia Galli[9] realizaram dinâmicas moleculares de primeiros princípios para estudar a interação da água com superfícies de grafeno, tanto a folha quanto um nanotubo. O experimento virtual realizado por eles consistia em inserir água à temperatura ambiente e densidade de $1,0\text{ g/cm}^3$ entre duas folhas de grafeno. A distância entre as folhas era aumentada e o número de moléculas aumentado, de maneira a deixar a densidade constante.

Os perfis de densidade foram calculados e estão resumidos na figura 2.11. No quadro superior vemos a densidade de moléculas de água em função da coordenada z . Nele vemos que a densidade da água sofre picos na região da interface e para o caso da maior distância entre planos vemos a formação de uma região de *bulk* que independe das bordas. No quadro intermediário está representada a densidade de carga das moléculas de água e também observa-se maior densidade de cargas na mesma interface onde a densidade de moléculas é maior. No quadro inferior vemos o número de ligações de hidrogênio. Na interface líquido-grafeno, o número de ligações é bem menor que no *bulk*.

Os resultados mais importantes podem ser listados da seguinte maneira:

- Sempre existe um volume de exclusão² entre o grafeno e a água, com uma espessura de aproximadamente $2,5\text{ \AA}$. Após essa região vazia, a água se organiza mais densa que no volume.
- A energia térmica promove distorções nas ligações químicas do grafeno resultando em dipolos localizados (transferência de carga) na interface que fortalecem as interações entre o grafeno e a água. As ligações de hidrogênio entre moléculas de água se enfraquecem nas bordas.
- Os funcionais GGA mais comuns, como o PBE e o BLYP, fornecem bons resultados.

O grupo de Manchester, juntamente com colaboradores, estudou os efeitos da adsorção de gases em grafeno[11]. Eles criaram um dispositivo feito com apenas uma camada de grafeno capaz de detectar moléculas individuais adsorvidas. Esse dispositivo funciona através das mudanças da condutividade elétrica do grafeno quando as moléculas se prendem à sua superfície agindo como doadores ou aceitadores de carga.

Na figura 2.12 vemos a mudança na resistividade do material em função do tempo para vários gases adsorvidos. Em cada uma das quatro regiões ocorreu um determinado processo. Cada região da figura 2.12 será descrita abaixo:

²Pode-se definir o volume de exclusão como o espaço em que as moléculas adsorvidas não preenchem na interface com o material substrato.

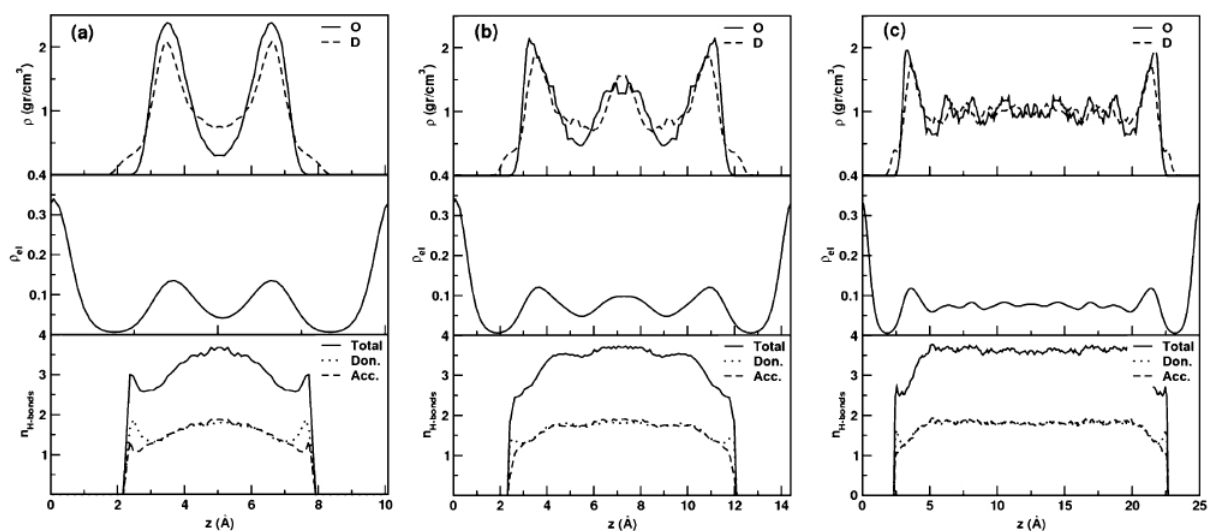


Figura 2.11: Os gráficos (a), (b) e (c) representam distâncias de 10,09 Å, 14,41 Å e 25,02 Å respectivamente. De cima para baixo está representado o perfil (em função da coordenada z) da densidade de moléculas, da densidade eletrônica e do número de ligações de hidrogênio.[9]

1. Inicialmente o dispositivo de grafeno está em um ambiente em que é possível mudar a composição dos gases. Nessa fase a atmosfera é de gás nobre para que não haja modificações no grafeno.
2. O gás a ser estudado é liberado e a mudança na resistividade aparece.
3. O gás é retirado do ambiente porém as moléculas continuam adsorvidas na superfície mantendo um resistividade residual.
4. Um tratamento térmico a 150 °C em um ambiente evacuado remove as moléculas da superfície e recupera o dispositivo inicial.

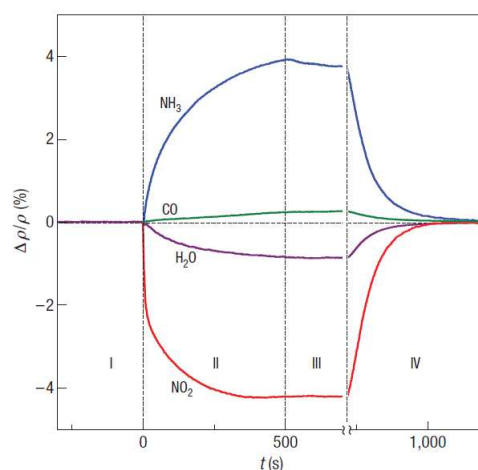


Figura 2.12: Mudança da resistividade em um sensor de gás feito de grafeno.[11]

Medidas Hall também mostraram que a água e o NO_2 são aceitadores (dopam o grafeno positivamente), e o CO e a amônia são doadores (dopam o grafeno negativamente). Medidas na variação de portadores indicaram dependência linear com a concentração, o que facilita criar tais dispositivos.

Um último trabalho realizado recentemente pelo grupo de Shen[12] foi o de estudar a influência da atmosfera ambiente em monocamadas de grafeno. O experimento basicamente consistia em limpar as amostras em ambiente evacuado por um processo de *annealing* e medidas de espectroscopia Raman eram realizadas afim de se verificar a qualidade do material e a se o processo de limpeza foi realizado. Logo após, o grafeno era exposto à atmosfera ambiente e retornava à câmara. Novamente as medidas de Raman eram feitas e foi observado que existia uma dopagem devido a moléculas de água e oxigênio adsorvidas no grafeno. Eles encontraram uma dopagem de $1,50 \times 10^{13} e/cm^2$ que poderia ser removida se a amostra fosse limpa novamente.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K. , S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] Wallace, P. R., *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)
- [3] Nobel prize scientific background,
http://static.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/sciback_phy_10.pdf,
consultado dia 22 de Janeiro.
- [4] Ke Xu, Peigen Cao, Heath, J. R., *Science* **329**, 1188 (2010)
- [5] Iijima, S., *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [6] Charlier, J., Blase, X., Roche, S., *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 2 (2007)
- [7] Ana P. M. Barboza, Marcos H. D. Guimaraes, Leonardo C. Campos, Rodrigo G. Lacerda, Helio Chacham, Mario S. C. Mazzoni and Bernardo R. A. Neves, *Submetido para publicação*.
- [8] Guimarães, M. H. D., *Aspectos eletrônicos e estruturais do grafeno e derivados: um estudo teórico-experimental*, Dissertação de Mestrado. Endereço web:
<http://www.fisica.ufmg.br/posgrad/Teses/Tesem/decada2010/marcos-guimaraes/MarcosHDGuimaraes-diss.pdf>
- [9] Cicero, G., Gali, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1871 (2008)
- [10] Tim O. Wehling, Alexander I. Lichtenstein and Mikhail I. Katsnelson, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 202110 (2008)
- [11] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 652 - 655 (2007)
- [12] Ni, Z. H., Wang, H. M., Luo, Z. Q., Wang, Y. Y., Yu, T., Wub, Y. H., and Shen, Z. X., *J. Raman Spectrosc.* **41**, 479–483 (2010)

Capítulo 3

Metodologia

Nanoestruturas são bastante interessantes de se estudar tanto do ponto de vista de sua aplicação quanto da teoria que se utiliza para a obtenção de grandezas físicas. Os sistemas estudados possuem uma ordem de centenas de átomos aproximadamente, o que é possível de ser tratado com os métodos atuais de cálculo. Sendo assim, as próximas seções estão focadas no tratamento do problema de muitos corpos.

Sabemos que para se obter qualquer informação sobre um sistema quântico basta resolver a equação de Schrödinger e encontrar as autofunções e autovalores. O fator problemático está em como efetuar este cálculo, pois não existe uma resposta analítica para resolver o problema de muitos corpos. Assim, devemos optar por cálculos numéricos e suas aproximações. Outro problema surge: não se pode resolver a equação de Schrödinger numericamente para muitas partículas pois o custo computacional aumenta com N^3 , sendo N o número de partículas, o que impossibilita esse tipo de estudo. Dessa forma deve-se utilizar outros métodos aproximativos de baixo custo computacional e que fornecem o melhor resultado possível. Um deles está implementado no programa *SIESTA*, que será visto adiante.

Nesta seção será discutida qualitativamente as bases teóricas do problema de muitos corpos e alguns métodos para se resolver tal problema (Métodos de Hartree e Hartree-Fock). A Teoria do Funcional de Densidade será introduzida e as aproximações empregadas serão mostradas. Também serão discutidos os funcionais de *Exchange-Correção*, a Teoria de Pseudopotenciais, cálculo de forças e o método *SIESTA*.

A dinâmica molecular também será abordada devido à necessidade de se obter propriedades dinâmicas. Os métodos abordados serão o algoritmo de Verlet e o formalismo de Nosé.

3.1 O problema de muitos corpos

Para obtermos as propriedades quânticas do sistema de interesse resolvemos a equação de Schrödinger independente do tempo¹:

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (3.1)$$

sendo H o Hamiltoniano, E a energia referente a esse operador e Ψ o estado quântico em questão. No nosso caso, calcularemos as interações entre elétrons e núcleos. Para o caso mais geral em que temos muitas dessas partículas, o operador hamiltoniano não-relativístico é escrito da seguinte maneira[1]:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Neste hamiltoniano consideramos N elétrons e M núcleos. O primeiro e segundo termos são as energias cinéticas dos elétrons e núcleos respectivamente; o terceiro é a energia potencial de repulsão entre elétrons; o quarto é a energia potencial de repulsão entre núcleos e o último é a energia potencial de atração para elétrons e núcleos. Os vetores \mathbf{r} dizem respeito aos elétrons e \mathbf{R} aos núcleos. Foi adotada a convenção de unidades atômicas nas quais a massa e a carga do elétron e a constante de Planck possuem valores unitários.

Sabemos que os núcleos possuem a massa muito maior que os elétrons. A partir desse fato fazemos a primeira aproximação denominada aproximação de Born-Oppenheimer. Por ela, podemos desacoplar o movimento dos elétrons e dos núcleos. Na eq. (3.2) o termo de energia cinética dos núcleos é anulado e podemos reescrever o hamiltoniano como:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \\ = & H_{ele} + V_{nucl} \end{aligned} \quad (3.3)$$

¹Não perdemos generalidade dado que muitas propriedades não dependem explicitamente do tempo e isso simplifica a abordagem teórica.

Sendo H_{ele} o hamiltoniano eletrônico e V_{nucl} o potencial entre os núcleos. Dessa maneira o hamiltoniano eletrônico depende parametricamente das posições dos núcleos. Como os núcleos estão fixos, essa energia das interações núcleo-núcleo é apenas uma constante aditiva². A partir desse ponto, quando tratarmos do hamiltoniano estaremos nos referindo ao hamiltoniano eletrônico.

3.2 Os métodos de Hartree e Hartree-Fock

Uma vez obtido o hamiltoniano, faz-se necessário encontrar a função de onda que represente o sistema. Para isso utilizamos da teoria do orbital molecular que descreve os elétrons por orbitais estendidos no material estudado.

A função de onda ideal para descrever qualquer sistema deveria ser expressa como uma combinação linear de funções que constituíssem uma base completa no espaço de Hilbert. Porém, devido às dificuldades de se computar tanto analiticamente quanto computacionalmente devemos fazer aproximações.

A primeira tentativa nesse campo foi feita por Hartree[1]. O método de Hartree supõe que a função de onda total seja o produto de todas as funções de onda individuais dos elétrons:

$$\Psi = \psi_1\psi_2 \dots \psi_{n-1}\psi_n$$

A partir daí se estabelece um princípio variacional em que a energia total deve ser minimizada com o vínculo de ortogonalidade entre os diversos ψ_i . O resultado obtido é um equação do tipo Schrödinger para cada orbital, na qual o potencial é dado pela interação entre núcleos e elétrons e a repulsão entre elétrons. É um resultado conhecido que essa tentativa para a função de onda total é bastante simplista. Devido a esse fato, um elétron só consegue perceber um campo médio devido aos outros elétrons ao seu redor. Não existe tratamento de interações de troca nem de correlação³.

Já no método Hartree-Fock[1, 2] utilizamos outra aproximação, o determinante de Slater, dada por:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_i(\mathbf{r}_1) & \psi_j(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_i(\mathbf{r}_2) & \psi_j(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(\mathbf{r}_N) & \psi_j(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix},$$

no qual os ψ_i são as autofunções de cada um dos elétrons avaliados nas posições \mathbf{r}_i .

²Se tomarmos o valor esperado de H vemos que:

$$\langle H \rangle = \varepsilon_{tot} = \varepsilon_{ele} + \varepsilon_{nucl}$$

³Correlação é o efeito em que o potencial coulombiano exato sentido por um elétron varia devido ao movimento dos demais elétrons.

Novamente se aplica o princípio variacional sob os mesmos requisitos e o resultado é a equação de Fock:

$$f_a |\psi_a\rangle = \varepsilon_a |\psi_a\rangle$$

O operador de Fock representa um hamiltoniano efetivo para um elétron e pode ser escrito como a soma de um hamiltoniano H_a e o potencial de troca $V_{a\text{troca}}$:

$$f_a = H_a + V_{a\text{troca}}$$

O hamiltoniano H_a é o mesmo do método anterior. Já o novo termo, cunhado potencial de troca, aparece ao se exigir que a função de onda seja antissimétrica através do determinante de Slater⁴. Esse termo é tratado exatamente no método Hartree-Fock. O restante da interação entre elétrons ainda continua com o termo de interação média, desprezando-se os efeitos de correlação.

3.3 Teoria do funcional da densidade

Em 1964, Hohenberg e Kohn[3] publicaram um artigo no qual era proposto que um outro objeto físico, a densidade eletrônica, poderia ser usado como variável básica ao invés da função de onda. Esse novo formalismo é chamado Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, em inglês). A grande vantagem desse novo formalismo é a redução do número de variáveis: de $3N$ da função de onda para 3 da densidade (excetuando spin), sendo N o número de partículas.

A teoria se baseia nos dois teoremas de Hohenberg-Kohn. O primeiro diz que a densidade eletrônica pode ser a nova variável e que o potencial externo é determinado unicamente pela densidade eletrônica. O segundo estabelece que a energia pode ser escrita como um funcional universal e a energia do estado fundamental é obtida minimizando-se esse funcional.

Sabemos que a função de onda é encontrada ao resolver a equação de Schrödinger para um determinado potencial $v(\mathbf{r})$. Portanto, podemos dizer que o estado quântico $\Psi[v]$ é um funcional de $v(\mathbf{r})$. Então se possuímos $v(\mathbf{r})$, calculamos $\Psi[v]$ ⁵. Como Ψ é um funcional de $v(\mathbf{r})$, $n(\mathbf{r})$ também o será. Pode-se mostrar que o valor esperado de qualquer observável é dado por:

$$\langle O \rangle = \langle \Psi | O | \Psi \rangle = \int O(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

O primeiro teorema mostra que o potencial $v(\mathbf{r})$ é um funcional único da densidade a menos de uma constante aditiva. A prova é feita por *reductio ad absurdum*.

⁴Além de melhorar o método de Hartree, essa aproximação adiciona o princípio da exclusão de Pauli que era negligenciado.

⁵O teorema parte do pressuposto que Ψ é um estado fundamental não-degenerado.

Demonstração. Teorema I

Assuma que exista outro potencial $v'(\mathbf{r})$ com o estado fundamental não-degenerado dado por Ψ' e este capaz de gerar a mesma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. A menos que $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{constante}$, Ψ' não pode ser igual a Ψ pois ambas satisfazem equações de Schrödinger diferentes. Se fizermos Ψ , H , e E relativos a um estado fundamental não-degenerado e o mesmo para Ψ' , H' , e E' , e considerando que somente o estado fundamental fornece a energia mínima, obtemos:

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle$$

assim

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.5)$$

Trocando-se os índices, podemos escrever uma segunda equação:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle,$$

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

Somando as equações (3.5) e (3.6), temos a inconsistência:

$$E + E' < E + E' \quad (3.7)$$

□

Portanto $v(\mathbf{r})$ é funcional único da densidade, a menos de uma constante aditiva. Devemos lembrar também que $v(\mathbf{r})$ fixa H e portanto a energia do estado fundamental que é também funcional de $n(\mathbf{r})$. O primeiro teorema nos garante então que em posse densidade eletrônica podemos calcular o potencial externo e a energia total.

O segundo teorema nos diz que E pode ser escrito como funcional de $n(\mathbf{r})$, e assume o seu valor mínimo para a densidade correta dado que:

$$\int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N \quad (3.8)$$

Podemos entender isso de uma outra forma. Se tivermos uma densidade tentativa $\tilde{n}(\mathbf{r})$ tal que $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, com N o número total de elétrons, temos que:

$$E_0 \leq E[\tilde{n}], \quad (3.9)$$

onde $E[\tilde{n}]$ é a energia total da densidade tentativa e E_0 é a energia exata do estado fundamental.

Demonstração. Teorema II

Considere uma densidade \tilde{n} . De acordo com o teorema I, ela determina unicamente o potencial $\tilde{v}(\mathbf{r})$ e a função de onda $\tilde{\Psi}$. Se tomarmos \tilde{n} como densidade tentativa para o problema de interesse que possui potencial externo $v(\mathbf{r})$, temos:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle &= \langle \tilde{\Psi} | T + V_{ee} + V | \tilde{\Psi} \rangle \\ &= \int \tilde{n}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{n}] = E[\tilde{n}] \geq E[n_0] = E_0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

com o vínculo dado pela equação (3.8). $F_{HK}[\tilde{n}]$ é um funcional universal composto pela energia cinética e a repulsão entre elétrons e $V[\tilde{n}]$ o potencial externo. Vemos que a energia será sempre maior ou igual a do estado fundamental caso \tilde{n} seja diferente da densidade exata n_0 . Se a densidade for exata, a energia E_0 será sempre mínima. \square

Agora queremos encontrar uma expressão para a energia total sujeita a um vínculo. Para isso utilizamos os multiplicadores de Langrange no formalismo do princípio variacional. Nesse caso, teremos a expressão:

$$L[n] = E[n] - \epsilon \left(\int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - N \right). \quad (3.11)$$

Aplicando o princípio variacional $\delta L = 0$:

$$\delta \left[E[n] - \epsilon \left(\int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad (3.12)$$

temos a equação de Lagrange:

$$\epsilon = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

3.4 O *ansatz* de Kohn-Sham

Vimos na seção anterior que no formalismo da DFT podemos trocar um objeto bastante complicado e de difícil análise física, a função de onda, por um objeto muito mais simples, a densidade eletrônica. Temos de lembrar também que até agora nenhuma aproximação em relação à interação entre os elétrons foi feita, implicando que a teoria é exata.

Porém os teoremas apenas nos fornecem garantias de existência. Em nenhum momento é indicado como podemos proceder para a implementação. Felizmente, um ano após a publicação do primeiro trabalho, Kohn e Sham[4] conseguiram desenvolver uma técnica para implementar a DFT.

O *ansatz* (tentativa, em alemão) é bastante intuitivo. No sistema a ser estudado todos os elétrons estão interagindo em maior ou menor grau. Temos efeitos de troca e

correlação, além do fato de que cada um possui uma determinada energia cinética. Porém, não é conhecida ainda uma expressão para a energia cinética de elétrons interagentes em termos da densidade eletrônica.

Na tentativa de resolver o problema, eles fizeram o mapeamento desse sistema interagente em um sistema no qual as partículas não interagem e são afetadas por um potencial externo. Basicamente, queremos resolver uma equação de Schrödinger para elétrons não-interagentes sujeitos a um potencial efetivo com todas as contribuições de um sistema interagente e que forneça a densidade do sistema real.

A energia total do sistema eletrônico é pela equação (3.10). Podemos manipular essa equação de forma a obtermos um funcional para a energia total. Se adicionarmos a energia cinética do sistema não-interagente e a energia de Hartree, temos:

$$E[n] = T[n] + V[n] + V_H[n] + E_{xc}[n],$$

com o último termo dado por:

$$E_{xc}[n] = T_{ee}[n] - T[n] + V_{ee}[n] - V_H[n]. \quad (3.13)$$

Essa última equação possui todos os termos que cancelam a energia cinética e energia de Hartree adicionadas anteriormente. Como veremos adiante, também possui os termos de repulsão e energia cinética eletrônica. Escrevemos a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

sendo os ψ_i as funções de onda de uma partícula.

O funcional para energia pode ser escrito então:

$$E[n] = T[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n], \quad (3.15)$$

Como dito anteriormente o primeiro termo é a energia cinética do sistema fictício não interagente, o segundo a energia potencial do campo externo, o terceiro a interação de Hartree e o último é o termo de exchange-correlação. O termo de energia cinética é dado por:

$$T[n] = - \int \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

Agora devemos minimizar (3.15) com a restrição expressa pela equação 3.8. Isso é feito pelos multiplicadores (3.11) e (3.12). Após realizar as operações de diferenciação⁶, temos:

⁶Para diferenciar a energia cinética devemos efetuar o seguinte cálculo:
 $\frac{\delta T[n]}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} = -\frac{1}{\psi_i} \frac{\nabla^2}{2} \psi_i.$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

A equação obtida é chamada de equação de Kohn-Sham. É uma equação do tipo Schrödinger para cada uma das partículas independentes. As funções ψ_i são chamadas orbitais de Kohn-Sham e não apresentam um significado físico. No entanto, a densidade eletrônica representa o sistema real.

3.5 O funcional de *Exchange-Correlação*

Para resolver a equação de Kohn-Sham (3.17), devemos encontrar uma expressão para a energia de Exchange-Correlação. Esse funcional é dado pela equação (3.13). Porém temos algumas dificuldades:

- Não é conhecida a expressão para a energia cinética real;
- O potencial de repulsão elétron-elétron deve levar em conta efeitos de troca e correlação;
- Deve-se remover a auto-energia do termo de Hartree.

A primeira proposta para esse funcional foi chamada Aproximação da Densidade Local (LDA em inglês). A aproximação local é bastante utilizada e nela assume-se que a energia de Exchange-Correlação em um ponto \mathbf{r} é igual a de um gás de elétrons homogêneo que possua a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ em \mathbf{r} . É dada pela expressão:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

É possível mostrar que a forma da energia total, usando-se a LDA, é⁷:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int n(\mathbf{r})[\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

Um outra aproximação muito utilizada é a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA em inglês). Nela são considerados além da densidade, $n(\mathbf{r})$, o seu gradiente $\vec{\nabla}n(\mathbf{r})$. Com essa nova aproximação podemos ter resultados melhores em sistemas com características não-uniformes, por exemplo. Uma implementação desse funcional foi realizada por Becke, Lee, Yang e Parr[6, 7]. Chamada comumente por BLYP, ela foi capaz de fornecer bons resultados na descrição da água, como mostrado por Sprik, Hutter e Parrinello[8].

⁷Para se fazer essa passagem basta multiplicar a equação (3.17) por $\psi_i(\mathbf{r})$, somar sobre todos os i orbitais e integrar em todo o espaço. Na equação obtida isola-se a energia cinética que é substituída na equação (3.15).

Na água temos interações do tipo pontes de Hidrogênio que não são bem descritas pela LDA.

3.6 Cálculo auto-consistente

Temos todos os ingredientes bem definidos para encontrar as propriedades de sistemas quânticos: teoria, equações e as aproximações. Mas como encontrar a solução de um sistema em que sabemos pouco a respeito? A forma usada é chamada cálculo auto-consistente. Nesse tipo de cálculo temos um ciclo de operações que são realizadas várias vezes até que um critério, fornecido pelo usuário, seja satisfeito. Em princípio precisamos conhecer apenas uma geometria inicial para o sistema em questão.

A figura 3.1 esquematiza todo o processo. Ele pode ser descrito da seguinte maneira:

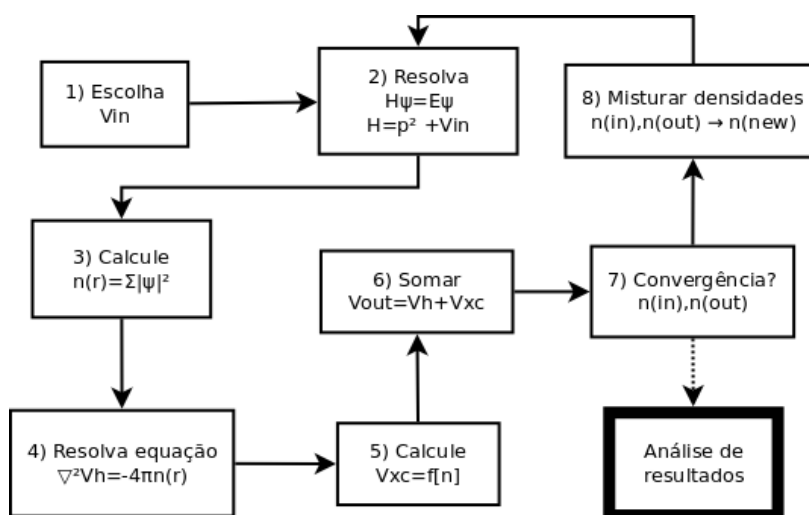


Figura 3.1: Cálculo auto-consistente

1. A geometria fornece a posição dos íons e, portanto, um potencial de entrada V_{in} .
2. A equação de Kohn-Sham é resolvida.
3. Com os orbitais de Kohn-Sham obtém-se a densidade eletrônica $n(in)$ do potencial de entrada.
4. Em posse dessa densidade resolve-se a equação de Poisson e o potencial de Hartree V_H é obtido.
5. Em seguida o potencial de exchange-correlação V_{xc} é calculado.
6. E é adicionado ao potencial de Hartree, fornecendo o potencial de saída V_{out} e a densidade de saída $n(out)$.

7. As densidades de entrada e saída são comparados de acordo com algum critério de convergência fornecido pelo usuário. Se a convergência é obtida o cálculo é finalizado.
8. Caso contrário a densidade de saída é misturada à de entrada a fim de se obter uma nova densidade $n(\text{new})$ que gera um novo potencial V_{new} . O ciclo é repetido até que a convergência seja atingida.

3.7 Cálculo de forças

Um dos parâmetros para o critério de convergência é a força que os átomos fazem uns sobre os outros. Para obtê-la utilizamos o teorema de Hellman-Feynman que pode ser enunciado da seguinte forma:

Teorema. Seja $H(\lambda)$ um operador Hermitiano que dependa do parâmetro real λ , e $|\psi(\lambda)\rangle$ um autovetor normalizado de $H(\lambda)$ com autovalor $E(\lambda)$. O teorema estabelece que:

$$\frac{d}{d\lambda}E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d}{d\lambda}H(\lambda) \right| \psi(\lambda) \right\rangle$$

A demonstração do teorema está na referência[9]. Como queremos obter a força que atua em determinado átomo i , fazemos $\mathbf{F}_i = -\vec{\nabla}E$. Se λ for uma das coordenadas do núcleo, então a força é dada por:

$$F(\lambda) = -\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \quad (3.20)$$

Agora aplicamos o teorema de Hellmann-Feynman:

$$F(\lambda) = -\left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d}{d\lambda}H(\lambda) \right| \psi(\lambda) \right\rangle. \quad (3.21)$$

Vemos que o cálculo de forças necessita da avaliação de elementos de matriz da derivada do Hamiltoniano. Existe um termo extra que deveria ser adicionado à equação (3.21) devido a derivada das funções de base. É chamado correção de Pulay. Porém, as forças são calculadas diretamente da equação (3.20), isto é, do gradiente da energia total. Portanto são avaliadas as derivadas dos elementos de matriz e não os elementos da matriz de derivadas. Assim a correção de Pulay é automaticamente calculada.

3.8 Teoria do Pseudopotencial

Como o próprio nome diz, a teoria de pseudopotenciais trata de potenciais "falsos". Essa aproximação é muito útil quando tratamos elementos químicos com muitos elétrons ou

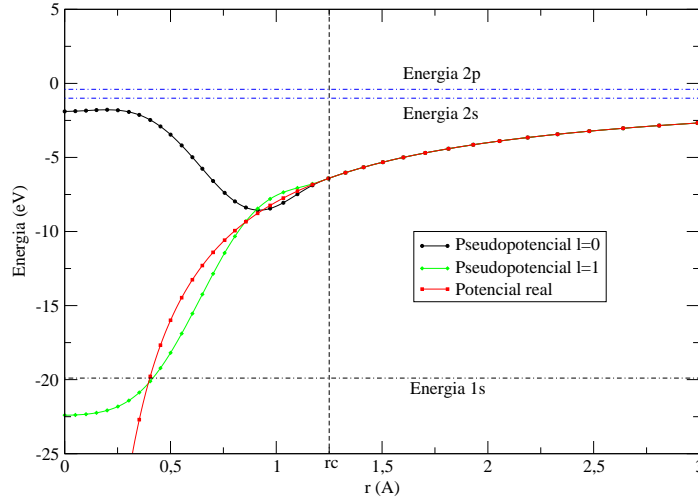


Figura 3.2: Pseudopotencial para o átomo de Carbono para os orbitais $l=0$ e $l=1$, quando r_c vale $1,25 \text{ \AA}$.

quando temos um sistema muito grande. A aproximação do Pseudopotencial diz que os elétrons de caroço não são relevantes na descrição de ligações químicas pois somente os elétrons de valência são responsáveis por esses efeitos.

Considere um átomo de Carbono. Sabemos que ele é formado por 6 elétrons. Na figura 3.2 vemos as energias do átomo de Carbono pelas linhas horizontais tracejadas. O nível $1s$ está aproximadamente em -20 eV , enquanto os níveis $2s$ e $2p$ estão perto de -1 eV . Dessa forma percebemos que os elétrons de caroço, mais energéticos, não têm capacidade de participar de ligações químicas, é mais difícil excitá-los. No tratamento de Pseudopotencial esse átomo possui 4 elétrons, níveis $2s$ e $2p$. Assim podemos reduzir ainda mais o número de partículas sem prejudicar o cálculo.

Para que o pseudopotencial represente de maneira eficiente o potencial real, ele deve atender a alguns critérios. A transferabilidade é um dos mais importantes. Ela garante que o pseudopotencial apresentará corretamente as características do potencial real em diferentes ambientes. Assim, temos que impor alguns condições, de acordo com o esquema utilizado por Bachalet, Hamann e Schlüter[10]:

1. Os autovalores reais e pseudo-autovalores de valência devem ser iguais;

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{real}$$

2. As funções de onda reais e pseudo, normalizadas, devem ser iguais a partir de um raio de caroço r_c ;

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \psi_l^{real}(\mathbf{r}), r > r_c$$

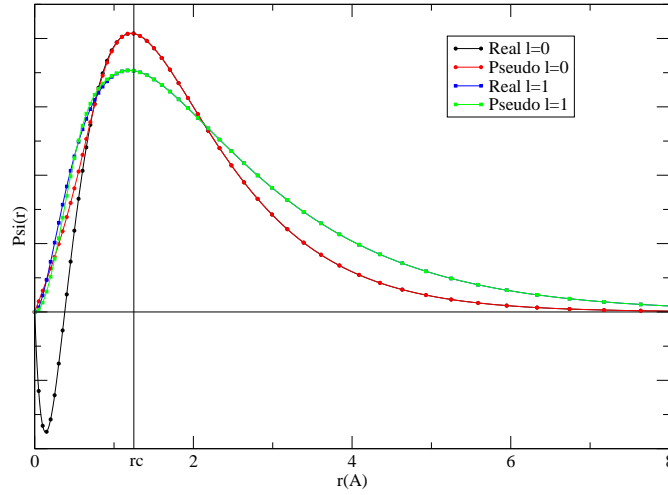


Figura 3.3: Pseudo-funções de onda para o Carbono

3. Como consequência de 2, temos que a norma é conservada, isto é, para $r > r_c$, temos:

$$\int_0^r |\psi^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^r |\psi^{real}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

Se aplicarmos a teoria de espalhamento vemos que ψ deve satisfazer:

$$2\pi \left[(r\psi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d \ln \psi}{dr} \right] \Big|_R = 4\pi \int_0^R |\psi|^2 r^2 dr$$

É realizado então um cálculo de primeiros princípios auto-consistente para determinar todas as propriedades do átomo. As pseudo-funções de onda são construídas de forma a respeitar as condições acima. Ainda é exigido que não tenham nós e que se comportem com r^l perto da origem, como é visto na figura 3.3. A equação de Kohn-Sham é invertida e vemos a necessidade dessas duas últimas exigências com a expressão que fornece o pseudo-potencial:

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{2}{2r\psi_{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{ps}(r)) \quad (3.22)$$

3.9 A implementação *SIESTA*

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados com o programa *SIESTA* (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[11, 12]. Essa implementação de cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios é otimizada para que se possam ser realizados cálculos com tempo computacional que escala mais eficiente que

N^3 . De maneira objetiva podemos dizer que o *SIESTA* realiza cálculos autoconsistentes de DFT/Pseudopotencial e possui bases formadas por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito. Para informações mais detalhadas, recomenda-se a leitura da referência[11].

A implementação *SIESTA* utiliza o formalismo DFT proposto por Kohn e Sham, e os elétrons de caroço podem ser trocados por pseudopotenciais de norma conservada propostos por Troulier-Martins[13]. As bases implementadas são obtidas resolvendo-se a problema do átomo isolado para elétrons de valência com os mesmos pseudopotenciais e aproximações DFT. Raios de corte são impostos a essas funções de base, o que gera matrizes esparsas cujos elementos podem ser determinados em operações que escalam linearmente com o tamanho do sistema.

Para facilitar a implementação do hamiltoniano são usadas diversas técnicas de maneira conveniente para cada termo. Primeiramente, é definida a densidade de carga do átomo neutro:

$$n_0(\mathbf{r}) \equiv \sum_i n_i^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

sendo n_i^{NA} a densidade de carga esférica atômica do átomo i em seu estado neutro e isolado. Esse passo se faz necessário para se evitar o longo alcance dos pseudopotenciais. Para isso, o potencial de Hartree gerado por $n_0(\mathbf{r})$ é somado e subtraído no hamiltoniano de Kohn-Sham.

Agora definimos $\delta n(\mathbf{r})$:

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r}),$$

em que $n(\mathbf{r})$ é a densidade de carga atual. Também podemos reescrever o potencial de Hartree com as contribuições de $\delta n(\mathbf{r})$ e $n_0(\mathbf{r})$, que geram V_H^δ e V_H^0 respectivamente.

Antes de definirmos o potencial de átomo neutro, escrevemos o pseudopotencial com uma parte não-local de curto alcance V_{NL} , e uma parte de longo alcance V_L ⁸. Assim, o potencial de átomo neutro pode ser escrito:

$$V_{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = V_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + e^2 \int \frac{n_i^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Então o hamiltoniano de Kohn-Sham avaliado pelo *SIESTA* é dado por:

$$H^{KS} = T + \sum_i [V_{NL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V_{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] + V_H^\delta(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}).$$

Deve-se lembrar que T é a energia cinética do sistema não-interagente.

⁸Definimos localidade com respeito à avaliação dos potenciais. Para se avaliar V_L é necessário apenas um ponto. V_{NL} necessita uma integração em uma região, portanto, deixando de ter uma localização pontual.

Como foi explicado anteriormente, as forças são obtidas pelo teorema de Hellman-Feynman. Elas são usadas em cálculos de otimização de estrutura e dinâmica molecular. No SIESTA a força em um átomo i é dada por:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_i} + \sum_{\mu\nu} E_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial U_{ii-ee}}{\partial \mathbf{R}_i} + 2 \sum_{\mu} \rho_{\mu}^0 \left\langle \frac{\partial \phi_{\mu}}{\partial \mathbf{R}_i} \left| V_H^{\delta} \right| \phi_{\mu} \right\rangle \quad (3.23)$$

$$- 2 \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \left\langle \frac{\partial \phi_{\mu}}{\partial \mathbf{R}_i} \left| V_H^{\delta} + V_{xc} \right| \phi_{\nu} \right\rangle.$$

O termo U_{ii-ee} é definido como

$$U_{ii-ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - \frac{e^2}{2} \int V_H^0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}).$$

O primeiro termo é a interação entre núcleos com cargas Z_l e $Z_{l'}$, e o segundo termo é a energia eletrostática da carga do átomo neutro $n_0(\mathbf{r})$. As funções de base são representadas por ϕ , e S é a matriz de sobreposição ($S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$).

3.10 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular (ou *Molecular Dynamics* em inglês) é uma técnica muito usada para se obter a evolução temporal de um sistema de muitos corpos. Basicamente integramos a equação diferencial que expressa a segunda lei de Newton numericamente. Esse método foi utilizado primeiramente por Rahman[14] e desde então tem sido bastante utilizado em diversas áreas da Física da matéria condensada. Atualmente é muito aplicado a sistemas biológicos, com forças oriundas de potenciais modelo. No SIESTA, a força vem do formalismo DFT. Vamos detalhar o processo nas próximas seções.

3.10.1 Algoritmo de Verlet e velocidade-Verlet

O algoritmo de Verlet[15] é um dos mais bem sucedidos e amplamente utilizados métodos de integração temporal e está implementado no SIESTA. A idéia básica consiste em realizar duas expansões em série de Taylor para as posições $\mathbf{r}(t)$ em um intervalo de tempo adiantado e um intervalo de tempo atrasado Δt . Para um único átomo considere que $\mathbf{v}(t)$ seja a velocidade, $\mathbf{a}(t)$ a aceleração e $\dot{\mathbf{a}}(t)$ a derivada temporal da aceleração, então escrevemos:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\dot{\mathbf{a}}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\dot{\mathbf{a}}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4)\end{aligned}\quad (3.24)$$

Somando as duas fórmulas (3.24) obtemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4), \quad (3.25)$$

que é a fórmula básica do algoritmo de Verlet. Vemos imediatamente que os erros de truncamento são da ordem de Δt^4 na variável de posição. É um resultado conhecido na literatura[16] que essa formulação apresenta bons resultados para a variável de posição além de preservar a reversibilidade no tempo. Porém, muitas vezes queremos obter informações a respeito da energia total do sistema. Um dos critérios de avaliação de dinâmicas moleculares é a conservação da energia mecânica. Dessa forma, precisamos avaliar as velocidades das partículas para calcular a energia cinética. Se subtrairmos a primeira equação (3.24) pela segunda obtemos a velocidade, o que fornece a expressão:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

Note que o erro é duas ordens de grandeza maior que (3.25). Além disso, o cálculo da velocidade é atrasado um passo em relação à posição, o que impede que ambas grandezas sejam avaliadas ao mesmo tempo.

Na tentativa de melhorar o algoritmo de Verlet, foi proposto por Swope, Andersen, Berens e Wilson[17] uma modificação no sentido de corrigir a defasagem no tempo do cálculo da velocidade e melhorar a estabilidade numérica, chamada velocidade-Verlet. Assim, eles mostraram que as equações de movimento devem ser:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.26)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + [\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)] \frac{\Delta t}{2} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.27)$$

A aceleração é então obtida através da lei de Newton, $\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{F}}{m}$. Como foi visto, a força é dada pela equação (3.23). A dinâmica molecular realizada no SIESTA é chamada de dinâmica molecular de primeiros princípios ou *ab initio* (comumente abreviado AIMD em inglês) pois a força advém do tratamento de elétrons através do formalismo DFT e não de potenciais, como nas simulações clássicas.

3.10.2 Termostato de Nosé

O algoritmo de Verlet, independente da versão, nos fornece informações a respeito do ensemble (E, V, N) (ou microcanônico) uma vez que a energia total é conservada. Dessa maneira, não temos como controlar a temperatura das partículas e outro formalismo se faz necessário⁹.

Em 1984, Nosé[18] propôs uma nova maneira de acoplar um banho térmico ao sistema de N partículas e volume V para que uma temperatura T possa ser fixada e o ensemble (T, V, N) ou canônico possa ser descrito. Introduzindo-se uma nova variável s , permitimos a energia total do sistema flutuar e manter a temperatura constante, por isso o nome de termostato.

Nesse método, introduzimos variáveis virtuais às quais podem ser relacionadas as variáveis reais (simbolizadas com uma linha) da seguinte maneira:

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad (3.28)$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s} \quad (3.29)$$

$$dt' = \frac{dt}{s} \quad (3.30)$$

A velocidade real também pode ser escrita através de uma fator de escala:

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt}.$$

Agora vamos postular o hamiltoniano em função das variáveis virtuais:

$$H \equiv \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s, \quad (3.31)$$

em que p_s é o momentum conjugado a s ; Q é um parâmetro de dimensões de massa e se comporta como tal para a variável s ; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura externa e g é igual ao número de graus de liberdade do sistema físico. Supondo que o formalismo hamiltoniano possa ser empregado, as equações de movimento serão:

⁹Apesar de a dinâmica não ser realizada com o algoritmo de Verlet, a integração numérica é realizada com o esquema proposto por Verlet e o Verlet velocidade.

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (3.32)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (3.33)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (3.34)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gkT\right)}{s} \quad (3.35)$$

Agora vamos definir a função de partição Z :

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx_1 \int dx_2 \dots \rho(x_1, x_2, \dots),$$

em que os diversos x são coordenadas generalizadas, N é o número de partículas e h é a constante de Planck (a partir de agora vamos omitir as constantes multiplicativas). $\rho(x_1, x_2, \dots)$ é a função de distribuição de equilíbrio no espaço de fase todo. Podemos mostrar também que $\frac{dH}{dt} = 0$. Ou seja, o hamiltoniano se conserva. Dessa maneira, esse método produz um ensemble microcanônico, e a função de distribuição é expressa como $\delta(H - E)$, sendo $\delta(x)$ a função delta de Dirac. Para simplificar adotaremos as seguintes formas: $d\mathbf{p} = d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$, $d\mathbf{q} = d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N$ e $H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m_i + \phi(\mathbf{q})$. Dessa forma, a função de partição será:

$$Z = \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \left\{ \delta \left[H_0 \left(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q} \right) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right] \right\}.$$

Agora transformamos as coordenadas virtuais \mathbf{p}_i e \mathbf{q}_i em coordenadas reais $\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s}$ e $\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i$. O elemento de volume será $d\mathbf{p}d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}'d\mathbf{q}'$. Aplicando na equação anterior:

$$Z = \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \left\{ s^{3N} \delta \left[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right] \right\}.$$

Devido ao argumento da função δ ter somente um único zero na variável s , podemos utilizar do fato que $\delta[f(s)] = \delta(s - s_0) / |f'(s_0)|$ em que s_0 é um zero de $f(s)$. Temos:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{gkT} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \cdot s^{3N+1} \delta \left[s - \exp \left(-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right) \right] \\ &= \frac{1}{gkT} \exp \left[\left(\frac{3N+1}{g} \right) \frac{E}{kT} \right] \int dp_s \exp \left[- \left(\frac{3N+1}{g} \right) \frac{p_s^2}{2QkT} \right] \\ &\times \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp \left[- \left(\frac{3N+1}{g} \right) \frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{kT} \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Se escolhermos $g = 3N + 1$, a função partição (3.36) é equivalente a do sistema físico

no ensemble canônico com a exceção de um fator multiplicativo:

$$Z = C \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp[-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')/kT]$$

Já que possuímos o formalismo necessário, agora devemos implementar as equações de movimento (3.32),(3.33),(3.34) e (3.35). Porém temos um problema que é a massa de Nosé, Q . Em um trabalho extremamente minucioso, Di Tolla e Rochetti[19] estabeleceram que o valor apropriado de Q deveria ser:

$$Q = \frac{2g_Q kT}{\omega^2},$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, g_Q é o número de graus de liberdade (tipicamente $3N$, sendo N o número de partículas), e ω a frequência mecânica característica do sistema a ser estudado. Para que Q forneça bons resultados, ele tem de ser próximo a um Q_c , determinado a partir do conhecimento de algum tempo característico do sistema, por exemplo, o tempo médio entre colisões ou alguma frequência de oscilação das partículas.

Referências Bibliográficas

- [1] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [2] D R Hartree F R S 1947 *Rep. Prog. Phys.* 11 113
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [4] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [5] D. Ceperley. *Phys. Rev. B.* **18**, 3126 (1978)
- [6] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- [7] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- [8] M. Sprik, J. Hutter, M. Parrinello. *J. Chem. Phys.* **105**, 1142 (1996)
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics*. John Willey Sons, 1977.
- [10] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [11] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler *Phys. Rev. B* **53**, 10441, (1996).
- [12] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- [13] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [14] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964)
- [15] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [16] T. Pang, *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge University Press, 2006.
- [17] W. Swope, H. Andersen, P. Berens e K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982)
- [18] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984)

- [19] F. D. Di Tolla, M. Ronchetti, *Phys. Rev. E* **48**, 1726 (1993)

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 A interação grafeno monocamada-moléculas de água

Apesar de o grafeno ser hidrofóbico, não se pode evitar a contaminação de sua superfície com água em condições ambientes. O alvo desta seção é compreender como uma pequena camada de água pode causar mudanças nos estados eletrônicos do grafeno. O efeito da pressão uniaxial externa e sua relação com a transferência de carga entre o grafeno e a água é analisado. Os cálculos dessa seção foram com dinâmica molecular através do formalismo de Nosé à temperatura constante de 300K.

4.1.1 Dinâmica molecular da água

Antes de se estudar o conjunto água-grafeno, primeiro temos de entender como a água se comporta. Dessa forma, realizamos dinâmica molecular com caixas de água a duas densidades e pressão atmosférica. Uma das caixas de água possui dimensões $13,0 \text{ \AA} \times 12,4 \text{ \AA} \times 12,2 \text{ \AA}$ e 62 moléculas fornecendo uma densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$. A outra possui dimensões $12,79 \text{ \AA} \times 12,24 \text{ \AA} \times 12,05 \text{ \AA}$ e 47 moléculas, com densidade de $0,75 \text{ g/cm}^3$. Ambas simulações foram realizadas com um passo de tempo de 0,5 fs. Na primeira delas, o tempo total foi de 0,5 ps, enquanto na segunda foi de 5,0 ps. A massa de Nosé usada foi de $10,0 \text{ Ry} \cdot \text{fs}^2$.

Definimos agora a função distribuição radial ou função correlação, de acordo com Hansen[1], da seguinte maneira:

$$g(r) = g_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\prod_{i=1}^2 \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)},$$

com $\rho_N^{(1)}$ e $\rho_N^{(2)}$ definidos como:

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle$$

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle$$

No caso de sistemas isotrópicos $g(r)$ depende somente da distância entre as partículas. Ela nos fornece informações a respeito da estrutura de gases e líquidos e podemos entendê-la como sendo a densidade média de partículas em \mathbf{r} tal que outra partícula está na origem. No limite de partículas não interagentes, como o gás ideal, $g(r) \rightarrow 1$ quando $r \rightarrow \infty$.

Vemos na figura 4.1 as distribuições radiais para os átomos de oxigênio da água, $g_{oo}(r)$. A cada pico da função $g(r)$ observamos o que se chama camada de coordenação. Se integrarmos cada um desses picos obtemos o número de partículas localizadas nessa região do espaço.

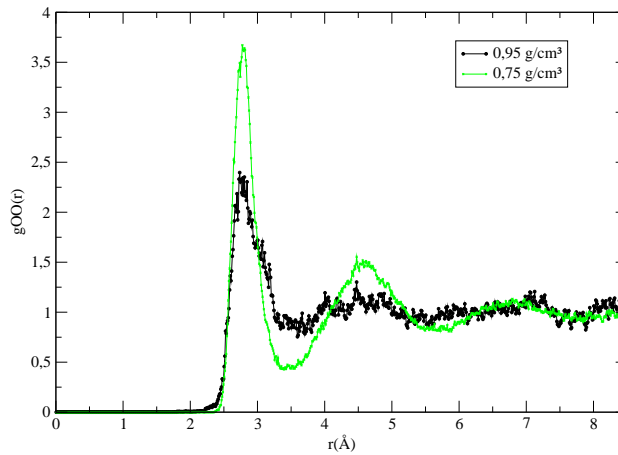


Figura 4.1: Funções de distribuição radial para água em diferentes densidades

Na tabela 4.1 fazemos a comparação com simulações similares obtidas de [2], com densidades de $1,0 \text{ g/cm}^3$. Entende-se por r_{OO}^{max} e g_{OO}^{max} a distância máxima entre partículas no primeiro pico da função g e o valor de g nesse ponto, respectivamente. Após o primeiro pico, observa-se um pequeno mínimo local que representa o fim da primeira camada de coordenação. r_{OO}^{min} e g_{OO}^{min} são o valor da distância e o valor de g para esse mínimo. n_c é o valor da integral da primeira camada de coordenação e representa o número de partículas dessa camada. A partir desses dados observamos que existe um bom acordo entre as simulações e o experimento, o que nos garante ser confiáveis resultados advindos desse método.

Dinâmica	Experimental[2]	Sprik(BLYP)[2]	0,75 g/cm ³	0,95 g/cm ³
r_{OO}^{max} (Å)	2,82	2,80	2,77	2,74
g_{OO}^{max} (Å)	2,31	2,40	3,66	2,40
r_{OO}^{min} (Å)	3,51	3,35	3,50	3,59
g_{OO}^{min} (Å)	0,74	0,80	0,43	0,75
n_c	5,2	4,5	4,0	5,45

Tabela 4.1: Comparação entre diversos parâmetros da água

4.1.2 Dinâmica molecular grafeno monocamada-moléculas de água

O modelo adotado consiste de uma caixa em que a base é formada pela monocamada de grafeno e acima dela estão as moléculas de água, respeitando-se o volume de exclusão de aproximadamente 2,5 Å. O valor da massa de Nosé utilizado em todos os cálculos é de 23,0 $Ry \cdot fs^2$. O passo de integração escolhido é de 0,5 fs e as dinâmicas foram calculadas por aproximadamente 1,0 ps. A termalização foi bastante rápida, precisando menos de 300,0 fs. Todos os cálculos de dinâmica foram realizados com base DZP e uma rede de integração no espaço real definido por uma energia de corte de 150 Ry. O funcional de exchange-correlação usado foi o GGA na versão BLYP.

Na figura 4.2 vemos alguns quadros das dinâmicas. O número de átomos de carbono é de 60 e o de moléculas de água é 18, formando células de 12,967 Å × 12,487 Å no plano xy. Existe uma grande região de vácuo logo acima das moléculas de água para se evitar a interação entre imagens periódicas no eixo z.

A fim de se simular o efeito de pressão externa, foi criado uma restrição ao movimento dos átomos. Especifica-se uma cota superior e inferior em que os átomos podem se mover no eixo z. Essas cotas definem as alturas que caracterizam cada dinâmica. Nossas simulações foram feitas com alturas variando entre 2,67 Å a 5,48 Å.

Podemos observar na figura 4.3 que a pressão externa diminui consideravelmente o volume de água até o limite de se ter apenas uma única camada (ver figura 4.4). Por se tratar de um líquido, ao realizarmos a pressão ele se rearranjou de maneira a caber em um espaço menor até começar a invadir o volume de exclusão do grafeno. Por isso, uma estimativa da pressão para as primeiras quatro dinâmicas indica pressão nula. Essa estimativa é feita através de cálculos de relaxação de geometria em uma das configurações de cada dinâmica sujeitos às respectivas restrições. Para a última dinâmica, no entanto, a pressão estimada é de 19,3GPa. Na figura 4.5 vemos que com a pressão as moléculas de água ficam mais próximas umas das outras e elas também ficam mais próximas do grafeno, como era de se esperar. No caso de menor altura (2,67Å) a água invade o volume de exclusão do grafeno, volume este da ordem de 2,5Å. As curvas da figura 4.5 foram deslocadas para cima a fim de se melhorar a visualização.

Ao entrar em contato com água, observamos que o grafeno adquire uma dopagem tipo

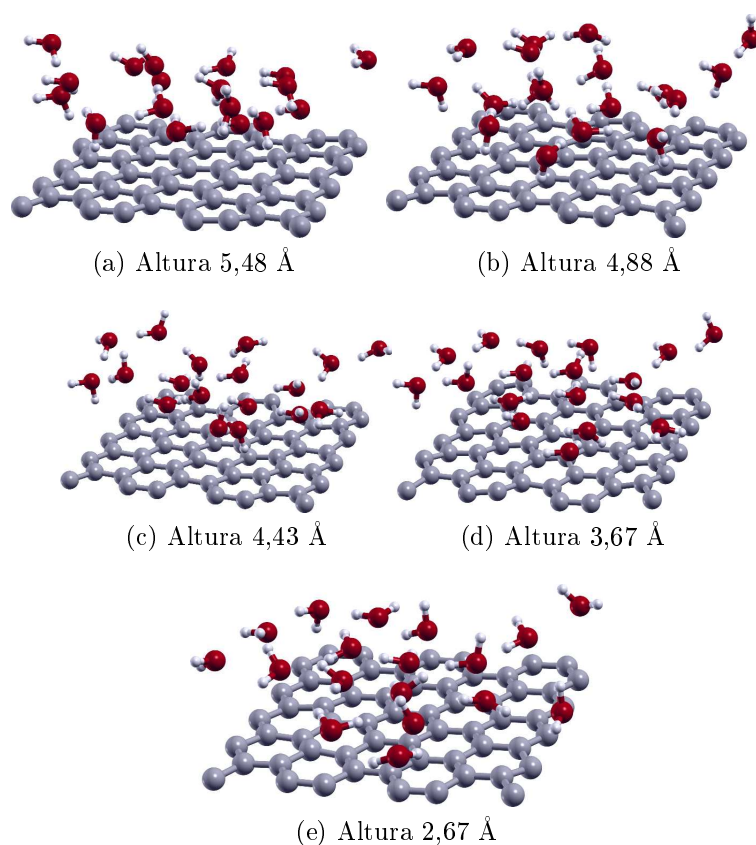


Figura 4.2: Quadros de dinâmica. Cada um apresenta altura da camada de água variável.

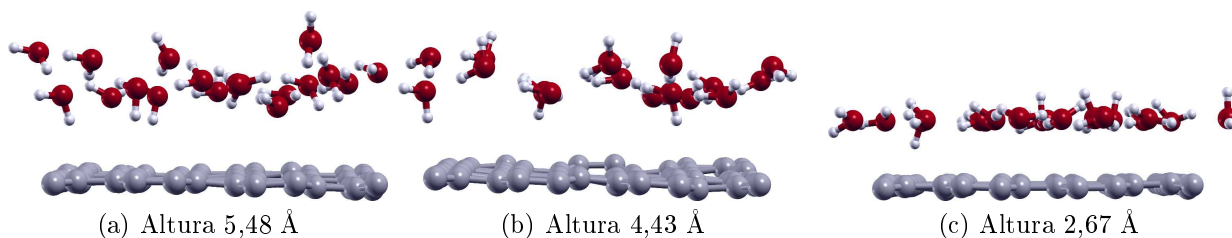


Figura 4.3: Visão lateral de algumas células com altura variável.

p. Na figura 4.6 vemos que a transferência de carga depende da altura da camada de água. Ao invadir o volume de exclusão do grafeno, a água absorveu muito mais carga. Para alturas maiores que 4,40 Å a transferência de carga é praticamente constante. Um ajuste pode ser realizado e a curva encontrada é do tipo $y = a \exp(-bx) + c$, com y a carga transferida e x a altura. Para cada uma das curvas, os valores de a , b e c estão na tabela 4.2. O ajuste apresenta um erro de 0,001 para todos os parâmetros. As transferências de carga correspondem a concentrações de $1,35 \times 10^{13} e/cm^2$ a $4,30 \times 10^{13} e/cm^2$.

Observando atentamente o ajuste obtido, vemos que para alturas maiores o parâmetro c é o único termo que resta. Aparentemente ele representa a carga transferida na presença de água sem pressão externa, o que mais uma vez corrobora na dopagem tipo p do grafeno em condições ambientes.

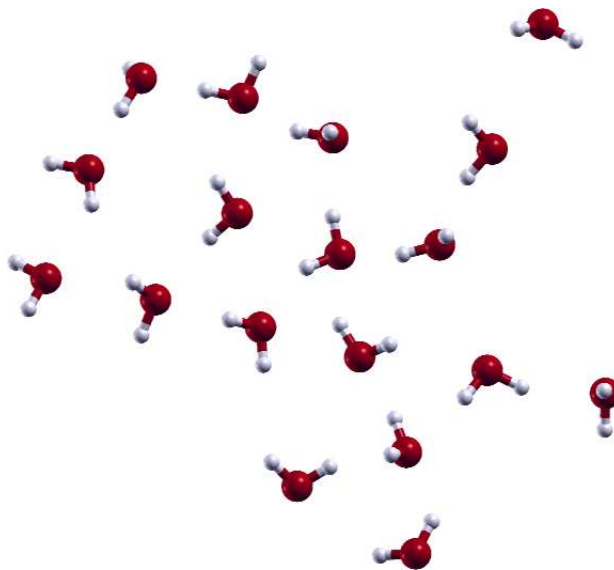


Figura 4.4: Única camada de água na vista superior. Grafeno removido para melhor visualização.

Parâmetros	a	b	c
Otimização	55,331	1,979	0,196
Média	30,797	1,522	0,172

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de ajuste da carga transferida.

As duas curvas da figura 4.6 representam duas estimativas de carga transferida do grafeno para a água. A primeira é realizada com uma média de todas as configurações da dinâmica molecular. Na segunda escolhe-se uma configuração da dinâmica molecular e sua estrutura é otimizada. No segundo método pecamos por escolher apenas uma configuração que pode não ser representativa, daí a discrepância entre as duas curvas. Apesar desse problema o resultado final permaneceu consistente com resultados coletados na literatura.

Em um trabalho recente, Z. X. Shen e colaboradores[3] estudaram a dopagem de grafeno por moléculas de água e O_2 através de medidas Raman. Eles fizeram um processo de *annealing* em vácuo e, em seguida, expuseram a amostra a condições ambientes. O *annealing* expulsa moléculas adsorvidas na amostra, facilitando a subsequente adsorção de H_2O e O_2 presentes no ar (a superfície do grafeno fica exposta a essas moléculas). Assim, eles mediram dopagens por buracos da ordem de $1,50 \times 10^{13} e/cm^2$. Note que esse resultado é consistente com o que obtivemos para a camada de água a altura maior (que corresponde à ausência de restrição, isto é, água a pressão externa nula). Também fizemos uma nova simulação, desta vez substituindo uma molécula de H_2O por uma de O_2 . Usamos também a célula de tamanho maior. Obtivemos uma dopagem tipo p de $1,11 \times 10^{13} e/cm^2$, da mesma ordem do resultado experimental.

Devido à variação de portadores com a altura da camada de água pode-se imaginar a criação de um sensor de pressão baseado no grafeno. Medindo-se a variação dos portadores

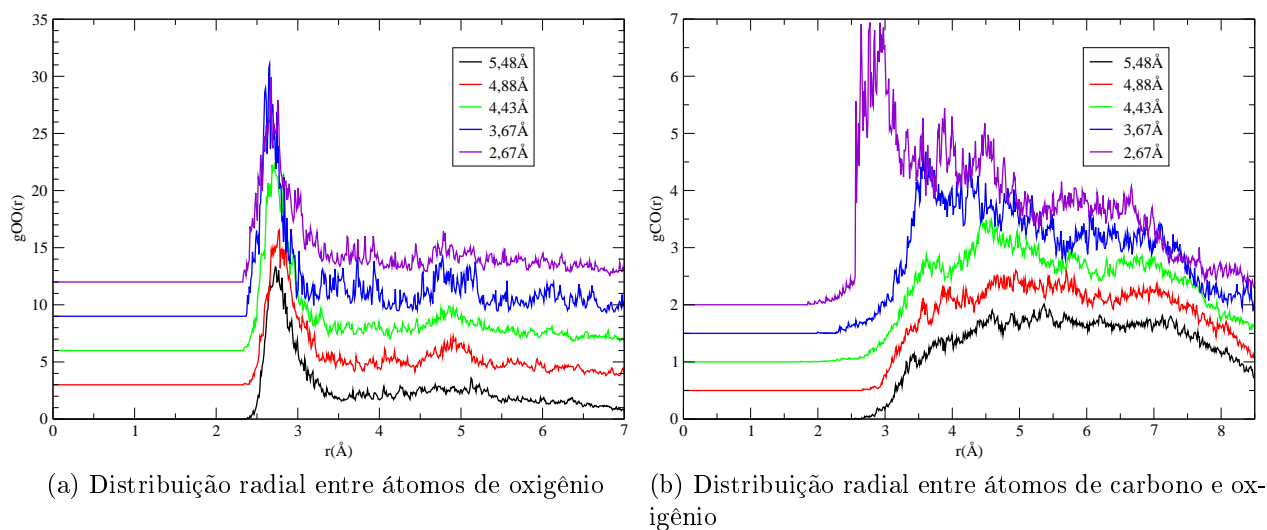


Figura 4.5: Funções de distribuição da água pressionada sobre o grafeno.

e sabendo de antemão a relação entre pressão e transferência de carga, um dispositivo pode ser criado para relacionar a variação de carga com a pressão exercida.

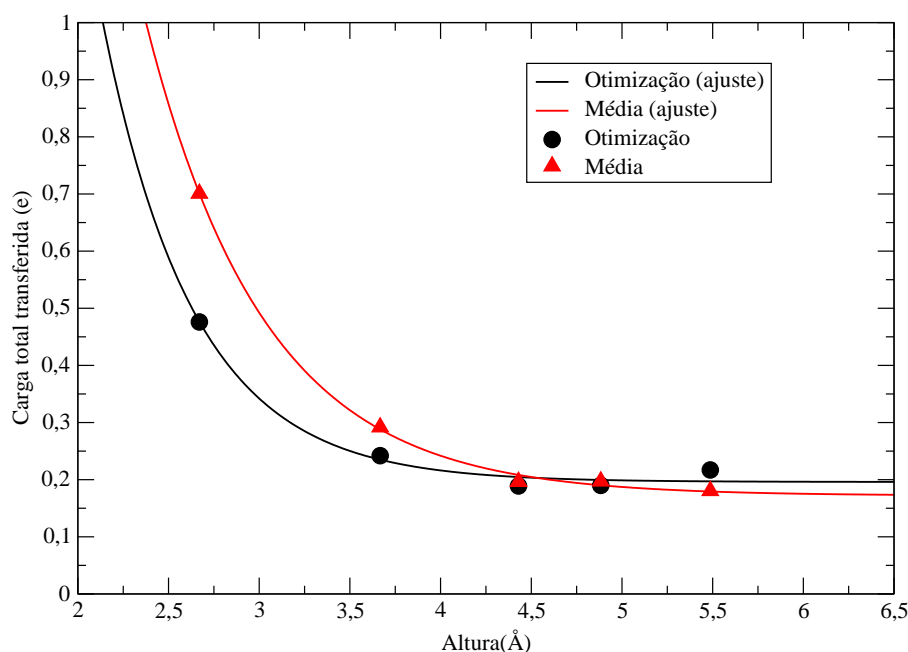


Figura 4.6: Carga transferida em função da altura da camada de água.

Além da transferência de carga, calculamos algumas dispersões eletrônicas a fim de se confirmar as mudanças nas propriedades eletrônicas do grafeno. Na figura 4.7 vemos que a energia de Fermi é deslocada verticalmente para baixo no ponto K, indicando que os portadores são buracos e o grafeno é dopado como tipo p. O deslocamento é da ordem de 250meV.

Passamos agora ao estudo da interação de bicamadas de grafeno com grupos hidroxila. A idéia é que, sob pressão e na presença da bicamada, grupos -OH presentes na água

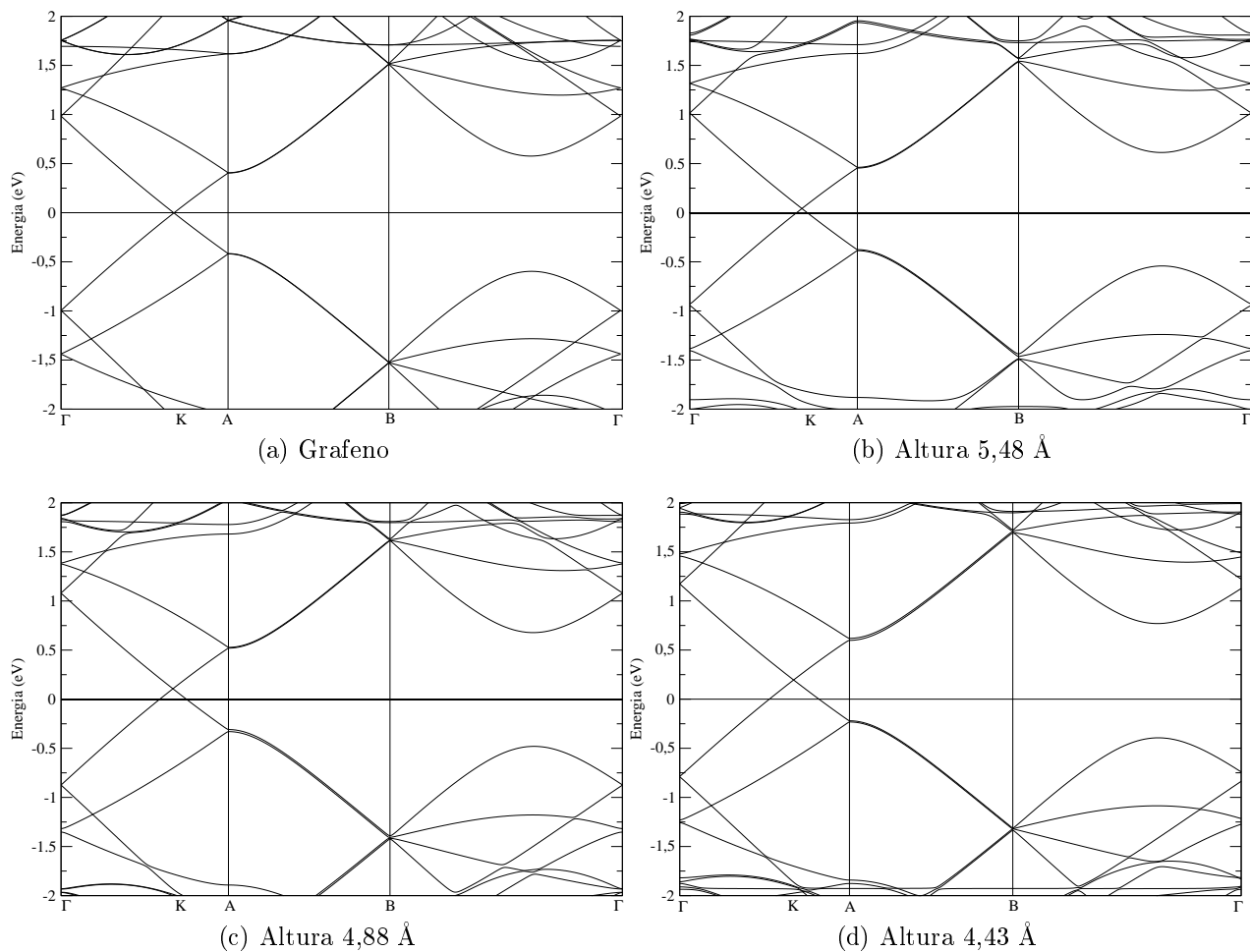


Figura 4.7: Dispersão do grafeno monocamada e na presença de água sob pressão. O grafeno é dopado como tipo p.

possam estabilizar novas hibridizações no grafeno.

4.2 Interação de grupos hidroxila com bicamadas de grafeno sob pressão

Na maioria das vezes, a síntese de nanoestruturas é bastante complexa pois se faz em diversos passos como o tratamento de substratos, deposição de materiais, tratamentos térmicos e químicos e também a finalização com purificações a fim de separar os resíduos dos nanomateriais. Mesmo assim, é sempre muito provável que todo o processo tenha baixo percentual de eficiência e grande parte das amostras tenham uma quantidade razoável de defeitos. No caso do grafeno produzido por esfoliação, grande parte dos defeitos é eliminado, pois ele é bastante estável à temperatura ambiente e oferece grande resistência a deformações ao longo do plano.

Discutimos agora a formação do diamondol, estrutura proposta para explicar os experimentos de multicamadas de grafeno sob pressão, conforme explicado na revisão bibliográfica. De acordo com o experimento de Microscopia de Força Atômica, é possível que as camadas de grafeno não estejam completamente ligadas. Isso pode acontecer por alguns motivos, como por exemplo:

- Todo o processo é reversível. Após a retirada da sonda AFM o grafeno bicamada volta ao normal.
- Também não se sabe a eficiência do processo de cobertura, isto é, qual a porcentagem da superfície ocupada pelas hidroxilas.

Uma situação análoga ocorre na hidrogenação do grafeno. Cálculos de primeiros princípios indicam que átomos de hidrogênio podem se ligar aos átomos de carbono seguindo um processo cooperativo[4]: a ligação de um átomo de hidrogênio facilita a ligação de um segundo no átomo de carbono vizinho, porém no lado oposto da folha de grafeno. Esse efeito cooperativo pode produzir linhas de defeitos no grafeno, ao passo que a hidrogenação completa leva a um novo material denominado grafano[5, 6], cujo *gap* de energia é estimado em 3,5 eV.

Neste trabalho, estamos interessados em investigar um processo semelhante na interação de hidroxilas com bicamadas de grafeno sob pressão. Através de cálculos de primeiros princípios e guiados pelos resultados experimentais acerca do comportamento da injeção de carga em camadas de grafeno sob pressão, estudaremos a possibilidade de formação de linhas de defeito nas estruturas de grafeno em presença de grupos hidroxila. Investigaremos também as conseqüências nas propriedades eletrônicas da possível existência de tais defeitos.

4.2.1 Modelo computacional

Para simular o comportamento de defeitos no diamondol estabelecemos um modelo bem simples. A superfície do diamondol previamente otimizada tinha algumas de suas hidroxilas removidas. Com a criação sucessiva desse tipo de defeito, é de se esperar que o grafeno bicamada tente recuperar sua forma original.

Vamos assumir como referência a estrutura do diamondol, para a qual atribuímos uma cobertura de hidroxilas de 100%. Realizamos, então, cálculos com cobertura variável de 87,5% a 25,0%. Todas as estruturas foram otimizadas até que o critério de força máxima fosse inferior a 0,05 eV/Å. Em todos os cálculos foram usadas bases DZP de alcance finito com polarização de spin e o funcional de exchange-correlação empregado foi o LDA.

As estruturas iniciais sempre foram a de uma superfície de diamondol tendo removidas algumas hidroxilas, e todos os cálculos são realizados com condições de contorno periódicas. As células unitárias possuem o total de 32 átomos de carbono e o restante de átomos de oxigênio e hidrogênio para completar a cobertura. Diversas estruturas foram calculadas porém serão apresentadas somente as estáveis. Muitas soltaram as hidroxilas e, se levarmos em conta esse fato, teremos estruturas repetidas.

Nas figuras 4.8 e 4.9, vemos as geometrias finais para cada concentração de hidroxilas. Todas as relaxações são realizadas sem restrição.

É interessante observar que acima de 37,0%¹ há uma tendência de as camadas ficarem unidas por um certo número de ligações covalentes mesmo na ausência de pressão externa. Para uma cobertura inferior de 25,0%, a camada inferior já recupera a geometria típica de ligações do tipo sp^2 , indicando a existência de ligações mais fracas com a camada de cima.

A ausência de grupos -OH em estruturas com coberturas altas e a presença desses grupos em geometria de coberturas baixas podem ser vistas como defeitos do diamondol ou da bicamada de grafeno, respectivamente. A imposição de periodicidade em tais estruturas deve levar ao aparecimento de bandas de energia localizadas nos defeitos, mas razoavelmente dispersivas. De fato, as figuras 4.10 mostram isso. Nelas, mostramos as estruturas de bandas para algumas coberturas.

As figuras 4.10a e 4.10b correspondem às coberturas de 87,5% e 75,0%. Na primeira, a ausência de uma hidroxila leva a um estado pouco dispersivo na região do *gap* do diamondol (mais precisamente, sobre o nível de Fermi). Na segunda, a ausência de uma linha inteira de hidroxilas leva a uma banda dispersiva localizada no nível de Fermi. Considerações análogas valem para os cálculos relativos às coberturas de 50,0% e 37,5%, mostradas nas figuras 4.10c e 4.10d.

As estruturas de bandas foram calculadas de acordo com a definição adotada na seção 2.2. Foram usados *grids* no espaço recíproco com 8×20 pontos k ao longo dos eixos de

¹Note que isso é apenas uma estimativa, pois a análise limita-se a um conjunto restrito de estruturas.

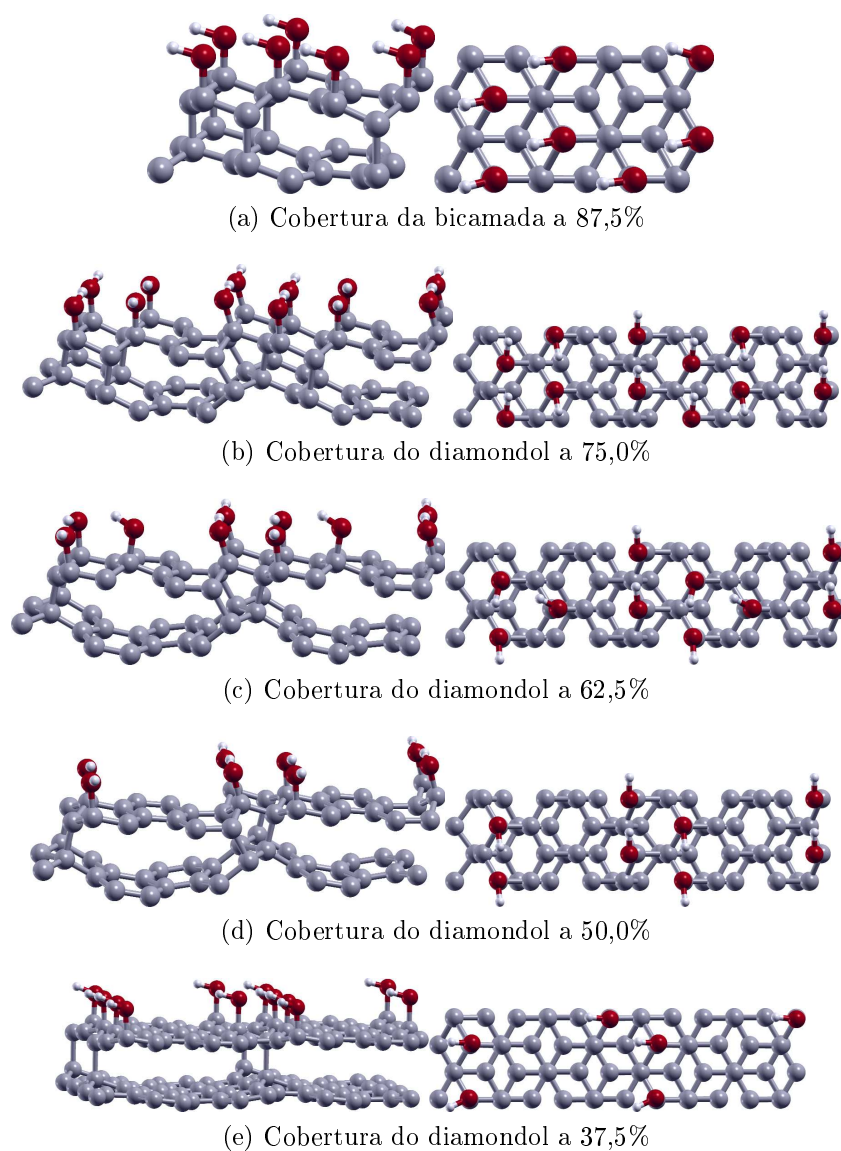


Figura 4.8: Coberturas da bicamada: vistas lateral e superior

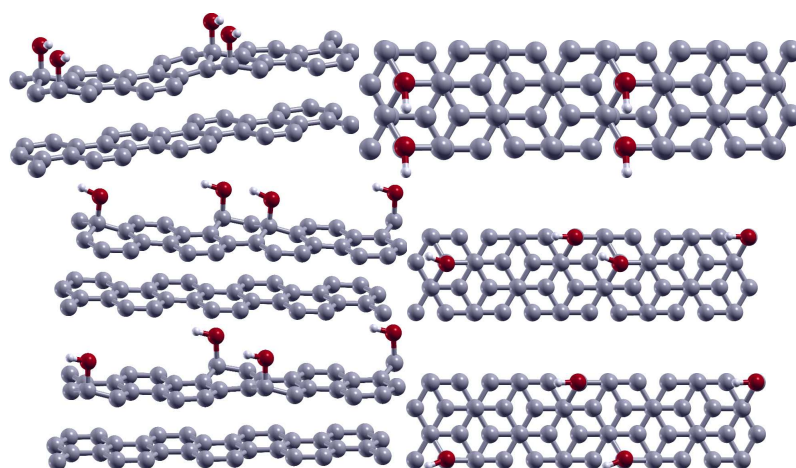


Figura 4.9: Cobertura do diamondol a 25,0%. Várias configurações são mostradas. Vistas lateral e superior

simetria do plano do diamondol. As estruturas de banda remetem às geometrias da seção anterior, respectivamente.

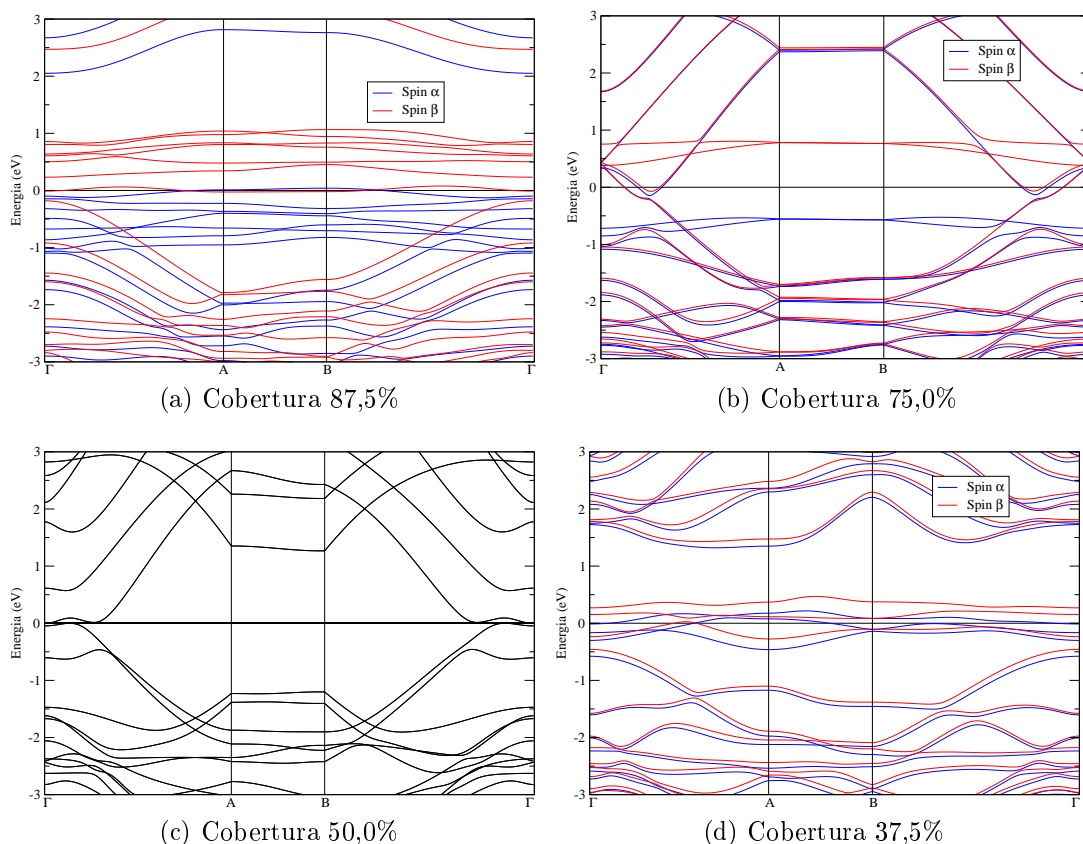


Figura 4.10: Estrutura de bandas de algumas coberturas de bicamada

4.2.2 Linhas de defeito

Entre as estruturas mostradas na seção anterior, a que possui cobertura de 50,0% é particularmente interessante. Ela representa uma linha dupla de hidroxilas na camada superior de grafeno. Pode ser que a fenomenologia observada na formação do grafano também ocorra aqui, isto é, pode existir um efeito cooperativo que torne linhas rehibridizadas com presença de grupos -OH mais favoráveis.

Para facilitar os cálculos, vamos investigar uma linha simples em vez de dupla. Mantivemos uma restrição no cálculo pela qual a distância vertical (d_z) dos átomos de oxigênio aos átomos de carbono da camada inferior não poderia ser maior que 3,8 Å, o que é observado no diamondol. A estrutura resultante é mostrada na figura 4.11a. Paralelamente, fizemos um cálculo análogo, porém trocando de posição um grupo hidroxila, isto é, interrompendo a sequência de linha. A geometria resultante é vista na figura 4.11b. Nossos cálculos indicam que a formação da estrutura de defeitos em linha requer uma pressão menor: 15,9 GPa em 4.11a e 22,3 GPa em 4.11b.

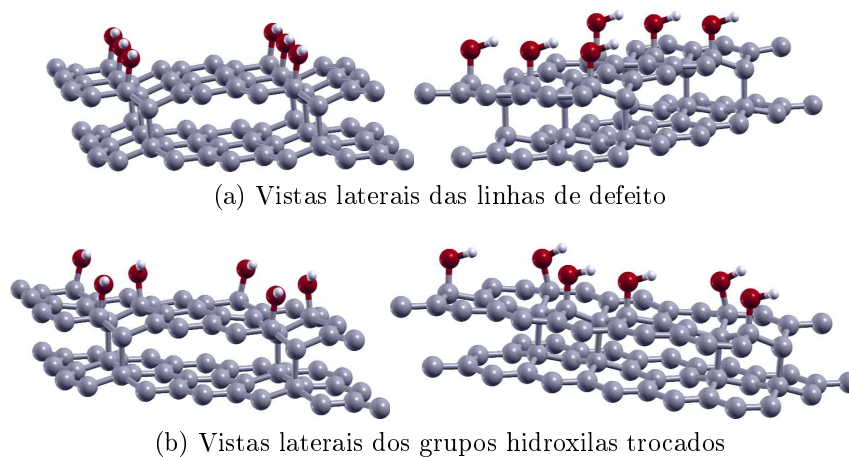


Figura 4.11: Linhas de defeito em bicamada sob pressão

4.2.3 De volta ao experimento

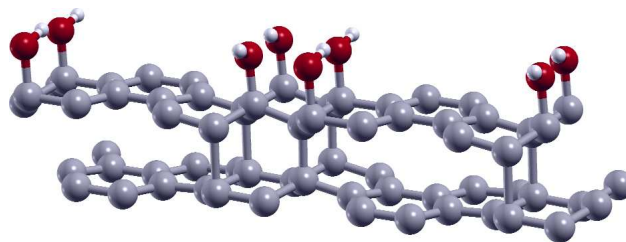
Voltamos ao experimento lembrando seus pontos principais:

- a injeção de carga é inibida para grafeno multicamadas ($n \geq 2$) sob pressão;
- o efeito só ocorre em presença de uma camada de água;
- o efeito é reversível.

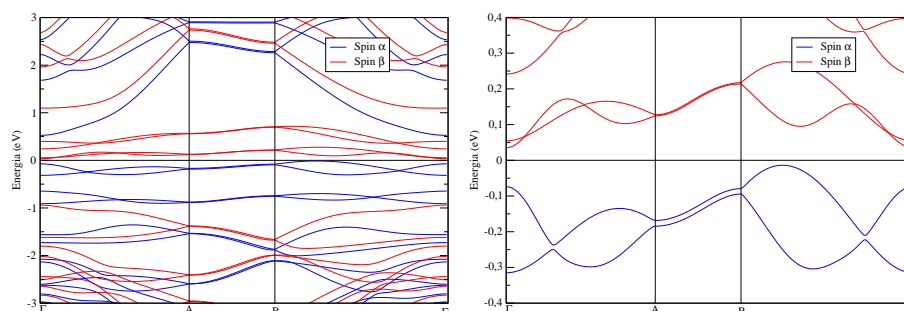
Nosso objetivo agora é mostrar que o estudo feito aqui pode levar a uma explicação para os dados experimentais na qual a hipótese do diamondol emerge como caso ideal. A idéia é explorar a possibilidade de linhas de defeito.

Para a formação do diamondol é necessário que haja pressão externa e devido a esse fato precisamos entender como a pressão altera a configuração e a estrutura de bandas de algumas coberturas. A pressão nos nossos cálculos é realizada no sistema através de um vínculo tal que as camadas de grafeno não podem subir nem descer mais do que as cotas estabelecidas.

Vamos estudar duas estruturas que apresentam linhas de ligações C-OH, além de uma outra na qual a sequência de uma das linhas é quebrada. Começamos com a estrutura que apresenta linhas duplas de ligação C-OH. A figura 4.8d mostrada na seção anterior ilustra a geometria à pressão nula, isto é, após uma relaxação feita sem restrições. Note que as camadas ficam ligadas, mas longe dos grupos -OH, elas tendem a se afastar. Realizando o cálculo com uma restrição que equivale a uma pressão de 25,0 GPa, a geometria resultante assume a forma mostrada na figura 4.12a. A tendência geral ainda é a mesma, a pressão apenas faz a distância entre as camadas ficar mais uniforme. Qual é o efeito na estrutura eletrônica?



(a) Cobertura de 50,0% e pressão 25,0 GPa

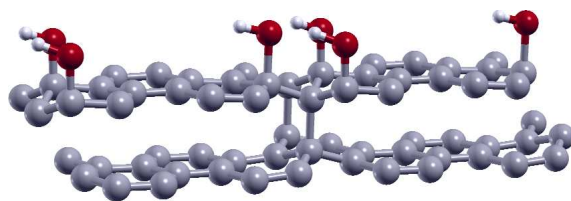


(b) Estrutura de bandas da cobertura de 50,0% (c) Ampliação da estrutura de bandas da cobertura de 50%

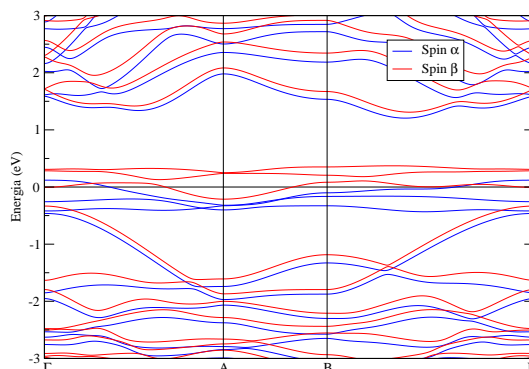
Figura 4.12: Efeito da pressão na estrutura da bicamada

Na ausência de pressão o *gap* de energia é nulo; com uma pressão de 25,0 GPa, no entanto, abre-se um pequeno *gap* da ordem de 49 meV, como evidenciado na ampliação mostrada na figura 4.12c. Assim, esse modelo é consistente com o experimento de injeção de carga, pois esta seria inibida com o aumento de pressão. No entanto, a deformação estrutural parece ser irreversível, ao contrário do indicado no experimento.

É interessante analisar um caso adicional, a saber, a estrutura formada quando a hidroxila de linha dupla é retirada, interrompendo a sequência responsável pelo efeito cooperativo. A figura 4.13a ilustra a geometria após uma relaxação com restrições que equivalem a uma pressão de 15,3 GPa. A estrutura de bandas correspondente é mais complexa na região em torno do nível de Fermi, apresentando bandas dispersivas que caracterizam o material como metálico, na figura 4.13. É como se a vacância de -OH na linha fosse um defeito que originasse estados na região do *gap* do material original (lembre-se da estrutura de bandas da figura 4.10d). A proximidade entre esses "defeitos" produz a dispersão das bandas. Note que esse último modelo é insuficiente para explicar os resultados experimentais e mostra que o efeito cooperativo das linhas é importante.



(a) Geometria relaxada com restrição

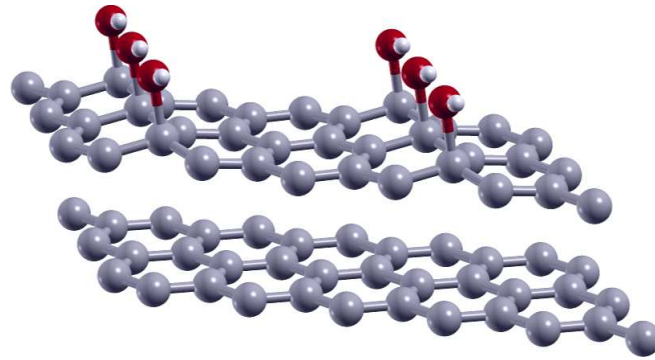


(b) Estrutura de bandas

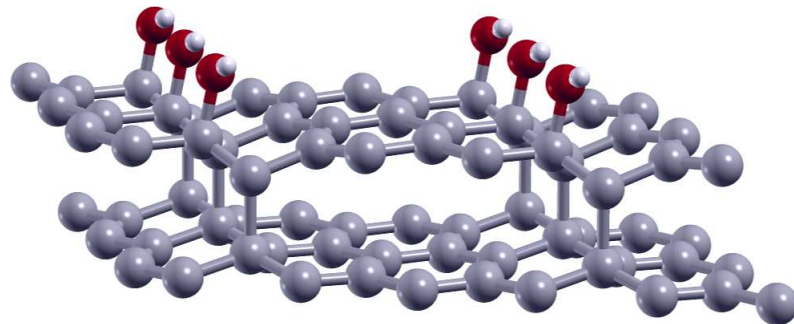
Figura 4.13: Cobertura a 37,5% e pressão 15,3 GPa

Passamos agora ao caso de uma linha C-OH simples. As estruturas otimizadas sem e com pressão (15,9 GPa) são mostradas na figura 4.14a. É interessante observar que a cobertura de -OH não é suficiente para manter as camadas unidas na ausência de pressão (a porcentagem de cobertura aqui é 33,3%). A distância entre as camadas volta a ser superior a 3,0 Å, evidenciando a existência da interação do tipo van der Waals. No entanto, com uma pressão comparável à feita no experimento, a estrutura passa a ser a mostrada na figura 4.14b: as linhas de -OH unem as camadas na região imediatamente abaixo delas. Ora, na ausência de pressão, a estrutura de bandas é a de uma bicamada de grafeno, com bandas tocando no nível de Fermi. Tal sistema aceitaria carga em um experimento de injeção de carga. Porém, o aumento de pressão leva a uma mudança estrutural que altera as propriedades eletrônicas da forma mostrada na figura 4.15. Veja que agora o sistema tem um *gap* de energia de 0,24 eV. Na mesma figura vemos a evolução da estrutura de bandas com diferentes parâmetros: base DZ, incluindo polarização de spin e incluindo orbitais de polarização. O resultado indica que sob pressão de 15,9 GPa a rehibridização na região das linhas é capaz de inibir a injeção de carga no sistema, e todo o processo é reversível, isto é, anulando-se a pressão, o sistema volta ao ponto de partida.

Passamos agora a um outro estudo que trata das propriedades que o diamondol teria se fosse dobrado na forma de um nanotubo.



(a) Otimização sem vínculo



(b) Otimização com vínculo

Figura 4.14: Efeito da pressão estrutura com linha de defeito simples

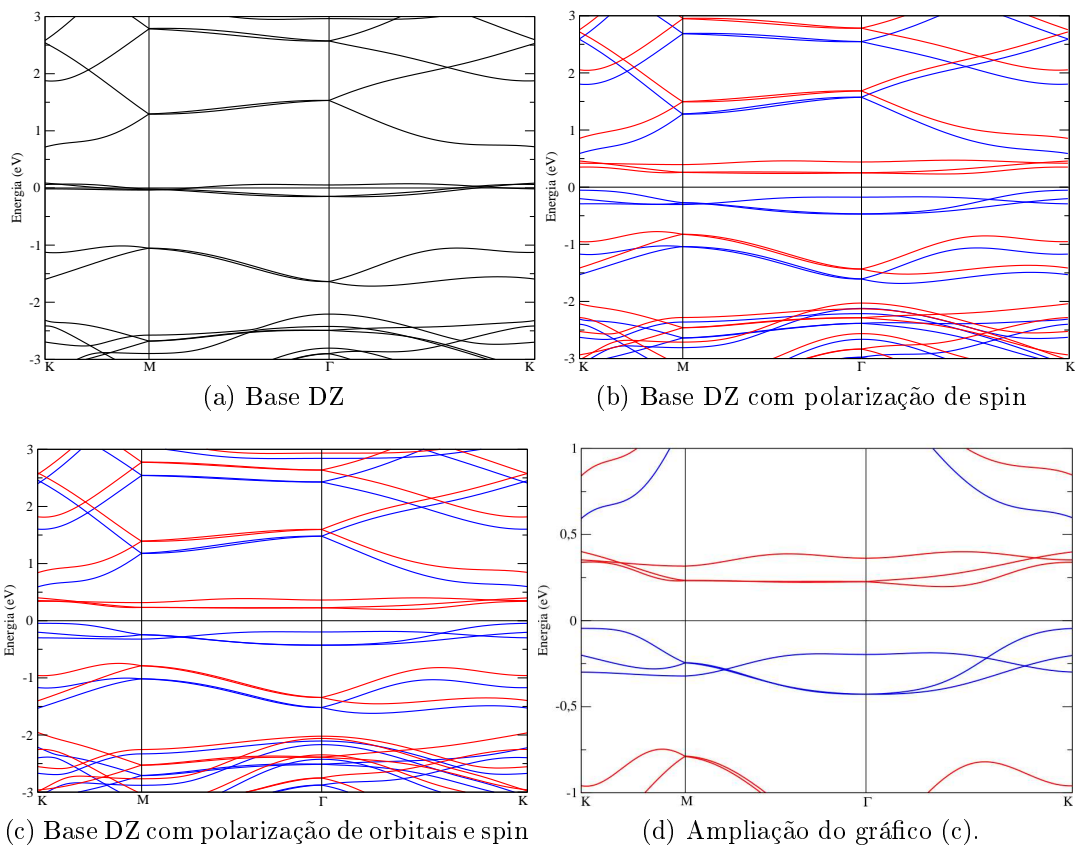


Figura 4.15: Estrutura de bandas no cálculo de pressão de uma linha de -OH. Nesse caso específico usamos uma célula unitária da mesma simetria da célula unitária do grafeno. A primeira zona de Brillouin é um hexágono, e o ponto K é um dos vértices.

4.3 Nanotubo diamondol

Assim como o nanotubo de carbono é construído a partir da folha enrolada e cortada do grafeno, podemos pensar que qualquer material feito de camadas possa ser enrolado e um tubo ser feito. Muitos outros tipos de nanotubos de diferentes materiais, como o TiO_2 [7], também existem. Nossa proposta é dobrar a folha de diamondol de forma a criar um nanotubo e, a partir daí, obter algumas de suas propriedades.

4.3.1 Modelo computacional e propriedades do nanotubo diamondol

Se fizermos o enrolamento do diamondol ocorrerá o "dobramento" (*zone folding*, em inglês) de sua estrutura de bandas. Porém, o diamondol é sempre semicondutor e, portanto, o tubo será sempre semicondutor independentemente da quiralidade. Mais ainda, esperamos que apresente características parecidas com respeito a polarização de spin assim como a superfície diamondol. Os cálculos desta seção foram realizados com bases DZ e DZP, ambas com polarização de spin. O funcional de Exchange-correlação usado foi o LDA e o limite de forças 0,05 eV/Å. A estrutura de bandas e estados próximos ao nível de Fermi foram estudados.

Para estudo de caso efetuamos cálculos de um nanotubo *armchair*, como se pode ver na figura 4.16. Ele é composto por duas camadas de carbono com um total de 144 átomos de carbono e 36 hidroxilas. O número de átomos internos e externos é igual e os nanotubos equivalentes seriam dois *armchair* (18,18) concêntricos e raios diferentes. Como esse nanotubo é bem grande temos que seu diâmetro interno mede 2,26 nm e seu diâmetro externo 3,04 nm. As ligações entre carbonos no tubo interno são 1,43 Å e 1,46 Å na média e no tubo externo são 1,70 Å e 1,55 Å. Entre os tubos a ligação é um pouco menor que no diamondol e vale 1,60 Å. Entre o carbono e o oxigênio o tamanho da ligação é 1,40 Å na média.

Conforme dito anteriormente e mostrado aqui, o nanotubo diamondol é um semicondutor com bandas de polarizações de spin diferentes. A estrutura de bandas foi determinada e está representada na figura 4.17. O *gap* é indireto e de aproximadamente 0,28 eV. Como esse valor é menor que aquele do diamondol, concluímos que efeitos de curvatura são relevantes, uma análise baseada apenas no dobramento da estrutura de bandas do diamondol seria insuficiente. Além disso, nota-se que os estados desocupados próximos ao nível de Fermi são caracterizados por uma das componentes de spin, enquanto a outra define os últimos estados ocupados. Como somente um tubo foi analisado devido ao número de átomos crescer rapidamente com o raio do tubo, nada impede de pensarmos o que pode acontecer com o aumento do raio. Para raios muito grandes o tubo tende a ser um superfície muito grande. Quando o raio tende ao infinito recuperamos o plano infinito e então

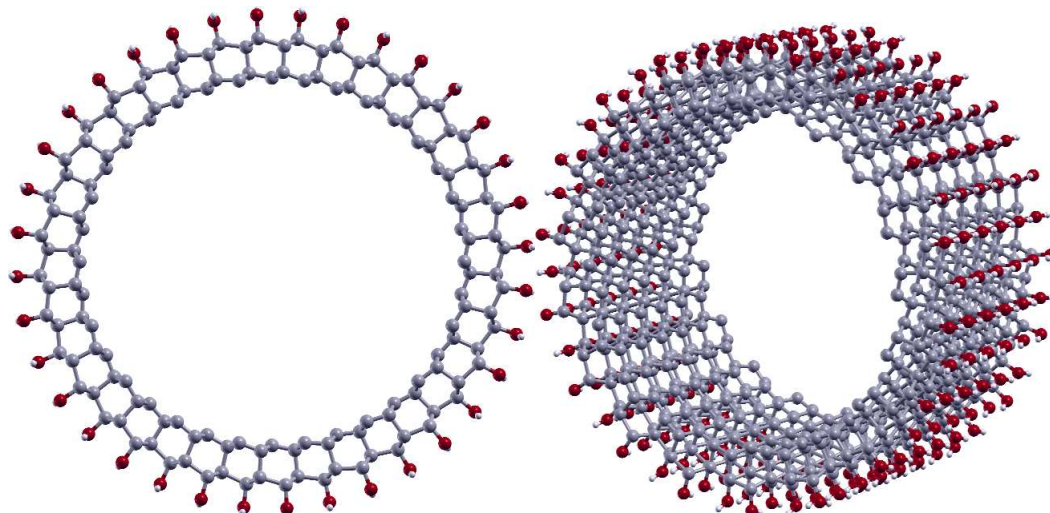
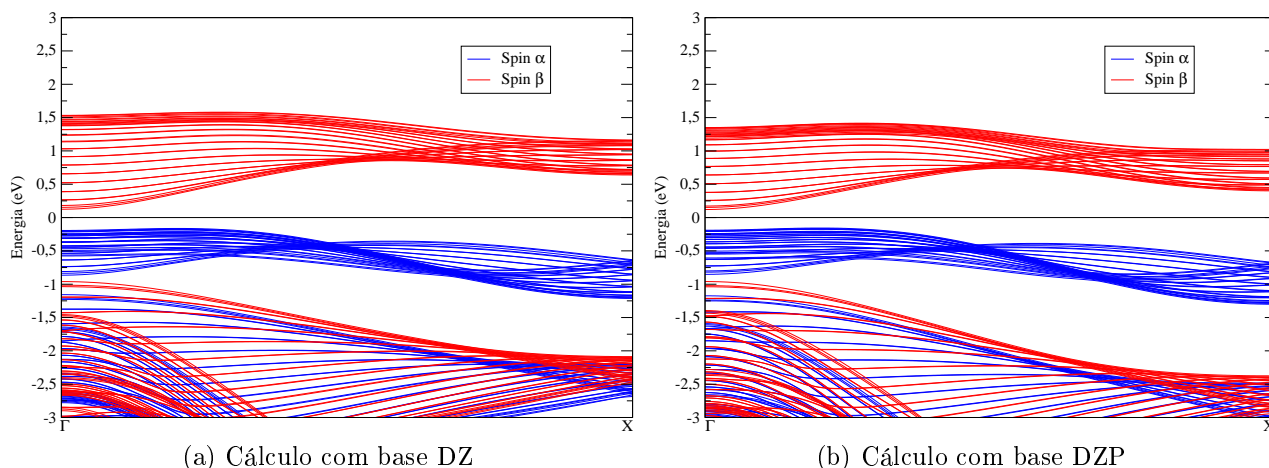


Figura 4.16: Nanotubo diamondol: vistas frontal e em perspectiva.



(a) Cálculo com base DZ

(b) Cálculo com base DZP

Figura 4.17: Estrutura de banda do nanotubo diamondol

o *gap* tende ao do diamondol, que é 0,5 eV.

Numa faixa de aproximadamente 0,19eV acima e abaixo da energia Fermi calculamos a densidade de estados locais (LDOS). Ela está representada para cada componente de spin, sendo que o azul é a componente α e o vermelho a componente β , como vista na figura 4.18. Os valores de superfície do spin α são da ordem de 8 vezes maiores que o spin β . A ausência de simetria deve-se à relaxação estrutural, que acabou levando a um nanotubo ligeiramente oval.

4.3.2 Modulação das propriedades eletrônicas

A aplicação de tensões de gate e campos elétricos é bastante rotineira em experimentos de transporte e na utilização de dispositivos. Tendo em mente essa idéia, efetuamos cálculos com um campo elétrico transversal ao tubo. Na figura vemos as estruturas de bandas do tubo sem o campo e com campos aplicados de 0,05 V/Å e 0,10 V/Å.

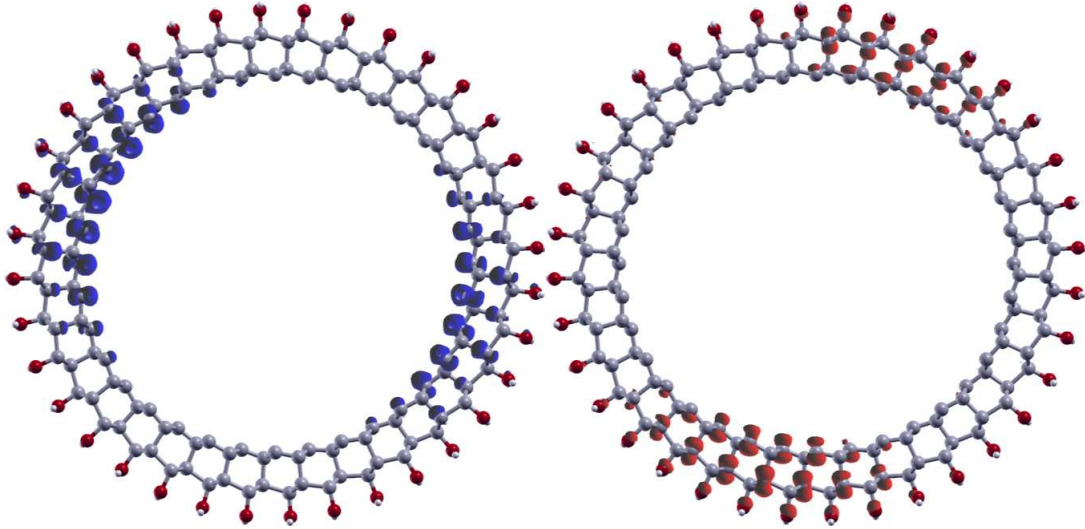


Figura 4.18: Densidade de estados locais para o nanotubo diamondol. Spin α em azul e spin β em vermelho.

Devido ao diâmetro do tubo ser grande, um pequeno campo pode gerar uma mudança bastante interessante. A física por trás das mudanças é aquela do efeito Stark. Tratando-se o efeito do campo elétrico como perturbação, mostra-se que as funções de onda resultantes tem densidades de carga deslocadas na direção do campo e na direção oposta em relação às funções não perturbadas. A energia do elétrons depende então do estado que ele passa a ocupar. Isso ocorre nas faixas de valência e condução, e a tendência é, então, o fechamento do *gap*, tal como ocorre em outros tipos de nanotubo, como os de nitreto de boro[8]. Para o campo de $0,05 \text{ V/\AA}$, vemos que o tubo se torna condutor somente para um spin. Com a aplicação de campos mais fortes as duas componentes de spin se misturam, pois o efeito é mais acentuado.

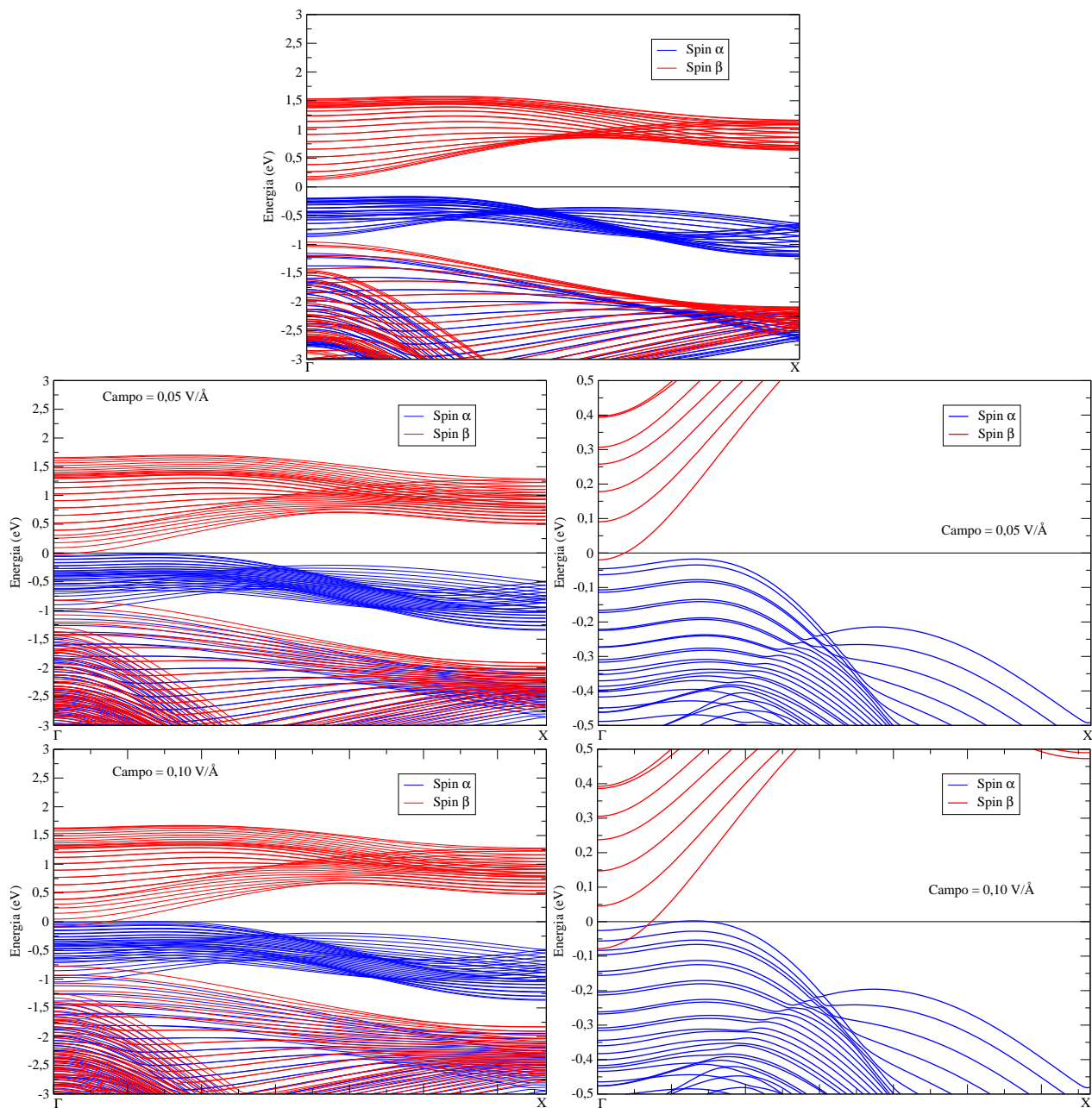


Figura 4.19: Aplicação de campo elétrico transversal no nanotubo diamondol. Foram feitas cálculos com bases DZ e DZP, consistentes entre si. Nas figuras mostramos os resultados de base DZ.

Referências Bibliográficas

- [1] Hansen, J., McDonald, I. R., *Theory of simple fluids*, Academic Press, 2006
- [2] M. Sprik, J. Hutter, M. Parrinello. *J. Chem. Phys.* **105**, 1142 (1996)
- [3] Ni, Z. H., Wang, H. M., Luo, Z. Q., Wang, Y. Y., Yu, T., Wub, Y. H., and Shen, Z. X., *J. Raman Spectrosc.* **41**, 479–483 (2010)
- [4] Stojkovic, D., Zhang, P., Lammert, P. E., and Crespi, V., *Phys. Rev. B* **68**, 195406 (2003)
- [5] Sofo, J. O., Chaudhari, A. S., and Barber, G. D., *Phys. Rev. B* **75**(15), 153401 (2007)
- [6] Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I. , Geim, A. K., Novoselov, K. S., *Science* 323, 610 (2009)
- [7] Chen, X., Schriver, M., Suen, T., Mao, S. S., *Thin Solid Films* **515**, 8511–8514 (2007)
- [8] Khoo, K. H., Mazzoni, M. S. C., and Loieue, S., *Phys. Rev. B* **69**, 201401 (2004)

Capítulo 5

Conclusão

O estudo de dinâmica molecular nos forneceu bons resultados com respeito às propriedades estruturais e eletrônicas da água e do grafeno. Para o sistema grafeno monocamada-água sob pressão vimos que a água tende a ter suas moléculas rearranjadas com o aumento de pressão e em uma pressão limite ela tende a se organizar em forma de uma única camada. Devido a essas modificações estruturais, a transferência de carga aumenta rapidamente à medida que as moléculas de água penetram no volume de exclusão do grafeno. Essa transferência de carga se dá do grafeno para água, o que significa dopar o grafeno como tipo p. Os resultados para densidade de carga foram consistentes com resultados experimentais. A partir da relação transferência de carga-pressão pudemos sugerir a construção de um sensor de pressão baseado no sistema água-grafeno. Aumentar o número de moléculas e inserir outros tipos, como os gases monóxido de carbono e nitrogênio, são bastante plausíveis de se realizar.

Em relação à interação de grupos -OH com a bicamada de grafeno, estimamos que a rehibridização pode ser reversível se a cobertura for inferior a 37% do número ideal de hidroxilas no diamondol. Dentre as diversas estruturas com defeitos e coberturas variáveis, mostramos que aquelas que apresentavam linhas de ligações C-OH podiam ser as mais favoráveis. Vimos que, sob pressão, elas induziam uma transição metal-semicondutor. Os resultados experimentais de injeção de carga podiam, assim, ser justificados através de uma estrutura reversível.

Nossa proposta para o nanotubo diamondol mostra que tal material seria semicondutor com dispersão dependente do spin. Foi possível modular as propriedades eletrônicas de tal tubo de forma mover estados para o nível de Fermi e o tornar um material metálico. Mais tubos são necessários para se estabelecer a relação diâmetro-tamanho do gap.

Enfim, o trabalho realizado abre interessantes perspectivas, como um estudo mais sistemático da adsorção de moléculas sobre o grafeno e a investigação das propriedades das nanofitas de grafeno bicamada que existe entre as linhas de defeito estudadas.